

ARMANDO NOVELLI Y LUIS DE PRADO

Q u í m i c a
O r g á n i c a



BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS

EDITOR: EL ATENEO - BUENOS AIRES

QUIMICA ORGANICA

PROXIMOS A APARECER

De los mismos autores:

DR. ARMANDO NOVELLI

TRATADO DE QUÍMICA ORGÁNICA
(2 volúmenes de 700 páginas aproximadamente)

Obra destinada a la enseñanza universitaria.

DR. LUIS DE PRADO

TECNOLOGÍA FARMACÉUTICA
(2 volúmenes de 800 páginas)

Obra destinada a la enseñanza universitaria.

*Es propiedad. Se ha
hecho el depósito de ley.*

266.45
872.50
\$ 5.25
que. caro
donantes
quinilinas

QUIMICA ORGANICA

Dr. ARMANDO NOVELLI

Profesor Titular
de Química Orgánica en las
Universidades de Buenos Aires
y La Plata

Dr. LUIS DE PRADO

Profesor Adjunto en la Universidad
de Buenos Aires
Profesor de Química del Colegio
Nacional Manuel Belgrano

50/9

Adaptada a los Nuevos Programas de Enseñanza Secundaria,
Normal y Especial, y a los de Ingreso a las Facultades

142 x 213

(6)

LIBRERIA Y EDITORIAL

"EL ATENEIO"

FLORIDA 340 - CORDOBA 2099

BUENOS AIRES

1939

**BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS**

**BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS**

INDICE GENERAL

		Pág.
X	CAPÍTULO I. — Conceptos iniciales acerca de la química del carbono. — Breve reseña histórica. Etc.	1
X	CAPÍTULO II. — Caracteres de las especies químicas. — Caracteres organolépticos. Etc.	11 ✓
X	CAPÍTULO III. — Análisis inmediato. — Presión. Sublimación. Etc.	29 ✓
X	CAPÍTULO IV. — Fórmula empírica o bruta. — Determinación del peso molecular de una especie química. Etc.	65 ✓
X	CAPÍTULO V. — Funciones químicas. — Grupos funcionales. Etc.	77 ✓
X	CAPÍTULO VI. — Hidrocarburos. — Nomenclatura. Series. Etc.	109 ✓
X	CAPÍTULO VII. — Destilación de la hulla. — Productos obtenidos en la destilación seca de la hulla. Etc.	135 ✓
X	CAPÍTULO VIII. — Petróleo. — Historia. Definición. Composición. Poder calorífico. Etc.	141 ✓
X	CAPÍTULO IX. — Función alcohol. — Nomenclatura de los alcoholes. Etc.	165 ✓
X	CAPÍTULO X. — Fermentación. — Concepto. Evolución del concepto. Etc.	191 ✓
X	CAPÍTULO XI. — Funciones aldehído y cetona. — Fórmula general. Nomenclatura. Etc.	223 ✓
X	CAPÍTULO XII. — Hidratos de carbono (Glúcidos). — Definición. Constitución y clasificación. Etc.	245 ✓
X	CAPÍTULO XIII. — Ácidos. — Nomenclatura. Métodos generales de preparación. Etc.	271 ✓
X	CAPÍTULO XIV. — Destilación de la madera. — Destilación de la madera. Carboneras. Industrialización. Etc.	299 ✓
X	CAPÍTULO XV. — Anhídridos de ácidos. — Nomenclatura. Preparación. Etc.	309 ✓

	Pág.
CAPÍTULO XVI. — Funciones nitrogenadas. — Aminas. Nomenclatura. Preparación. Propiedades. Etc.	339
CAPÍTULO XVII. — Compuestos órgano-minerales. — Derivados del arsénico. Arsinas. Etc.	359
CAPÍTULO XVIII. — Compuestos de la serie cíclica. — Compuesto homocíclicos. Etc.	367
CAPÍTULO XIX. — Proteínas. — Nociones generales sobre las proteínas. Estado natural. Etc.	413
CAPÍTULO XX. — Alcaloides y glucósidos. — Alcaloides. Definición. Historia. Etc.	425
CAPÍTULO XXI. — Ciclo bioquímico de los elementos. — Principios inmediatos que constituyen el cuerpo humano. Etc.	435
Indice alfabético.	451

BIBLIOTECA NACIONAL
DE MAESTROS

CAPITULO I

CONCEPTOS INICIALES ACERCA DE LA QUÍMICA DEL CARBONO

Breve reseña histórica. — Fuerza vital. — Química orgánica o química de los compuestos del carbono. — Propiedades características de las combinaciones orgánicas. — Elementos biogénicos. — Formación natural de las sustancias orgánicas y minerales.

Breve reseña histórica. — La química del carbono y de sus compuestos ha recibido el nombre de «química orgánica». Para comprender porque se ha designado así a esta parte de la química, conviene que demos un breve resumen histórico de su desarrollo.

Los pueblos primitivos conocían, además de los minerales, el vino, el vinagre, las grasas, las ceras, el azúcar, etc.; productos obtenidos directa o indirectamente de seres vivientes, (animales y vegetales).

Hasta el siglo XVIII, los alquimistas y sus sucesores se dedicaron casi exclusivamente al estudio de los compuestos obtenidos del reino mineral.

La primera clasificación de las sustancias de acuerdo a su origen, fué dada por Nicolás Lemery en un libro famoso: «Cours de Chimie», publicado en 1675. Según su origen, las clasificaba en tres grandes grupos:

1) Sustancias minerales, tales como el hierro, el azufre, los minerales, las piedras, etc.

2) Substancias vegetales, entre las que colocaba las resinas, el azúcar, las gomas, los jugos, etc.

3) Substancias animales, tales como grasas, algunos ácidos, etc.

Esta clasificación se basaba exclusivamente en el origen, y entre las diferentes substancias no se establecían ni semejanzas ni diferencias.

El estudio de los minerales había hecho progresar los conocimientos de la química respectiva, que recibió el nombre de química mineral, o *química inorgánica*, por el hecho de que los cuerpos estudiados provenían del reino mineral o inorgánico, (no orgánico). En cambio, la química de los compuestos obtenidos de los ~~minerales~~ ^{minerales} y vegetales, se hallaba limitada a las investigaciones efectuadas sobre los productos de asimilación y desasimilación de los mismos.

Hacia la mitad del siglo XVIII, Lavoisier demostró, que a pesar del gran número de substancias que se conocían, extraídas de los vegetales, (muchas de ellas separadas por Schelle), casi todas estaban constituidas por carbono, hidrógeno y oxígeno; y los productos animales, además de estos tres elementos, contenían frecuentemente nitrógeno, y a veces fósforo y azufre.

Al mismo tiempo Lavoisier demostraba que la composición de las substancias minerales es en general más simple que la de las substancias vegetales y animales; **aunque reconocía que las leyes generales de las combinaciones químicas son igualmente aplicables a los tres grupos de substancias.** Así, por ejemplo, en un experimento clásico demostró que la cantidad de alcohol producido en la fermentación del azúcar, depende de la cantidad de azúcar descompuesto, de la misma manera que la cantidad de óxido de mercurio formada cuando se calienta mercurio al aire, depende de la cantidad de mercurio usada.

Berzelius, (1779-1848), un genial químico sueco, modificó mejorando, los métodos de análisis de los compuestos orgánicos utilizados por Lavoisier, confirmando lo hallado por éste; y demostró, estudiando los productos de descomposición, que las substancias provenientes del reino orgánico, (vegetal y animal), siguen las leyes fundamentales de las combinaciones química: *la ley de las proporciones definidas, y la ley de las proporciones múltiples.*

La semejanza en la composición de las sustancias de origen vegetal y animal, así como el hecho de que son *combustibles*, a diferencia de la mayoría de los minerales, llevó a dividir, en los primeros años del siglo XIX, a los diversos compuestos en *orgánicos* e *inorgánicos*, y por consiguiente, la química que los estudiaba en *orgánica* e *inorgánica*, respectivamente. A pesar de esta división, la diferencia no era muy señalada, «era más sentida que definida» (Gmelin, 1817).

Fuerza vital. — Poco después, Berzelius y Gmelin, independientemente, contribuyeron a acentuar esta división al afirmar que en tanto los compuestos inorgánicos pueden sintetizarse en el laboratorio, a partir de los elementos, no es posible preparar artificialmente los compuestos orgánicos, los cuales sólo puede formar la naturaleza.

Ello trajo como consecuencia la idea de que las sustancias animales y vegetales **se originan en los seres vivos bajo la influencia de una fuerza vital, que su formación depende de leyes totalmente diferentes de las que rigen la formación de sustancias minerales, y de que era imposible obtenerlas artificialmente.**

Esta idea de una fuerza vital, constituyó durante muchos años una barrera que separó netamente los compuestos inorgánicos de los orgánicos, y paralizaba los esfuerzos de los químicos en el estudio de estos últimos.

Sin embargo, algunos hechos hablaban contra ella, pero no se tomaban en cuenta. Ya en 1776, Schelle, oxidando azúcar, obtuvo una sustancia que se había extraído de los vegetales: el *ácido oxálico*; y Dobereiner, en 1822, preparó otro ácido, el fórmico, que se obtenía de las hormigas, a partir del ácido tartárico. Contra esto se argumentaba que no constituían verdaderos ejemplos de síntesis de compuestos orgánicos, por cuanto se partía de cuerpos que encerraban o contenían la «fuerza vital», que era la que provocaba estas transformaciones.

La primera demostración incontrovertible de la síntesis de un compuesto orgánico a partir de sustancias inorgánicas, fué dada por Wöhler, en 1824 al obtener por hidratación del cianógeno CN,

ácido oxálico, y principalmente en 1828 fecha que señala la iniciación de los estudios de la química orgánica; el mismo Wöhler, calentando *cianato de amonio*, substancia considerada de origen estrictamente mineral, y preparada sintéticamente, obtuvo *urea*, un producto de excreción de los animales, que se había extraído de la orina. Este experimento demostraba que la influencia de un organismo viviente no era necesaria para la producción de una substancia orgánica como la urea; ésta podía formarse sin la influencia de la « fuerza vital ».

Los partidarios de la teoría de la fuerza vital no aceptaron como demostrativa esta síntesis. Argüían que la urea, que se descompone fácilmente en anhídrido carbónico y amoníaco, es un producto de excreción y no una substancia típicamente orgánica; pero que la síntesis de substancias orgánicas más complejas era imposible.

Así, en los primeros momentos no se dió a esta síntesis la importancia merecida, como tampoco a otras que se sucedieron. En el mismo año que Wöhler preparaba la urea, Hennell obtenía alcohol hidratando etileno, pero tampoco se asignó importancia a este descubrimiento, pues el alcohol no se consideraba como un producto vital.

En 1845, Kolbe preparó *ácido acético*, el ácido del vinagre, a partir de sulfuro de carbono y del cloro; entonces ya no había objeciones valaderas que presentar u oponer. Las síntesis de compuestos considerados orgánicos por su origen se multiplicaron, y en 1860, un químico francés genial, Marcelo Berthelot (1827-1907), publicó un libro de fundamental importancia: *La chimie organique fondée sur la synthèse*, en el cual se describía la preparación, en el laboratorio, de numerosos compuestos orgánicos.

Con esto vino a quedar destruída la separación entre compuestos orgánicos e inorgánicos basado en el concepto de la fuerza vital, aceptándose definitivamente que los compuestos orgánicos pueden prepararse en el laboratorio de igual manera que los inorgánicos.

Las mismas leyes rigen las reacciones que conducen a la formación de compuestos orgánicos e inorgánicos; y la mayor parte de las substancias orgánicas naturales han sido preparadas en el laboratorio. Si bien es cierto que hay algunas que aún no han podido sintetizarse, ello sólo es cuestión de tiempo y habilidad, pero

no por depender su formación de condiciones que no puedan realizarse en el laboratorio.

En cambio, la síntesis ha permitido preparar muchos compuestos que no se encuentran al estado natural. Recordemos al pasar que la mayor parte de los colorantes, (anilinas); muchos medicamentos, explosivos, resinas, etc., que constituyen la base de las mayores industrias, son de origen sintético.

Los métodos empleados en el laboratorio para preparar los compuestos orgánicos, difieren mucho de los seguidos por la naturaleza. La teoría vital debe descartarse en absoluto si se entiende como tal una clase de energía no reproducible y única, que puede originar tales compuestos. Pero para la producción de esas sustancias, en muchos casos la vida es necesaria, aunque pueden reproducirse por medios artificiales, variando las condiciones. Las síntesis naturales se caracterizan por tener lugar a temperaturas vecinas a la normal, (37°); en cambio en el laboratorio, muchas reacciones deben conducirse a temperaturas elevadas.

Química orgánica o química de los compuestos del carbono.

— A pesar de haberse demostrado ser falsa la teoría de un origen diferente de los compuestos orgánicos y de los inorgánicos, y comprobado que las mismas leyes rigen la formación y descomposición de éstos y de aquéllos, la división entre química inorgánica y orgánica continúa manteniéndose.

Ha perdido como hemos visto su significado primitivo que consideraba los compuestos orgánicos como productos de síntesis vital; y si la división se mantiene, es debido a razones didácticas y además, y especialmente, a ciertas propiedades que poseen los compuestos llamados orgánicos, que deben a la *naturaleza especial de su constituyente típico: el elemento carbono.*

Por esa razón se denomina **química orgánica a la parte de la química que estudia las combinaciones del carbono.**

Por consiguiente reciben el nombre de *cuerpos orgánicos*, aquéllos que **contienen carbono en su molécula.**

El óxido de carbono, el anhídrido carbónico y sus sales, deben, de acuerdo a esta definición, incluirse dentro de los compuestos orgánicos. Se mantienen en química inorgánica porque el estudio

metódico de los elementos, de acuerdo a la tabla de Mendeleieff estaría alterado y no continuaría el lógico y armónico concatenamiento que ofrece la misma. Y si a continuación de estos compuestos del carbono, óxido y anhídrido carbónico, no se incluyen los otros derivados que forman la química orgánica, es debido a que por el número grande de éstos, (cerca de 300.000), por sus propiedades especiales y por su importancia, necesitan agruparse separadamente.

Propiedades características de las combinaciones orgánicas.

— Hemos dicho que las combinaciones orgánicas poseen una serie de propiedades típicas, que esbozaremos sumariamente, pues debemos insistir sobre ellos en el curso del libro.

1) *Los compuestos orgánicos se hallan formados generalmente por escasos elementos.* — Dijimos que los compuestos del carbono existen en gran número. A pesar de ello, la mayor parte de estas combinaciones están formadas por cuatro o cinco elementos. No quiere ello significar que el carbono no pueda entrar en combinación si no con un número limitado de elementos; antes al contrario, colocado el carbono en la clasificación periódica entre los elementos positivos y negativos, posee, en mayor grado que ningún otro, la facultad de unirse a los más diversos: hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, calcio, hierro, arsénico, etc. Pero se observa que la mayor parte de los compuestos obtenidos de los animales o vegetales, por ejemplo: grasas, almidón, azúcar, resinas, perfumes, etc., se hallan formados por sólo tres elementos: carbono, como fundamental, e hidrógeno y oxígeno. Algunos contienen además nitrógeno. Con sólo estos elementos, combinados en distintas formas, se obtienen innumerables sustancias. Además de éstos se hallan presentes en algunas combinaciones aislada de los vegetales, otros elementos: azufre, fósforo, y menos frecuentemente hierro, cloro, sodio, potasio, calcio y magnesio. A estos elementos, por el hecho de formar, (generar), casi todas las sustancias orgánicas naturales conocidas, se les ha llamado: *elementos biogénicos*. Sobre este tema insistimos más adelante.

2) *Los átomos de carbono tienen la propiedad de unirse entre sí formando cadenas más o menos largas.* — Esta es una característica típica del carbono, y en ningún otro elemento se encuentra tan desarrollada. La posibilidad de la longitud de la cadena, parece no tener límite. El número de eslabones que constituyen esta cadena, (que vendrían a ser los átomos de carbono), en algunos compuestos conocidos pasan de cien.

Inestabilidad
3) *Inestabilidad frente a los agentes físicos y químicos.* — Los compuestos orgánicos se alteran por la acción de agentes físicos, (calor, en algunos casos, luz ultravioleta, electricidad, etc.), y químicos, (ácidos, bases, oxidantes, etc.). Los compuestos minerales son, en general, mucho más estables frente a esos reactivos. Bajo la acción del calor, los compuestos orgánicos se destruyen: el carbono quema transformándose en anhídrido carbónico, el hidrógeno en agua, etc.

4) *Los elementos unidos al carbono, se caracterizan en general, por su poca reactividad.* — Es un carácter especial de las combinaciones orgánicas, lo que puede llamarse *inercia* o *pereza* que muestran los átomos de los distintos elementos unidos al carbono.

Consideremos uno de los derivados hidrogenados del carbono. En química inorgánica vimos la extraordinaria movilidad y aptitud de reacción que presentan los átomos de hidrógeno unidos a los elementos: basta recordar el ácido clorhídrico. En cambio, en los hidrocarburos, combinaciones en las que el hidrógeno está combinado al carbono, los átomos de hidrógeno no tienen ninguna tendencia a reaccionar y se utilizan los hidrocarburos líquidos para conservar sumergidos el sodio y evitar la acción del aire y del agua.

Igual ocurre en otras combinaciones. Los cloruros reaccionan fácilmente con el nitrato de plata. En cambio, cuando el átomo de cloro está unido al carbono, supongamos por ejemplo el compuesto CH_3Cl , llamado cloruro de metilo, este cloro está completamente disimulado, no reacciona con el nitrato de plata y para poder reconocer su presencia es necesario transformarlo en un compuesto mineral.

5) En química orgánica es frecuente hallar compuestos que estando formados por los mismos átomos, (número y naturaleza), tienen propiedades distintas. — Es el llamado fenómeno de isomería, sobre el cual deberemos insistir.

Tales son las propiedades que caracterizan a los compuestos orgánicos, y que justifican el mantenimiento de la división de la química en inorgánica y orgánica.

Elementos biogénicos. — Dijimos en páginas anteriores que Lavoisier había llegado a la conclusión que los cuerpos obtenidos de los vegetales y de los animales están formados principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, a veces nitrógeno y también fósforo y azufre.

Investigaciones posteriores permitieron comprobar la presencia de otros elementos, constantemente, en los seres vivientes, y alrededor del año 1900 se aceptaba que sólo unos 12 a 15 elementos eran los que entraban en la constitución de todas las plantas, los animales y el hombre. Por esa razón se designaron éstos con el nombre de *elementos biogénicos*. Esta opinión predominaba, como decimos, en los tratados clásicos del comienzo del siglo, pero los estudios posteriores, entre los que sobresalen los del químico francés Gabriel Bertrand, han demostrado en todos los organismos actualmente estudiados, la presencia de los siguientes metaloides y metales:

carbono
hidrógeno
oxígeno
nitrógeno
azufre
fósforo
fluor
cloro
bromo
iodo
boro
arsénico
silicio
sodio
potasio

C
H
O
N
S
F
Cl
Br
I
B
As
Si
Na
K

calcio
magnesio
hierro
zinc
cobre
níquel
cobalto
manganeso
aluminio
plomo
estaño
molibdeno
vanadio
titano

Ca
Mg
Fe
Zn
Cu
Ni
Co
Mn
Al
Pb
Sn

M 10
— 9 —

Además se han encontrado, aunque ya de una manera no constante, otros metales y metaloides.

Pero la proporción en que estos elementos se encuentran es muy diferente. Los 11 metales y metaloides siguientes constituyen el 99.95 % del peso total de los cuerpos vivientes, a ellos podría restrictivamente, designárseles con el nombre de *elementos biogénicos*:

carbono
hidrógeno
oxígeno
nitrógeno
azufre
fósforo

cloro
calcio
magnesio
sodio
potasio

Formación natural de sustancias orgánicas y minerales.— La cantidad de materia es constante, y lo mismo la cantidad de energía, por ser la primera sólo su forma de condensación.

Dicho esto es evidente que tanto las sustancias orgánicas como minerales que se encuentran sobre la tierra, son el resultado de la realización de procesos naturales.

En esos procesos intervienen, en forma ininterrumpida, los tres reinos, el animal, el vegetal y el mineral, aportando cada uno de ellos su parte. Los animales aprovechándose de la energía acumulada por los vegetales. Estos mediante su función clorofiliana, asimilan el carbono, tomándolo directamente del anhídrido carbónico atmosférico y transformándolo en complejos que encierran una fuerte cantidad de energía potencial; y por sus raíces, ya sea con la ayuda de bacterios (radiciales las leguminosas) fijan directamente el nitrógeno atmosférico, o el de los nitratos del suelo que transforman en sustancias de una variedad y complejidad enorme.

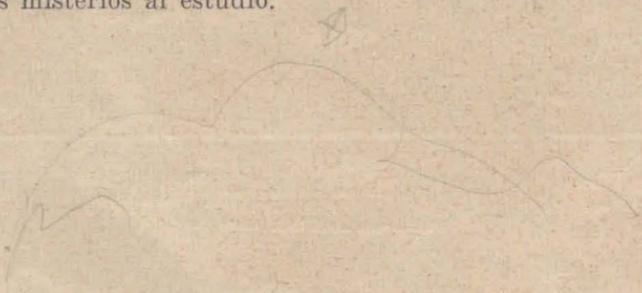
El animal, por la acción de sus jugos digestivos, divide las sustancias ya formadas, prepara con parte de ellas las propias y saca del resto la energía que necesita para su vida, devolviéndolas a la naturaleza en forma de compuestos sencillos, realizando principalmente procesos de oxidación destructivos: el carbono como CO_2 , el hidrógeno como agua y el nitrógeno como urea. Los dos primeros

entran directamente en el ciclo, pasando a los vegetales. La urea como el animal mismo, y los vegetales, al morir sufren sobre la tierra procesos de degradación que según la forma de efectuarse dan compuestos distintos, que constituyen siempre una nueva evolución de la materia.

En primer término hay siempre procesos de reducción y simplificación con formación de amoníaco, a partir de las materias nitrogenadas; hidrógeno sulfurado del azufre, etc., a los que sigue, cuando las condiciones son propicias, reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de nitritos y nitratos a expensas del nitrógeno; de sulfatos, fosfatos, etc.; formándose así con los metales del suelo o los aportados por el organismo, sales que entran nuevamente en el ciclo, pasando al vegetal y de éste al animal, para reintegrarse, de ambas clases de seres vivientes, a la naturaleza.

En otras condiciones, la transformación es diferente y así por degradación de la materia orgánica de origen vegetal, en un medio desprovisto de oxígeno, se forman productos de reducción: gases, sustancias húmicas, resultantes de una carbonización parcial de la materia, que llega al máximo de su evolución, al transformarse en turba, lignito, hulla, antracita, grafito.

En este largo proceso siempre en movimiento el hombre contribuye, en ínfima parte con su proceso vital, pero en gran parte con su inteligencia, ya que aprovecha las fuentes naturales para obtener sustancias que necesita para su alimentación, comodidad o como medio de curar sus enfermedades. Y es que, a pesar de lo mucho que ha contribuído la síntesis al enriquecimiento de los elementos químicos, la verdadera fuente de ellos es la naturaleza que día a día revela sus misterios al estudio.



Hasta el siglo XVIII se estudian únicamente
compuestos obtenidos del reino mineral.

De acuerdo a su origen Lavoisier, en 1775 los clasificó
en 3 grandes grupos.

Subst. minerales: tales como: Fe, S, los minerales, las piedras,
" vegetales " " " los reinos, el azúcar, las gomas, etc.
" animales: " " gases, líquidos volátiles, etc.

NOTAS

Se estudiaron los minerales de química general
y esto recibió el nombre de química inorgánica.
Hacia la 2ª del siglo XVIII

Química
Química
Min. org.
Hist.
J. R. V. 41

[Large handwritten flourish]

2 a 3 a
3 a 4 M.

[Large handwritten flourish] 22/3/43

J. Ros

[Large handwritten flourish]
[Large handwritten flourish]

NOTAS

CAPITULO II

CARACTERES DE LAS ESPECIES QUÍMICAS

Caracteres organolépticos: *Color. Olor. Sabor. Forma cristalina.* — **Solubilidad. Diálisis.** — **Punto de fusión.** — **Punto de ebullición:** *liquidos puros, mezclas.* — **Densidad.**

En química orgánica, como en química mineral, se presenta a menudo el problema de separar, de una mezcla, al estado puro, los diversos cuerpos que la forman. El conjunto de operaciones que permite aislar un cuerpo puro de una mezcla más o menos compleja, recibe el nombre de análisis inmediato, por llamarse principios inmediatos o especies químicas los cuerpos puros aislados.

No existen reglas fijas y exclusivas para efectuar esta separación; los métodos empleados varían con la naturaleza de la mezcla y dependen de ésta; por esa razón el químico busca el más conveniente, teniendo en cuenta *a)* la mezcla de que se trata; *b)* las propiedades físicas y químicas de los cuerpos que quieren separarse.

Al final del capítulo esbozaremos los fundamentos de los métodos que permiten separar o extraer principios inmediatos de mezclas más o menos complejas; a continuación estudiaremos las propiedades que caracterizan y sirven para definir una especie química.

Una especie química se caracteriza por una serie de propiedades típicas, propias de la misma, que reciben el nombre de constantes: forma cristalina, (si es sólida), *punto de fusión*, o de *ebullición*, *densidad*, *solubilidad* en los distintos disolventes, etc.

También los *caracteres organolépticos* (vale decir, los perceptibles, directamente por los órganos de los sentidos: olor, color, sabor), sirven para reconocer una especie química determinada. Así por ejemplo, el olor del alcanfor o el del mentol son típicos; el sabor del azúcar nos permite diferenciarlo de otras sustancias muy semejantes en su aspecto, etc. Pero no alcanzan a darnos una idea absoluta de su pureza química: pueden hallarse presentes cantidades pequeñas de otras que no se revelan por los órganos directamente. Pero las constantes físicas se hallan modificadas en estos casos, y a ellas se recurre para identificar las especies químicas y reconocer su pureza.

✓ **Caracteres organolépticos.**— Son los que pueden impresionar directamente nuestros sentidos, y nos permiten orientarnos si se trata o no de un cuerpo puro.

Color.— El color de algunas sustancias es típico. El azúcar puro, en cualquier forma en que se presente (en polvo, terrones, trozos, etc.), debe ser siempre completamente blanco. Si no lo fuera, ya tendríamos la certidumbre de que no es un cuerpo puro. Pero el que sea blanco, no indica que sea una especie química: hay muchos cuerpos blancos.

Práctica.— Otros cuerpos que pueden observarse serían: iodoformo; (amarillo); tornasol, (azul); distintos colores de anilina, etc.

Olor.— Muchas sustancias orgánicas están dotadas de un olor característico que permite reconocerlas directamente.

Práctica.— Huélanse: alcohol etílico; ácido acético, éter, cloroformo, acetona, acetato de etilo, etc.

Sabor.— El sabor de algunas sustancias es un caracter distintivo: la glicerina es dulce; el alcohol común quemante; ciertas sustancias son muy amargas; otras muy dulces.

Práctica.— Pruébense unas gotas de una solución de sulfato de quinina al 1^o/₀₀ y otra de sacarinato de sodio al 1%.

Forma cristalina.— Ciertas sustancias sólidas tienen formas cristalinas propias, muy típicas. Al mismo tiempo al observar las

formas cristalinas, puede apreciarse si la mezcla es homogénea, vale decir si está constituida por una sola clase de cristales o si se trata de una mezcla.

Práctica. — Obsérvense, con el auxilio de una lupa o un binocular de poco aumento, cristales de iodoformo; urea; sacarosa; y mezclas de dos o más de ellas.

✓ **Solubilidad.** — En química orgánica la solubilidad de los cuerpos es una constante muy utilizada tanto para reconocerlos como para separarlos de mezclas. A diferencia de los que estudiábamos en química inorgánica, en la cual casi solo se consideraba la solubilidad o insolubilidad de los cuerpos refiriéndola al agua, en química orgánica se emplean muchos disolventes, que reciben en general el nombre de *disolventes orgánicos* y también *neutros*, porque en ellos los compuestos disueltos no tienen tendencia a ionizarse. Entre aquéllos tenemos: alcohol, éter, bencina, cloroformo, benceno, sulfuro de carbono, acetona, etc. (Cuando se los maneje, recuérdese que casi todos ellos son muy inflamables).

Muchos compuestos orgánicos son insolubles en agua, pero son solubles en disolventes orgánicos.

Práctica. — Utilizando tubos de ensayo, compruébese la insolubilidad en agua del iodoformo, del mentol, del alcanfor, etc. y en otros tubos, la solubilidad de esos cuerpos en éter, cloroformo, alcohol, etc.

Lo indicado anteriormente no es absoluto, pues también se conocen muchos compuestos orgánicos cuya solubilidad es contraria de la anterior.

Práctica. — Compruébese la insolubilidad de la sacarosa (azúcar común), en éter, cloroformo, etc., y la fácil solubilidad en agua.

De dúzcase y compruébese como de una mezcla de azúcar e iodoformo, es posible separar, uno de estos cuerpos utilizando el disolvente apropiado.

La mayoría de los disolventes orgánicos son inmiscibles con el agua; pero miscibles (solubles), entre sí.

Práctica. — Compruébese la perfecta solubilidad del alcohol con el agua, y la no miscibilidad del agua con éter, cloroformo, sulfuro de carbono, etc.

Por otra parte, obsérvese la miscibilidad del alcohol con el éter, con el cloroformo, etc.

Toda especie química tiene una solubilidad determinada y fija para cada disolvente y para cada temperatura. La solubilidad puede expresarse de diferentes modos: comúnmente se relaciona a 100 partes de solución (no de disolvente).

Para determinar la solubilidad de un sólido, que es el caso más corriente, se introduce en un frasco que puede cerrarse, una cantidad de disolvente, y se va añadiendo poco a poco la substancia finamente pulverizada, agitando, hasta que se observa que una parte permanece sin disolver después de un tiempo. El frasco se introduce en un termóstato (aparato que sirve para mantener constante la temperatura), regulándolo a la temperatura necesaria. Se agita con frecuencia y se procura que siempre haya un exceso de substancia sin disolver. Después de un tiempo, se retira mediante una pipeta una porción de la solución clara, y se introduce en una cápsula cuyo peso conocemos (tarada). El aumento de peso de ésta da el peso P de la solución (líquido + sólido). Se evapora esta solución, ya sea por el vacío sulfúrico, por el calor, etc., de acuerdo a la naturaleza del disolvente. Se vuelve a pesar la cápsula, y se repiten las pesadas hasta que el peso obtenido sea constante.

De este modo se conoce el peso p de la substancia contenida en la cantidad P de solución. La solubilidad S , relacionada a 100 partes de solución, está dada por

$$S = \frac{p}{P} \times 100.$$

La solubilidad puede relacionarse a la cantidad de substancia disuelta en 100 partes de disolvente; la relación que expresa este valor es: $S_1 = \frac{p}{P - p} \times 100.$



FIG. 1. — Dializador de Graham.

✓ **Diálisis.** — Es como sabemos (TI. pág. 36), la propiedad que tienen ciertos cuerpos en solución, de atravesar membranas porosas, (papel de pergamino, vejiga de cerdo, capas de colodio, etc.).

Si una solución está formada por una sustancia que dializa mezclada con otra que no es capaz de dializar, es posible separarlas sometiendo la solución a la dialización en el aparato representado en la figura N° 1.

✓ **Punto de fusión.** — Es la constante física a la que más frecuentemente se recurre para reconocer la pureza de los cuerpos sólidos.

X El punto de fusión de una especie química determinada, es la temperatura a la cual, la forma sólida de la sustancia pasa a la forma líquida, (figura N° 2).

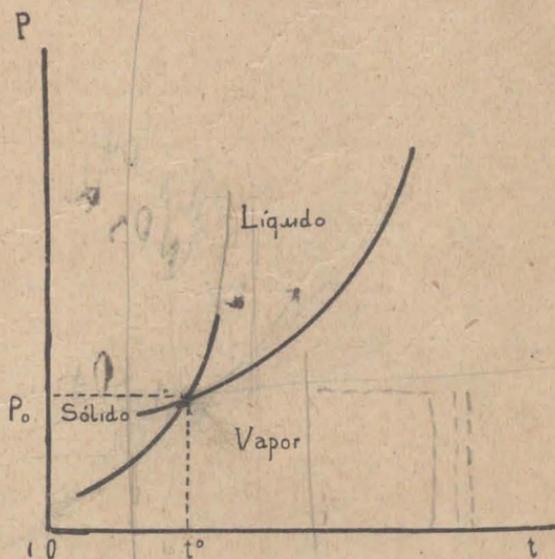


FIG. 2. — Fusión: Toda sustancia, sólida o líquida, tiene para cada temperatura una tensión de vapor determinada; el punto de intersección de las curvas que corresponde a estos estados determina el punto de fusión. Se encuentra, por lo tanto, en equilibrio dinámico con su vapor, en su superficie se condensan y evaporan idéntico número de moléculas.

El punto de fusión ~~no~~ es influido apreciablemente por las variaciones de presión.

El método más utilizado para determinarlo es el denominado del « tubo capilar », y requiere un material sencillo.

Un balón de unos 100 centímetros cúbicos de capacidad, (figura 3) se llena hasta algo más de la mitad con ácido sulfúrico concentrado,

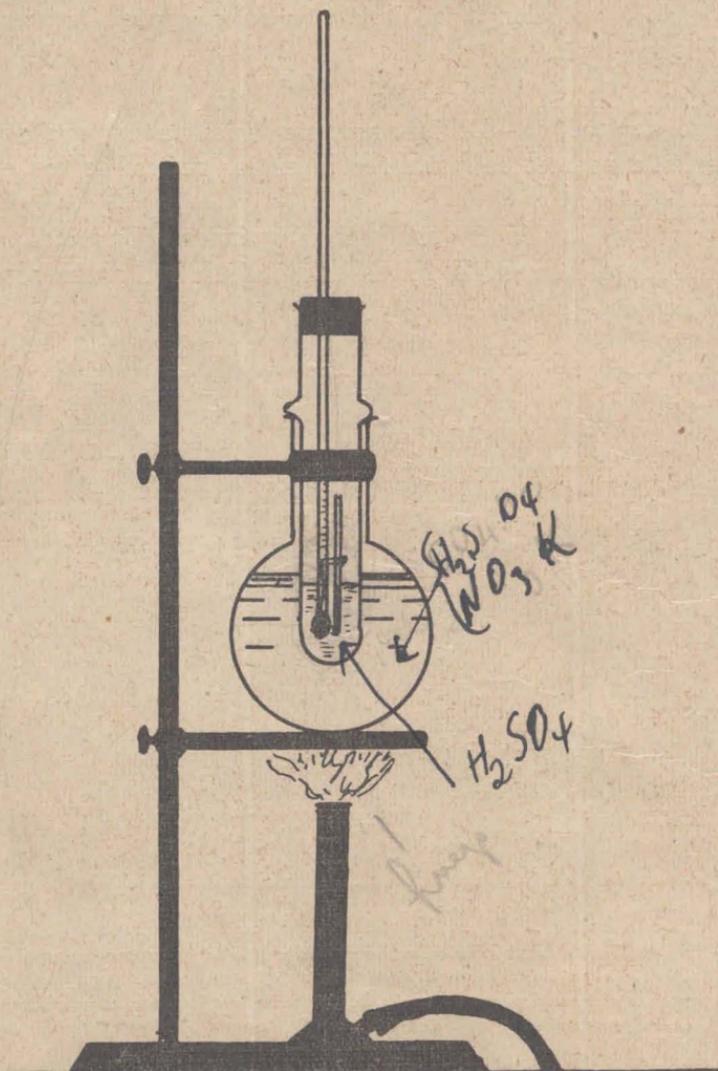


FIG. 3. — Determinación del punto de fusión.

al cual se le añade un poco de nitrato de potasio para que no se oscurezca. La parafina blanca, sin embargo, es más conveniente que el ácido sulfúrico por ser menos peligroso su empleo.

En el ácido viene a sumergirse un tubo de ensayo, conteniendo también ácido sulfúrico hasta un nivel tal que, cuando se sumerge un termómetro, el bulbo, o reservorio del mercurio, quede cubierto por completo. El nivel del ácido en los dos recipientes debe ser más o menos el mismo. Esta doble capa de ácido tiene por objeto hacer más regular el calentamiento.

Un corcho dividido mantiene el tubo de ensayo en el cuello del balón, sin cerrarlo por completo.

La substancia cuyo punto de fusión quiere determinarse se pulveriza y se introduce en un tubito de vidrio delgado, de uno a dos milímetros de diámetro, que se obtiene estirando un tubo de vidrio a la llama de un mechero Bunsen.

El principio del método es el siguiente: *una substancia sólida, opaca, se vuelve transparente al fundirse, y este cambio puede apreciarse con toda nitidez observando el tubito que la contiene.*

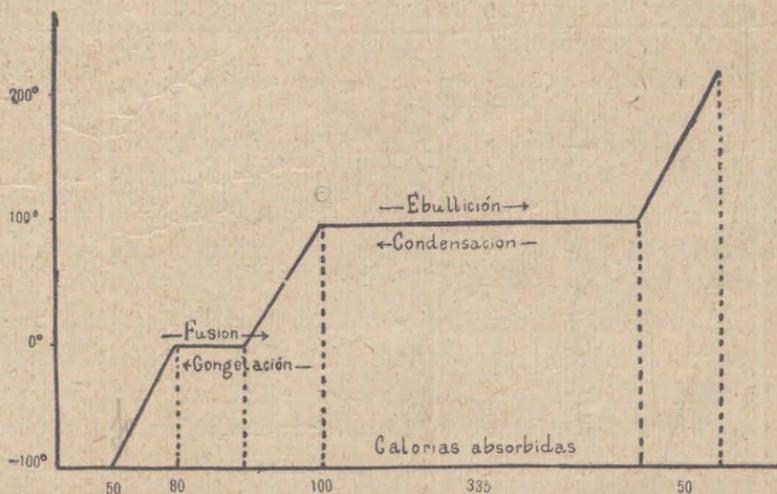


FIG. 4. — Cambio de estado: Por la acción del calor una substancia fija calorías hasta que funde, en cuyo momento la temperatura se mantiene constante, para luego ascender y entrar en ebullición, durante cuya duración la temperatura se mantiene también constante.

El tubito se une al termómetro mediante un alambrecito de platino, si el tubito es suficientemente delgado, basta aproximarlos al termómetro mojado con una gota de ácido sulfúrico o mejor colodion, ambos se mantienen unidos por adherencia.

Se introducen en el tubo de ensayo, procurando no tocar las paredes ni el fondo del tubo. El termómetro se mantiene en el eje del tubo mediante un corcho dividido, colocadas ambas mitades en la boca del tubo.

Para determinar el punto de fusión, se procede a elevar lentamente la temperatura del baño de ácido sulfúrico.

Se observa el tubito que contiene la sustancia: en el momento que ésta cambia de aspecto, volviéndose transparente, se anota la temperatura que marca el termómetro: es el punto de fusión. Conviene repetir la determinación, y deben obtenerse iguales temperaturas en ambas experiencias.

✓ **Punto de ebullición.** — Es la temperatura a la cual un líquido pasa del estado líquido al gaseoso, (figura 4) y es tan característico para los líquidos volátiles como el punto de fusión para los sólidos.

La presión tiene mucha influencia sobre el punto de ebullición de los líquidos; aumentando la presión, la temperatura o punto de ebullición aumenta y viceversa. *es directamente proporcional*

Líquidos puros. — Se determina mediante un baloncito de destilación unido a un refrigerante, (figura 5). El tapón está perforado dando paso a un termómetro. Es conveniente que la parte de la escala termométrica que marca la temperatura de ebullición, esté enteramente envuelta por el vapor.

Estando el líquido a destilar dentro del balón, se comienza a calentar éste, una vez colocado el termómetro. Para evitar los sobresaltos que se producen en la ebullición, conviene agregar unos trocitos de piedra pómez. Se calienta el líquido hasta ebullición: los vapores se elevan en el cuello del balón, y al principio se condensan sobre las paredes y sobre el termómetro. La columna mercurial va ascendiendo hasta que llega un momento en que queda estacionada y el líquido destila: la temperatura que en ese momento indica el termómetro es el punto de ebullición. Se anota ésta y la presión atmosférica de ese momento.

Mezclas. — Si el punto de ebullición no es constante, es señal de que se trata de una mezcla, en cuyo caso se determina ajustando al balón un refrigerante de reflujo.

Densidad. — *Peso específico*. — Recibe el nombre de densidad o peso específico de un cuerpo, a una temperatura y bajo una pre-

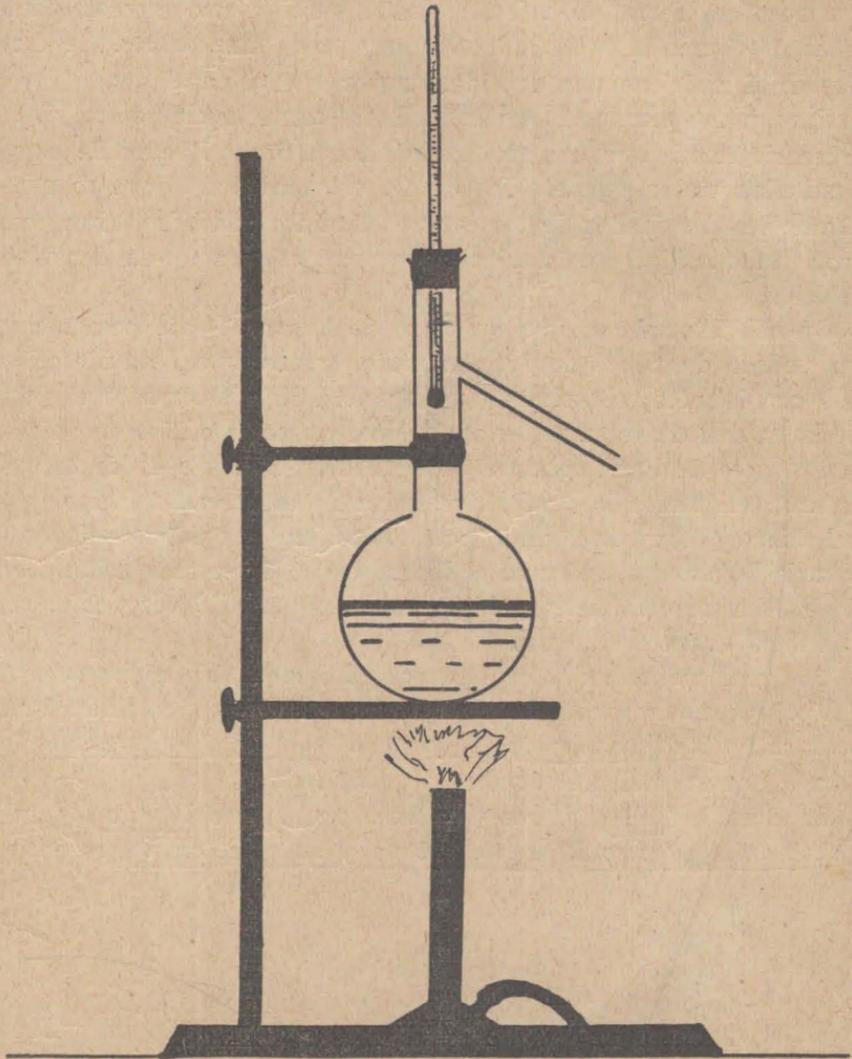


FIG. 5. — Determinación del punto de ebullición.

sión determinada, el peso de la unidad de volumen de dicho cuerpo.

La *densidad* es una propiedad característica de las sustancias, puras, o sea de las especies químicas.

Si pesamos un pedazo de papel de tamaño determinado, y luego un trozo de hierro, del mismo tamaño y del mismo espesor, notaremos de inmediato la diferencia del peso entre ambos. Se dice que el hierro tiene una densidad mayor que el papel.

Para poder comparar la densidad de las sustancias entre sí, es necesario relacionarla con una tomada como tipo. El peso del agua destilada, y a la temperatura de 4°, es la unidad a que se relacionan las densidades de los cuerpos líquidos y sólidos. Por esta razón la densidad que aquí consideramos es siempre la densidad relativa.

Cuando expresamos que un trozo de hierro es más pesado que un pedazo de papel de igual tamaño, tomamos en consideración dos propiedades: el volumen y el peso. Si relacionamos el peso de la unidad de volumen, es decir, un centímetro cúbico de ambas, con el peso de igual volumen de agua destilada, y a 4° de temperatura, tendremos la densidad relativa de ambas sustancias (papel, hierro), con relación al agua, tomada como unidad. El papel es más liviano que el agua, el hierro es 7,8 veces más denso. Es decir, que un centímetro cúbico de hierro pesa 7,8 veces más que el mismo volumen de agua.

De igual manera, dos centímetros cúbicos de hierro pesarán el doble, tres centímetros cúbicos el triple, etc. Luego, en una misma sustancia, *la relación entre el volumen y el peso es constante*, y esta constante recibe el nombre de *densidad*.

La densidad D , podemos definirla, pues, como la relación que existe entre el peso P de un cuerpo y su volumen V ; es decir:

$$D = \frac{P}{V},$$

relación que nos permite determinar la densidad de un cuerpo conociendo su peso y su volumen.

Como señalamos anteriormente, las densidades de los cuerpos líquidos y sólidos se relacionan a la densidad del agua destilada, y la temperatura de 4°, que se toma como unidad: 1.000.

Determinación de la densidad de una sustancia sólida.— El peso se determina por la balanza. Si el cuerpo considerado tiene forma geométrica, se determina su volumen mediante las reglas de la geometría.

Cuando el sólido no tiene forma geométrica, el volumen puede determinarse prácticamente midiendo el volumen que desplaza de un líquido, midiendo o pesando el líquido desplazado.

Para medir el líquido se emplea una probeta graduada. Se llena ésta de agua hasta una altura que se anota, siempre que el cuerpo sea insoluble en éste; de lo contrario el dato obtenido es falso, pues el cuerpo se disuelve. En estos casos se emplea otro líquido en el cual sea insoluble el cuerpo en estudio: alcohol, bencol, kerosene, etc.

Se introduce el sólido, el cual debe sumergirse completamente en el líquido. La altura del líquido aumenta, se anota ésta y la diferencia entre esta anotación y la anterior da el volumen del cuerpo, que ha desplazado un volumen de líquido igual al suyo.

Otro método más exacto y más práctico es el llamado del *picnómetro*, (figura 6). El volumen de líquido desplazado se determina por el peso del líquido desalojado por el cuerpo. Pueden presentarse

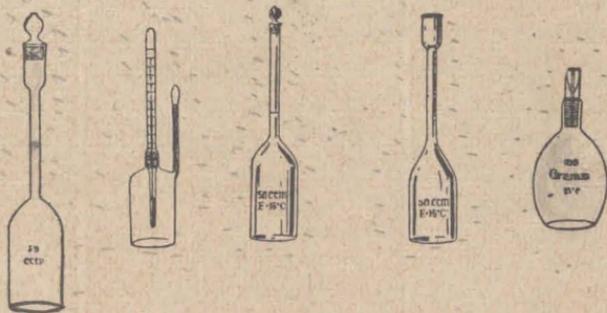


FIG. 6. — Picnómetros.

dos casos: que el cuerpo cuya densidad quiere determinarse sea insoluble o sea soluble en agua. En ambos se utiliza un picnómetro, que es un frasco con tapón esmerilado, que cierra herméticamente, y que lleva en su cuello una señal, llamada *enrase*, para indicar la altura

a que debe llegar el líquido. Sabemos que los líquidos forman en contacto con las paredes del vidrio un menisco: la parte inferior de este menisco debe ser tangente al enrase del picnómetro.

Determinación de la densidad de un cuerpo insoluble en agua.

— a) Se determina primeramente el peso del picnómetro vacío: sea P.

b) Se llena el picnómetro con agua destilada hasta el enrase, y vuelve a pesarse nuevamente: Pa. La diferencia entre Pa — P nos indica el peso del agua contenida en el picnómetro.

c) Se coloca la sustancia, al lado del picnómetro lleno de agua y se pesa, sea Pas. Restando del dato anterior, tendremos el peso de la sustancia Pas — Pa = peso sustancia cuya densidad queremos determinar.

d) Se pesa con la sustancia en el interior, y se llena con agua hasta que ésta llegue hasta el enrase. Tendremos un nuevo peso: Pas₁.

De este valor deducimos la densidad del cuerpo haciendo el siguiente razonamiento: si la sustancia no ocupase lugar, la diferencia de peso entre Pas — Pas₁, debiera ser igual a la de Pa — P. Pero como la sustancia ocupa un volumen, el agua contenida en el picnómetro no puede ser tanta como en el picnómetro vacío; y será tanto menor cuanto más volumen ocupe el cuerpo. *El volumen de agua desalojado por la sustancia, (que conocemos por equivaler al peso de agua), es igual al volumen de la sustancia.* Conociendo el peso y el volumen de la sustancia, la determinación de su densidad es muy sencilla.

Tomemos un ejemplo:

$$P = 20 \text{ grs.}$$

$$P_a = 45 \text{ grs.}$$

$$P_{aS} = 45,80 \text{ grs.}$$

$$P_{aS_1} = 44 \text{ grs.}$$

De donde se obtiene

Peso de la sustancia:

$$P_{aS} - P_a = 45,80 - 45 = 0,80$$

Volumen de la substancia

$$P_{aS} - P_{aSi} = 45.80 - 44 = 1.80$$

$$\text{Densidad} = \frac{P}{V} = \frac{0,80}{1,80} = 0,444.$$

Determinación de la densidad de un cuerpo soluble en agua.

— Las determinaciones son semejante, pero el picnómetro se llena con otro líquido cuya densidad se conoce, en el cual el cuerpo sea insoluble.

Así se determina primeramente el peso específico del cuerpo con relación a ese líquido tomado como unidad.

Para referir luego el peso específico así determinado al del agua destilada, se multiplica por el peso específico encontrado de ese líquido con respecto al agua.

Densidad de los líquidos. — La densidad de un cuerpo líquido a una temperatura dada, es la relación que existe entre el peso p de un cierto volumen del cuerpo a esa temperatura y el peso p' de igual volumen de agua destilada a $+4^\circ\text{C}$.

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

En la práctica se determinan a 15°C .

Pero como el peso p' del agua tiene el mismo valor que el volumen v , expresado en cm^3 , pues un centímetro cúbico pesa un gramo en esas condiciones de temperatura, tenemos:

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

Prácticamente las densidades se relacionan no al agua destilada y a la temperatura de 4° , sino que se acostumbra a compararla con la del agua a igual temperatura que el líquido. Para la determinación conviene usar el picnómetro. Se pesa el picnómetro vacío P , luego lleno de agua destilada y a una temperatura X° : P_1 . La

diferencia entre ambas pesadas nos dá el peso del agua contenida y de aquí se deduce el volumen del picnómetro puesto que un centímetro de agua pesa un gramo:

$$P_1 - P = v.$$

Se vacía el picnómetro, se seca bien, y luego se llena con el líquido cuya densidad se determina P_2 . La diferencia entre esta pesada y la del picnómetro vacío, es el peso p del líquido contenido en el picnómetro:

$$P_2 - P = p.$$

La relación entre p y v . da la densidad del líquido.

Para la determinación de la densidad de los líquidos también puede utilizarse la balanza de Mohr-Westphal o los densímetros:

Balanza de Mohr-Westphal. — Se basa en el principio de Arquímedes, que dice que todo cuerpo sumergido en un líquido recibe un empuje hacia arriba equivalente al peso del volumen del líquido desalojado. La relación entre peso y volu-

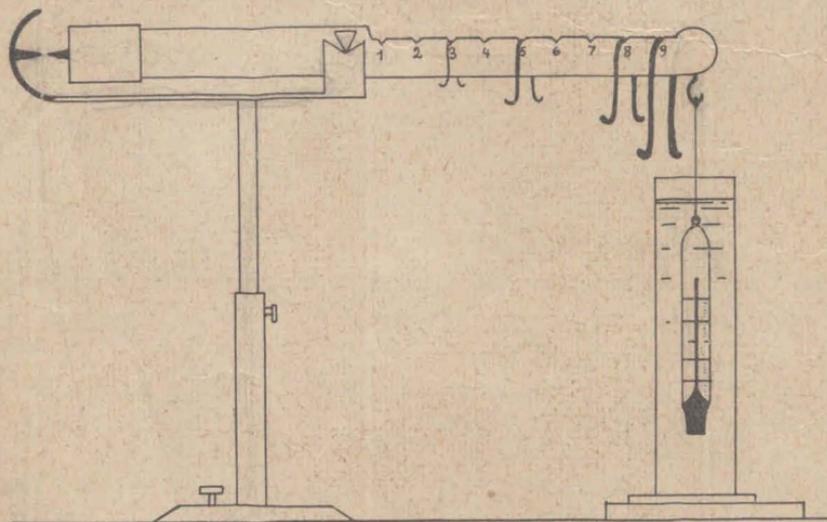


FIG. 7. — Balanza de Mohr Westphal. La densidad indicada es: 0,9853.

men constituye la densidad; relacionando entonces el empuje que recibe un cuerpo determinado sumergido en el agua (unidad) con el que recibe sumergido en un líquido x , esa relación nos dará la densidad de este último líquido (figura 7).

La balanza está formada por un soporte metálico sostenido por un pie que tiene en uno de sus lados un tornillo. El soporte termina en la parte superior en una plataforma horizontal que se acoda en un extremo formando una especie de U acostada, en cuya parte media existe un pivote metálico horizontal terminado en punta. En la parte superior del soporte se encuentra una excavación de acero, en forma de ángulo, sobre el cual puede oscilar la punta fina de una cuchilla, también de acero, unida a una barra horizontal, de brazos desiguales, uno de los cuales tiene un contrapeso movable mediante un tornillo, que termina en un pivote, que estando la balanza en equilibrio debe coincidir con el fijo, situado en medio de la U acostada. El otro brazo está dividido en 10 partes iguales coincidiendo la última, la décima, con el filo de un triángulo en el que descansa mediante un gancho el hilo de platino que sostiene al flotador, constituido de vidrio macizo con un termómetro en la parte interior.

Colocado este flotador la balanza deberá estar en equilibrio, y si no lo estuviera se consigue este equilibrio mediante el movimiento del contrapeso del otro brazo o del tornillo del pie.

Si en esta posición de equilibrio se coloca agua en una probeta hasta un enrase determinado y se sumerge en ella el flotador el equilibrio se rompe, por el empuje recibido, y para restablecerlo será necesario hacer un empuje hacia abajo exactamente idéntico al peso del volumen del líquido desalojado, es decir al volumen del flotador, lo que se realiza colocando en el gancho del flotador una pesa grande que llamaremos N^o 1, que trae el aparato. En esa posición esa pesa indicará D. 1, lógicamente, y en cualquier otra posición de la barra indicará densidades menores, de acuerdo con la posición; así en la ranura 7 indicará 0,700; en la 3-0, 300. etc.

La balanza trae además otras tres pesas, cada una de las cuales pesa la décima parte de la anterior; así, la segunda, colocada en la ranura 10, indica densidad 0,100, pero colocada en cualquier otra indicará, por ejemplo, 0,070 y 0,030 respectivamente, y lo mismo sucederá con las otras, es decir que la segunda da la segunda decimal; la tercera, la tercera decimal, y la cuarta, la cuarta decimal.

Para determinar la densidad de un líquido, se coloca en la probeta el líquido, en reemplazo del agua, y hasta el mismo enrase; se enfría o calienta hasta que su temperatura sea de 15°, y se equilibra la balanza colocando todas las pesas que fuera necesario, que se leerán luego de acuerdo con sus valores.

Densímetros. — Están constituidos por un flotador, con un contrapeso en su parte inferior y una varilla en la parte superior graduada en grados de densidad (figura 8). La graduación se hace sumergiendo el aparato en líquidos de densidades conocidas y marcándolas en la varilla. Para los líquidos más densos que el agua la

densidad 1.000 deberá estar en la parte superior de la escala, para los menos densos en la inferior.

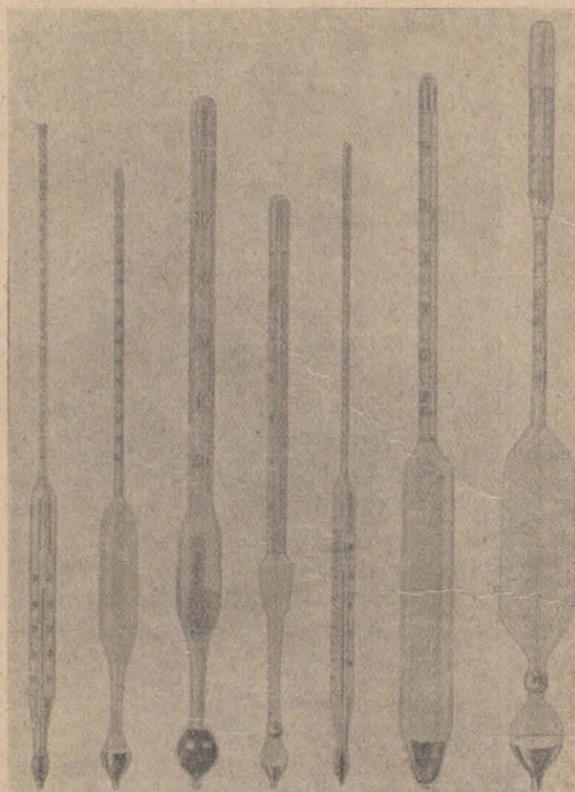


Fig. 8. — Densímetros.

Densidad de los gases. — La densidad de los gases se puede determinar con relación al aire, o con relación a otro gas, el hidrógeno.

Su determinación se reduce a pesar un volumen determinado de aire, encerrado en un balón de gran capacidad y pequeño peso en el cual previamente se ha hecho el vacío a 0° y 760 milímetros de presión, y pesar luego en idénticas condiciones el otro gas. La relación del peso de éste con la del peso obtenido por el aire nos dará su densidad.

NOTAS

NOTAS

CAPITULO III

ANALISIS INMEDIATO

Presión. Sublimación. — Separación de principios inmediatos sólidos mediante el uso de disolventes. — Separación de principios inmediatos líquidos: — Destilación fraccionada. — *Práctica.* — Separación de principios inmediatos sólidos de líquidos. — ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO. — Reconocimiento del carbono. — Investigación del hidrógeno. Investigación del nitrógeno. Investigación del azufre: — Investigación de los halógenos. — Investigación del fósforo. — Investigación de otros elementos. — ANALISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO. *Objeto. Principio.* — Dosaje del carbono y del hidrógeno. — Dosaje del nitrógeno. — *Dosaje del oxígeno.*

✓ **Definición de análisis inmediato.** — *Métodos* — Se designa con el nombre de *análisis inmediato* el conjunto de operaciones que permiten extraer los principios inmediatos, o especies químicas, al estado puro, de una mezcla más o menos compleja.

Los métodos de separación a seguir, dependen de la naturaleza de la mezcla y de las propiedades de los componentes. En general pueden reducirse a dos procesos generales: 1) los que dependen del uso de disolventes y 2) los que aprovechan la destilación.

Sobre ellos insistiremos dentro de poco, vamos a referirnos ahora a otros menos importantes y aplicables sólo en casos especiales.

✓ **Presión.** — Un ejemplo práctico del empleo de la presión para separar principios inmediatos lo tenemos en la separación de aceites de distintas semillas: Comprimiendo las aceitunas, o los granos

de maní, se separa el aceite de las partes sólidas. De la misma manera se obtiene la manteca de cacao de las correspondientes semillas.

Práctica. — Compruébese comprimiendo nueces en una muñeca de trapo.

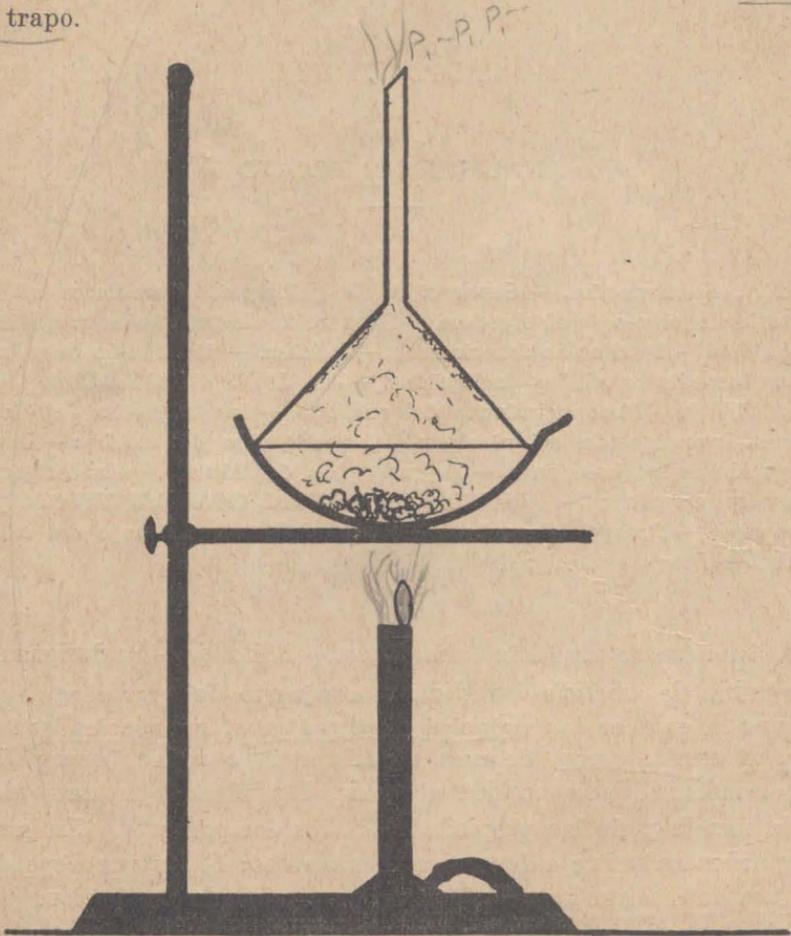


FIG. 9. — Sublimación.

✓ **Sublimación.** — Si se trata de una mezcla formada por partes fijas y otras sublimables, estas pueden separarse por calentamiento de la mezcla.

Así se separa por ejemplo un principio inmediato; *el ácido benzoico*, de una resina natural, el *benjuí*, que constituye una mezcla.

Práctica.— En una cápsula de porcelana, (figura 9), se colocan unos gramos de benjuí de Siam. Se tapa con un papel de filtro, y luego se recubre todo con un embudo. Calentando suavemente la cápsula, (mejor aún si se calienta sobre baño de arena) se recogen cristales de ácido benzoico sobre las paredes del embudo.

El experimento es también muy demostrativo utilizando como mezclas, arena y anhídrido ftálico; o arena o tierra y naftalina.

Separación de principios inmediatos sólidos mediante el uso de disolventes.— Los casos a tratar pueden agruparse en dos grandes grupos. Supongamos para simplificar, que se trate de separar una mezcla formada por sólo dos substancias. Los casos posibles serán: a) que una de las substancias sea insoluble en un determinado disolvente, y la otra muy soluble.

b) que ambas sean solubles en los distintos disolventes, pero en distinta proporción.

Primer caso.— El empleo de disolventes determinados permite separar los componentes de la mezcla muy fácilmente, cuando uno de ellos es soluble y el otro no.

Práctica.— Hágase una mezcla de azúcar y de ácido benzoico en partes iguales y divídase en dos porciones.

Una de ellas trátase con agua: se disolverá el azúcar, y quedará insoluble el ácido benzoico.

La otra porción trátase con éter: se disolverá el ácido benzoico, y quedará insoluble el azúcar.

Esta operación se trata siempre de facilitar, utilizando aparatos llamados extractores, entre ellos el de Soxhlet, que permiten realizar una solución continua, empleando siempre el mismo disolvente.

Consta de un tubo grueso (fig. 10 a), cerrado en su parte inferior y continuado por otro tubo, más delgado, cortado a bisel, que se ajusta, mediante esmeril o un tapón agujereado, a un balón. De la parte superior del tubo grueso sale un tubo acodado, que desemboca en la parte superior del tubo delgado. De la parte inferior del tubo grueso sale un tubo delgado, que primero asciende, hasta la mitad del

tubo grueso, que en adelante llamaremos « extractor »; luego desciende, penetra en el « cuello del extractor » y termina cortado a bisel. Se llama sifón. En la parte superior del extractor, mediante un tapón agujereado, se ajusta un refrigerante.

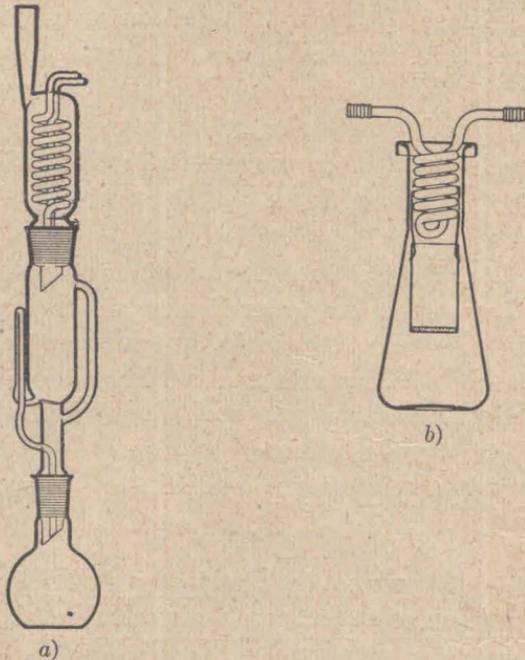


FIG. 10. — Extractores de Soxhlet.

Práctica. — Para usarlo se coloca adentro del extractor, en un cartucho de papel de filtro especial, la sustancia que se quiera extraer (olivas, nueces, etc.). En el balón se coloca el disolvente (bencina, nafta). Se calienta y se hace circular agua por el refrigerante. Los vapores de bencina suben por el cuello, luego por el tubo lateral y pasan al refrigerante, donde se condensan y caen en forma de gotas sobre el producto que se está extrayendo y disuelve las sustancias solubles y acumulándose hasta que alcanza el nivel superior del tubo sifón, que al llenarse de líquido se carga y vacía el extractor. El disolvente desciende al balón con la sustancia disuelta, y la operación se repite un número de veces.

Existen otros aparatos extractores, como el que se representa en la figura 10 b.

Los digestores o aparatos de desplazamiento o lixivadores, están constituidos por un recipiente de forma cónica invertida hacia abajo, en el que se coloca la sustancia a extraer; por la parte superior se agrega el disolvente, que desciende por capas, cargándose cada vez más de sustancia soluble, y cae finalmente en

forma de gotas por medio de una llave colocada en la parte inferior (figura 11). Cuando el líquido disolvente es volátil se recibe en un recipiente cerrado, y se per-

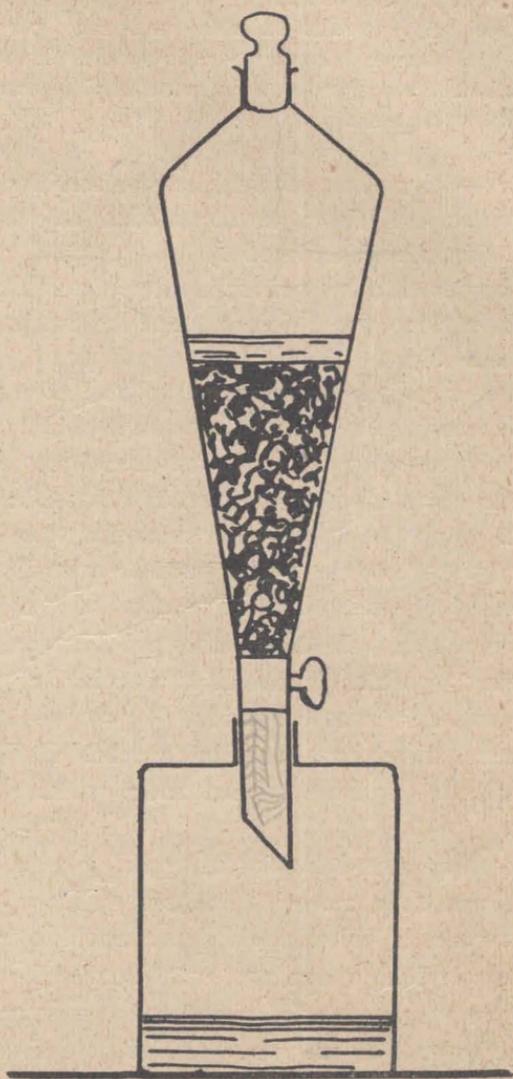


FIG. 11. — Aparato de lixiviación.

mite el desalojo del aire por medio de un tubo doblemente acodado, que comunica en la parte superior con el extractor.

Evaporación. — Se realiza colocando la solución en un cristizador y calentándolo a la temperatura conveniente de acuerdo con la naturaleza del disolvente y de la substancia que se deba utilizar

Para obtener el aceite de las semillas extraídas con bencina, por ejemplo, es suficiente evaporar a ésta en un cristizador colocado sobre un baño maría. Por este procedimiento el disolvente se pierde. En la industria el disolvente es destilado y recogido para volver a ser utilizado.

Segundo caso. — Si ambas substancias son solubles, en distintos disolventes, pero su coeficiente de solubilidad es diferente, se recurre a la *cristalización fraccionada*.

Recordemos brevemente los principios de la cristalización.

La cristalización tiene por objeto obtener los cuerpos bajo forma de poliedros geométricos.

Los cristales se obtienen ordinariamente haciendo cristalizar las soluciones de las sustancias en distintos disolventes, para lo cual la solución debe estar *saturada* de la sustancia que quiere cristalizarse, a la temperatura a que se realiza la cristalización.

La solubilidad aumenta, salvo raras excepciones, con la temperatura, y esta propiedad se aprovecha para la cristalización.

De la sustancia cuya cristalización se pretende, se hace una solución muy concentrada calentando en un balón con el disolvente adecuado. Dejando enfriar la solución obtenida, el cuerpo precipita, por lo general en forma cristalina, porque con la disminución de la temperatura, disminuye también la solubilidad: la solución, saturada en caliente, permanecerá saturada en frío, pero cristalizará una parte.

Ocurre a veces que una solución, saturada, y aún sobresaturada a una temperatura dada, no cristaliza, sin embargo. Se logra en estos casos provocar la cristalización, cebándola con cristales de la sustancia en solución, o con una combinación isomorfa, o agitando fuertemente y raspando las paredes del vaso con una varilla de vidrio. Se dice en esos casos que el líquido está *sobresaturado*.

Utilizando la cristalización, es posible también separar las distintas sustancias que constituyen una mezcla. Para ello es necesario elegir un disolvente que disuelva fácilmente a uno de ellos, menos a los otros.

Este método constituye la *cristalización fraccionada*, que se aplica en los casos de una mezcla de dos o más sustancias que poseen solubilidades semejantes.

El fundamento es el siguiente: sea una mezcla de dos cuerpos A y B, y tratemos de separarlos con un disolvente en el cual la solubilidad de ambos la representamos por a y b respectivamente. Supongamos que a sea mayor que b , es decir, que el cuerpo A sea más soluble que el cuerpo B. Tratemos la mezcla por una cantidad tal de disolvente que no alcance a disolver toda la mezcla. Por filtración separamos la solución que lleva disueltos A y B, del residuo. Puesto que el cuerpo A es más soluble que B, habrá en solución mayor cantidad de A que de B, pero, inversamente, el residuo c estará formado por mayor cantidad de B que de A.

Concentremos por evaporación la solución:

Se depositan cristales de A y de B, pero la solución se irá enriqueciendo cada vez más de A, puesto que por ser B menos soluble se depositará en mayor cantidad. En efecto, cuando la solución está saturada con respecto a B, no lo estará todavía con respecto a A.

Se separan por filtración las aguas madres en que se formaron los cristales, y se vuelven a concentrar. Los fenómenos descriptos se reproducen. Repitiendo estas operaciones, tendremos por último una solución constituida casi exclusivamente por A, con muy poco B disuelto.

Si, sobre el residuo primero y cada una de las cristalizaciones obtenidas, repetimos este tratamiento es fácil de concebir cómo se obtiene, finalmente, la separación de ambos cuerpos.

Se llega con más facilidad a separar los componentes de las mezclas recurriendo a la *cristalización alternada*, mediante el empleo de dos o más disolventes. Se eligen disolventes cuyo poder de solución sea distinto.

Volvamos a tomar el caso anterior. En el primer disolvente la solubilidad a era mayor que b . Empleamos otro disolvente tal que la de b sea mayor que a .

Veamos lo que ocurre al tratar el residuo primitivo c por el segundo disolvente. Como dijimos, c estará formado en su mayor parte por B. Al tratarlo por el segundo disolvente, se disuelve

rá la mayor parte de B y muy poco de A. La parte de c no disuelta estará formada casi toda por A. Separemos por filtración, y concentremos la solución: como A se ha disuelto poco, pero la cantidad disuelta es tal que el líquido estará saturado, concentrando cristaliza, mientras que B, más soluble, queda en solución. Separemos por filtración el depósito constituido casi integralmente por A, y volvamos a concentrar: tendremos un segundo depósito, formado también por A, pero con algo de B porque ya se habrá llegado al límite de saturación. Repitiendo esta operación, vamos obteniendo una serie de precipitados, constituidos por

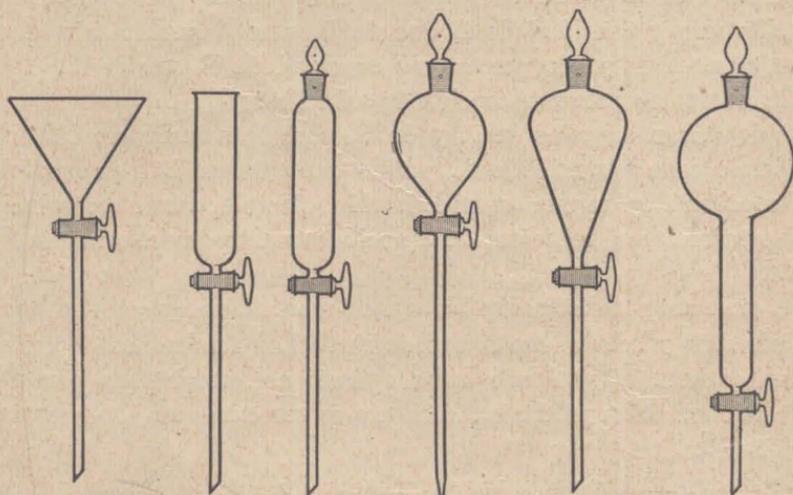


FIG. 12. — Bolas de decantación.

una mezcla de poco A y cada vez más ricos en B, hasta obtener finalmente un depósito de cristales formado exclusivamente por B.

Repitiendo sobre los depósitos formados intermediariamente la cristalización fraccionada y alternada, se separan perfectamente ambos cuerpos de la mezcla que forman.

Separación de principios inmediatos líquidos. — Pueden presentarse dos casos principales:

- a) los líquidos a separar son insolubles entre sí.
- b) los líquidos son miscibles entre sí.

Primer caso. — Se recurre a separarlos utilizando las llamadas *ampollas de decantación* (figura 12).

Práctica. — Sepárese una mezcla de agua y cloroformo, y otra de agua y éter. Colocada la mezcla en la ampolla, por reposo se separan netamente dos capas. Abriendo la llave de la ampolla, estando ésta destapada, recójase la capa inferior hasta que el nivel de la superior alcance la llave.

Obsérvese que en el primer caso la capa inferior es la de cloroformo, y la superior de agua. En el segundo ejemplo, la capa inferior es de agua, y la superior de éter.

Segundo caso. — Se recurre a la *destilación fraccionada*. — Con este nombre se designa la separación de los constituyentes de una mezcla líquida por transformación en vapor y condensación ulterior. Está basada en que cada cuerpo puro tiene un punto de ebullición propio y fijo.

Elevando la temperatura de un líquido, su tensión de vapor va aumentando, hasta que iguala a la presión exterior y en ese momento se produce el fenómeno de la ebullición: la substancia comienza a destilar.

Sometiendo a la acción del calor una mezcla de distintos líquidos, el que hierve a temperatura inferior destilará primero: se separa de los otros cuerpos que le acompañaban en la mezcla, condensando parcialmente los vapores que se desprenden.

Estos productos parciales se someten a nuevas destilaciones fraccionadas, consiguiéndose obtener, después de repetir estas operaciones, los cuerpos al estado puro.

Cuando pasa un cuerpo puro, *el termómetro queda estacionado*. En cambio, cuando pasa una mezcla el termómetro no permanece fijo, sino que asciende paulatinamente.

Para esta operación se emplean balones con una tubuladura lateral llamados balones para destilación fraccionada (ver fig. 13 a). En la boca del balón se coloca un tapón que lleva un termómetro, el bulbo del cual viene a hallarse colocado a la altura del tubo lateral de desprendimiento. Este tubo se halla en conexión con un *refri-*

gerante, que sirve para condensar los vapores que destilan, reco-
giéndose liecuados en el extremo de éste.

Los balones para destilación no alcanzan a veces a fraccionar bien las mezclas, porque la corta extensión del cuello no deja espacio suficiente para enfriar y condensar por *reflujo* los vapores de la mezcla, especialmente cuando el punto de ebullición de los componentes es vecino. Es preferible emplear en estos casos las llamadas *columnas de rectificación* (figura 13 *b* y *c*) las cuales tienen distintas formas.

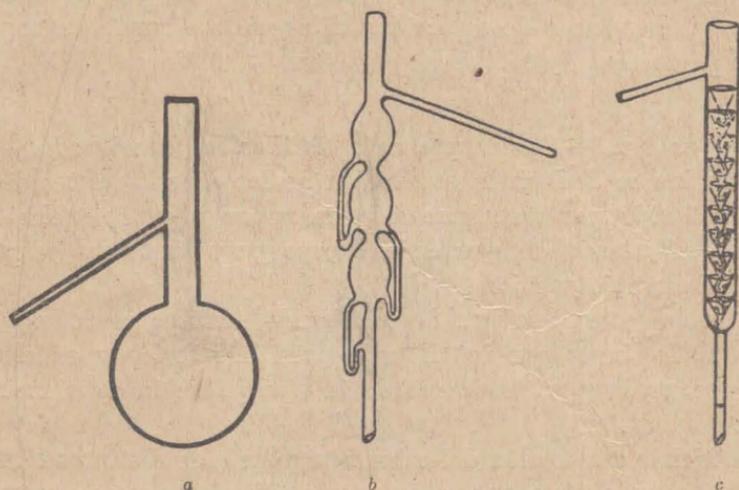


FIG. 13. — Balón de destilación *a*, y columnas de rectificación *b* y *c*.

El fundamento de su empleo es el siguiente: Al destilar una mezcla de líquidos, pasa primero el más volátil, pero siempre arrastra vapores de los otros componentes. Al encontrar en el tubo una gran superficie fría, se condensan, pero entran nuevamente en ebullición por el calor que les cede los vapores que ascienden. La parte volatilizada cada vez más rica del líquido de menor punto de ebullición, sufre así una gran cantidad de condensaciones y evaporaciones que hacen que al llegar al final de la columna éste sea casi puro.

Supongamos tener una mezcla de dos líquidos de los cuales uno hierve a 80° y el otro a 100° .

Destilando esta mezcla, a los 80° comienza a destilar el más volátil de los componentes, es decir, el de menor punto de ebullición; mientras destila todo este compuesto, la temperatura va aumentando hasta llegar a los 100° , temperatura a la que destilará el otro componente (figura 14).

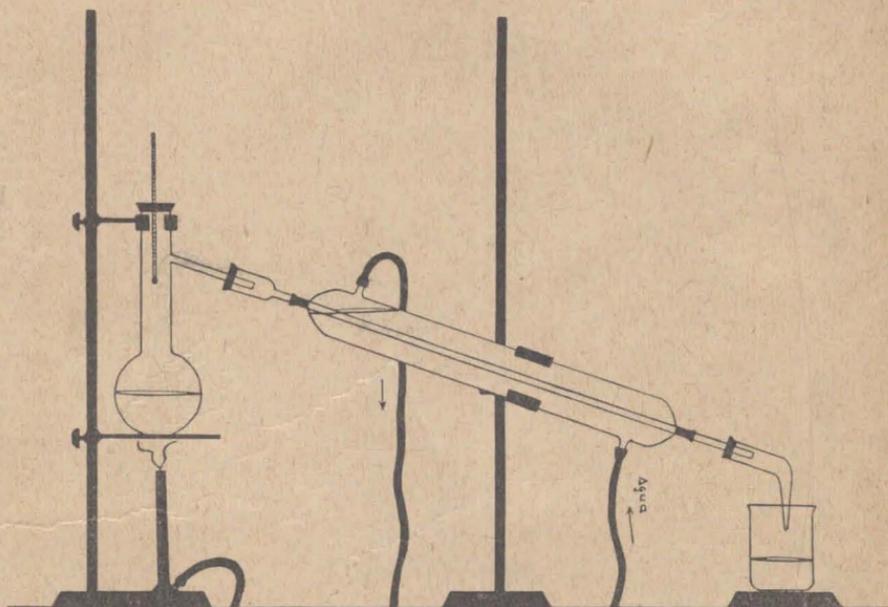


FIG. 14. — Aparato de destilación.

Pero como se comprende, la temperatura no permanecerá fija en 80° , pues tratándose de una mezcla, el punto de ebullición no será fijo, sino que va aumentando gradualmente. Recogiendo las fracciones que pasan entre los 80 y 85° , y de los 95 a 100° , habremos realizado una separación no del todo perfecta, pero en cada una de ellas primará uno de los constituyentes de la primitiva mezcla. En cambio, la fracción que pasa entre 85 y 95° , está formada principalmente por la mezcla.

Para completar la separación, vuelven a destilarse las distintas fracciones por separado. Se destila la porción $80-85^{\circ}$ hasta que el termómetro marque 85° : en el balón quedará una porción de líquido. Se suspende la destilación: al líquido que queda se le agre-

ga la porción 85-95° se vuelve a calentar y se recoge lo que pasa hasta los 85°, junto con la primera porción. Continúase la destilación recogiendo aparte de lo que destila hasta los 95°. Se deja

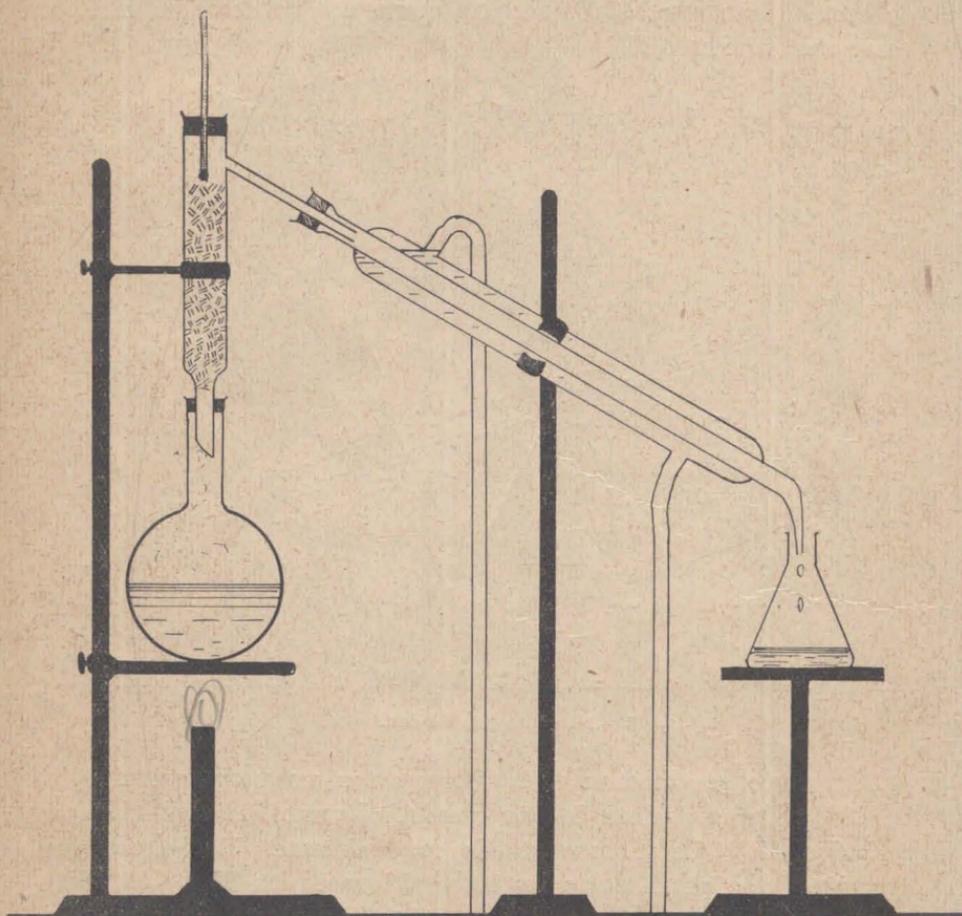


Fig. 15.— Destilación fraccionada con columna de una mezcla de: éter (35°), alcohol (78°) y agua (100°).

enfriar, se agrega la porción 95-100°, vuelve a destilarse, se recoge lo que pasa antes de los 95°, y se recoge una nueva porción 98-100°.

Práctica de la destilación fraccionada.— En un aparato como el que se representa en la figura 15, se coloca una mezcla de éter, alcohol y agua, (20 g. de éter y 60 g. de alcohol y 20 g. de agua).

Se hace circular agua por el refrigerante y se calienta:

1º Se recoge en una probeta lo que destila hasta que el termómetro marque 38°, que estará constituída casi exclusivamente por éter.

2º Se recoge en otro recipiente lo que destila de 38 a 90° que estará constituída en su mayor parte por alcohol, conteniendo algo de éter y agua.

3º Se recoge finalmente lo que destila hasta 100° que estará constituído por agua con algo de alcohol.

Si se quiere hacer una rectificación mejor, terminada esta operación, se limpia el aparato y se coloca en él la fracción primera, destila y recoge solamente lo que pasa hasta 35°; (estará constituída casi exclusivamente por éter). Se deja enfriar y agrega al balón la fracción segunda, se calienta y recoge lo que destile hasta 78°. Al líquido que queda se le agrega la fracción tercera, y destila hasta 78°, y luego hasta 100°.

Con estas distintas fracciones se repite el tratamiento, en caso de que fuera necesario, hasta obtener tres fracciones puras: Una que destile a 35° de éter, otra a 78° de alcohol y una tercera a 100° de agua.

Destilación destructiva.— Hay sustancias que se descomponen por la acción de calor, formando nuevas especies químicas. Este hecho se utiliza para obtener nuevos productos destilándolas a temperaturas elevadas. Un ejemplo de este procedimiento lo tenemos en el “cracking” del petróleo y también en la “destilación destructiva de la madera”.

Destilación al vacío y en corriente de vapor de agua.— Cuando se quiere evitar la descomposición de cierta clase de sustancias por la acción de la temperatura, al destilarlas; lo que sucede generalmente con productos de punto de ebullición elevada, se procede por uno de los procedimientos siguientes:

a) *al vacío.*— Se hace el vacío en un recipiente cerrado unido al refrigerante de un aparato de destilación, con lo cual disminuye el punto de ebullición del líquido, y no es necesario elevar tanto la temperatura. Este procedimiento se emplea para la destilación de los aceites lubricantes, evitándose así el “cracking”.

b) *con corriente de agua.* — Se basa este procedimiento en el hecho de que cuando se destilan líquidos no miscibles la tensión de vapor del uno se suma a la del otro, disminuyendo de este modo, y en forma considerable el punto de ebullición de la mezcla.

Para realizarlo se hace llegar al balón de destilación de un aparato como el representado en la figura 14, una corriente de vapor de agua generado en otro balón, que burbujea en el seno del líquido a destilar, arrastrando, de este modo, a los productos volátiles que contiene, aunque sean de muy distinta temperatura de ebullición. Se emplea este procedimiento, para la destilación de las esencias.

✓ **Separación de principios inmediatos, sólidos de líquidos.** — También aquí pueden presentarse dos casos principales:

- a) *El sólido es insoluble en el líquido.*
- b) *El sólido se halla disuelto en el líquido.*

Primer caso. — Ya hemos visto en detalle en química inorgánica la separación de estas mezclas. Puede recurrirse a la decantación, filtración, centrifugación, etc.

Segundo caso. — Si se somete a la destilación una mezcla formada por un líquido que lleva disuelta una sustancia sólida, fija; el primero destilará, dejando un residuo constituido por el principio inmediato sólido.

Práctica. — Disuélvase un gramo aproximadamente de ácido benzoico en unos 30 cm³ de alcohol. La solución se coloca en un balón de destilación y se calienta a baño maría. Se destila mientras pase alcohol. Obsérvese el aspecto del ácido benzoico que queda como residuo en el balón.

Mediante el empleo de las diferentes técnicas señaladas, se llega a obtener las especies químicas, las cuales luego se reconocen recurriendo a las *constantes* físicas a que nos hemos referido anteriormente.

✓ ANÁLISIS ELEMENTAL

Obtenidas las especies químicas por algunos de los métodos utilizados en el análisis inmediato indicados en el capítulo anterior, es necesario determinar de qué compuesto se trata.

Para ello es preciso, ante todo, reconocer qué elementos entran en su composición. El conjunto de operaciones que tienen ese objeto es lo que se conoce con el nombre de *análisis elemental cualitativo*.

Como los mismos elementos pueden formar distintas combinaciones, una vez conocida su naturaleza se determina las proporciones en que están contenidos en la molécula, para deducir el número de átomos que intervienen en la formación de aquélla. Este es el objeto del *análisis elemental cuantitativo*.

Una de las características de los compuestos orgánicos es que la inmensa mayoría están formados por un número reducido de elementos: los principales son el carbono, el hidrógeno, el oxígeno, el nitrógeno y menos frecuentemente el azufre, los halógenos, el fósforo y el arsénico.

Naturalmente que en las combinaciones orgánicas pueden hallarse todos los otros metales o metaloides, pero estos casos se presentan menos frecuentemente.

✓ **Análisis elemental cualitativo.** *Principio del método.* — Difieren de los seguidos en química inorgánica. Recordemos que para reconocer el ion cloro, por ejemplo, disolvíamos la substancia en agua y agregando una solución de nitrato de plata, se obtenía, si estaba presente el halógeno, un precipitado blanco de cloruro de plata.

Pero en los compuestos orgánicos los elementos no muestran sus propiedades características: un compuesto orgánico halogenado, por ejemplo, no precipita con el cloruro de plata, etc. Esta propiedad se debe a que los átomos de los elementos unidos al carbono, *no se ionizan*, y por lo tanto, no se manifiestan con sus reacciones propias.

Ello es debido a que en las *combinaciones inorgánicas*, los átomos se hallan unidos por electro-valencias; en las *combinaciones orgánicas*, los átomos están ligados al carbono por *co-valencias*; y, por lo tanto, no son ionizables.

Para poder reconocer los elementos unidos al carbono es necesario descomponer la combinación orgánica, preferentemente por acción del calor, en presencia de agentes reductores u oxidantes. Entonces los elementos pasan a formar combinaciones inorgánicas, las cuales son fácilmente identificadas.

✓ **Reconocimiento del carbono.** El carbono es el elemento fundamental y típico de los compuestos orgánicos. Es por consiguiente el que debe investigarse en primer término para saber si una sustancia es o no orgánica.

En algunos casos, cuando se trata de compuestos fijos, que contienen carbono, si se calientan o se hacen arder sobre una lámina de cobre, o níquel, o platino, se observa la formación de un depósito o residuo negro de carbón, que por acción más prolongada del calor desaparece.

Práctica. — Procédase a encender un trozo de algodón, o a calentar un terrón de azúcar y obsérvese el color negro que toman.

En otros casos, cuando se calientan algunas combinaciones con ácido sulfúrico concentrado, el ácido sulfúrico las deshidrata energicamente, y se colorea en pardo o negro por *carbonización* de la sustancia. Este ensayo revela pues, la presencia de carbono en el cuerpo ensayada.

Práctica. — En un tubo de ensayo que contiene ácido sulfúrico concentrado, agréguese una pequeña porción de azúcar en polvo o en granos, y caliéntese con cuidado. Obsérvese la coloración negra que toma toda la masa.

El método generalmente utilizado es distinto a los expuestos. Se basa en la oxidación de la sustancia orgánica, con transformación del carbono en anhídrido carbónico, el cual se reconoce después.

Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese medio gramo aproximadamente de óxido de cobre; luego unos 20 cgs. de la sustancia que quiere investigarse, por ejemplo, azúcar común; úrea; naptalina, etc. Moviendo el tubo procúrese mezclar los dos cuerpos. Echese encima un poco más de óxido de cobre, y tápese luego el tubo de ensayo con un tapón atravesado por un tubo de escape curvado en la forma indicada en la figura 16. La otra extremidad de este tubo llega a la superficie de una solución de hidróxido de calcio. Caliéntese suavemente el tubo que contiene el óxido de co-

bre y la substancia, y se observará un precipitado blanco en la solución de hidróxido de calcio.

Teoría. — El óxido de cobre u óxido cúprico, es una sustancia oxidante, que por calentamiento cede fácilmente oxígeno, pasando a óxido cuproso



Este oxígeno es el que descompone a la substancia orgánica, oxi-

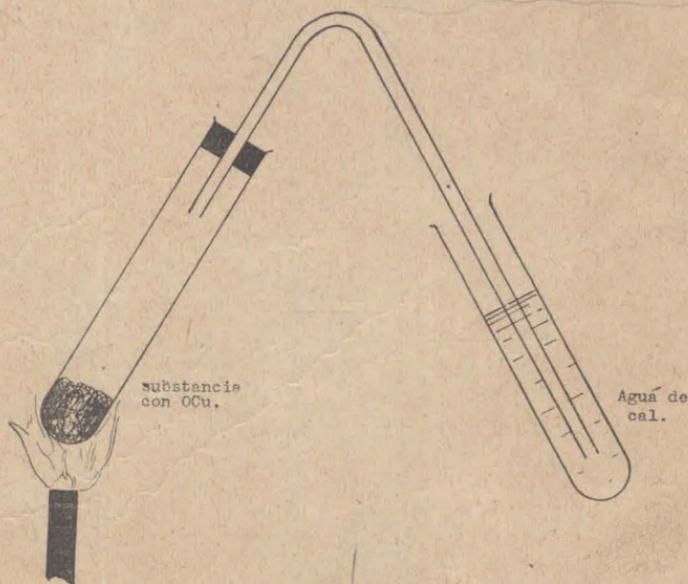
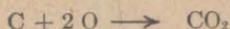


FIG. 16. — Investigación del carbono.

dándola, con la consiguiente transformación del carbono en anhídrido carbónico, gaseoso



Este gas se desprende y es llevado por el tubo de salida a la solución de hidróxido de calcio, en la cual forma carbonato de calcio, que aparece como precipitado blanco:



✓ **Investigación del hidrógeno.** *Principio.* — El hidrógeno se revela por su transformación en agua, cuando se calienta la sustancia orgánica con un oxidante.

Práctica. — Procédase como para la investigación del carbono en el ensayo anterior. Es necesario emplear el óxido de cobre y las sustancias bien secas. Después de calentar, obsérvese en la parte superior del tubo de ensayo las gotitas de agua condensadas.

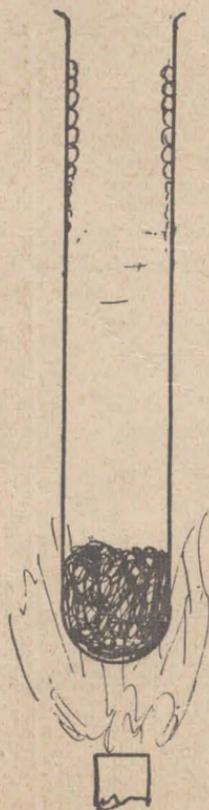
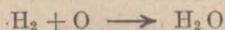


FIG. 17. — *Investigación del H.* — Se calienta la sustancia con OCu y se observan las gotas de agua en el cuello del tubo (todo debe hallarse bien seco).

Teoría. — El óxido de cobre cede oxígeno que se une al hidrógeno de la sustancia para formar agua, (figura 17). Esta solo puede

producirse si el cuerpo investigado tiene hidrógeno: las gotitas de agua condensadas en las partes frías del tubo solo pueden provenir de la oxidación de éste:



Investigación del nitrógeno. *Principio.* — Muchos compuestos orgánicos nitrogenados, calentados con cal sodada, (una mezcla de hi-

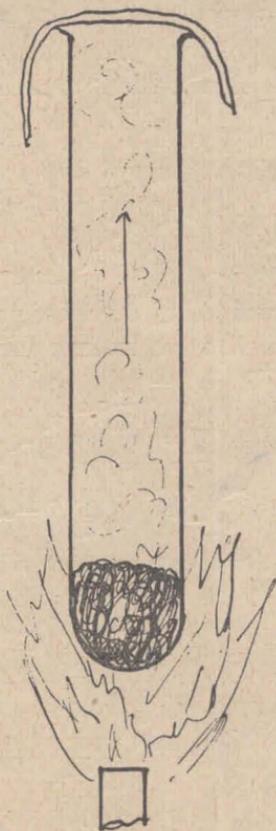


FIG. 18. — Investigación del nitrógeno.

dróxidos de calcio y sodio), desprenden amoníaco, que puede reconocerse por su propiedad de azulear el papel rojo de tornasol expuesto a los vapores que se desprenden.

Práctica. — En un tubo de ensayo coloquense una mezcla hecha de 0.20 grs. de caseína o albúmina y 2-3 grs. de cal sodada. Calientese en un tubo de ensayo y expóngase a los vapores que se desprenden un papel de tornasol rojo humedecido: virará al azul (figura 18).

Método más práctico y de aplicación general el de Lessaigne.

Principio. — Fundiendo las sustancias orgánicas nitrogenadas con potasio metálico, el nitrógeno se transforma en una combinación que se reconoce luego por reactivos típicos. Para que esa combinación se origine, debe existir en la sustancia orgánica analizada el elemento nitrógeno.

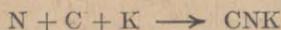
Práctica. — En un tubo de ensayo seco se colocan unos 0.10 grs. de caseína o albúmina, y luego, un trozo no mayor de media lenteja, de potasio metálico.

Precauciones a tomar: evítese el manejo del potasio con los dedos. El potasio deberá cortarse debajo de una capa de kerosene. (Síganse estrictamente las indicaciones del profesor).

Se calienta luego el tubo sobre la llama de un mechero, primero suave, luego fuertemente, hasta que el vidrio se ponga rojo. Dejar enfriar, agregar una o dos gotas de alcohol (1), y luego romper el tubo dentro de una cápsula que contiene unos 20 cm³ de agua. Mezclar bien, filtrar. (Ver figura 19).

Se recogen en un tubo de ensayo unos 5 cm³ de líquido, que se tratan con 4-5 gotas de solución de sulfato ferroso al 1 %, se calienta unos minutos, se deja enfriar, se agrega una gota de solución de cloruro férrico al 5 %, y luego se agrega gota a gota ácido clorhídrico hasta que el líquido se vuelva límpido. Si la sustancia analizada contenía nitrógeno, el líquido tomará un color azul intenso.

Teoría. — Al calentar la sustancia con potasio metálico, si existe nitrógeno éste forma con el carbono de la sustancia y el metal alcalino, cianuro de potasio:



(1) Para descomponer el exceso de potasio, porque si no deflagrará al ponerse en contacto con agua.

El cianuro de potasio pasa en solución al agua. Al agregar luego la solución de sulfato ferroso, se produce por doble descomposición: cianuro ferroso y sulfato de potasio:

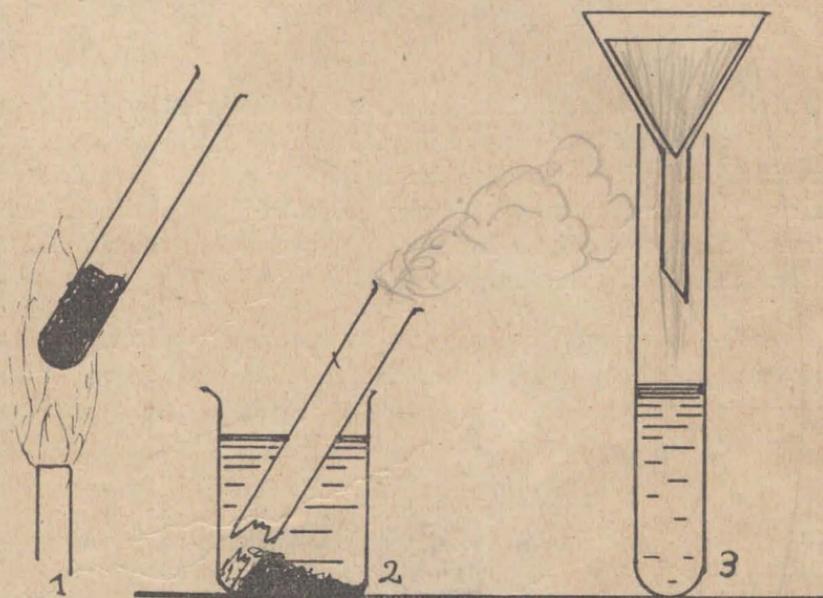
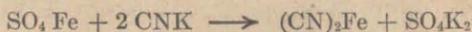
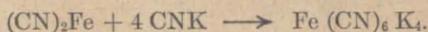


FIG. 19. — Investigación del nitrógeno por el método de Lessaigne. 1) Se calienta la substancia con potasio. 2) Se rompe el tubo en agua. 3) Se filtra el líquido.

El cianuro ferroso que se produce reacciona con un exceso de cianuro de potasio, pasando a ferrocianuro de potasio.



Al agregar el cloruro férrico, se produce, por doble descomposición, ferrocianuro férrico, de color azul, llamado azul de Prusia:



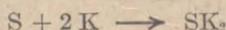
(Hay que agregar ácido clorhídrico porque el medio en que se forma el azul de Prusia es ácido, y el líquido filtrado es netamente alcalino).

Investigación del azufre.—El azufre puede investigarse ya sea transformándolo por reducción en sulfuro, o por oxidación en sulfato.

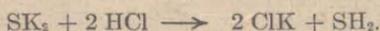
Reconocimiento como sulfuro.—*Principio.*—Fundiendo una substancia orgánica que contiene azufre con potasio metálico, el azufre pasa a sulfuro de potasio, que se reconoce luego por los reactivos de los sulfuros.

Práctica.—Procédase como en el caso de la investigación de nitrógeno, o utilícense 5 cm³ del líquido filtrado. Añádase suficiente cantidad de ácido clorhídrico hasta que la reacción sea ácida al tornasol. A veces se percibe el olor del hidrógeno sulfurado. Agréguese medio cm³ de una solución del bicloruro de mercurio al 1%. Se producirá un precipitado negro.

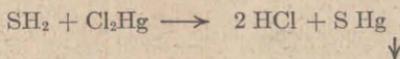
Teoría.—El azufre contenido en la sustancia analizada, al fundirlo con potasio, se combina con éste transformándose en sulfuro de potasio, que se disuelve luego en el agua.



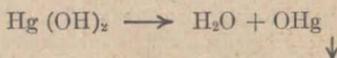
Al agregar ácido clorhídrico, se produce ácido sulfhídrico, por doble descomposición:



que con el bicloruro de mercurio forma un precipitado negro de sulfuro de mercurio.



Nota.—Se acidifica con ácido clorhídrico porque el medio es fuertemente alcalino, y entonces al agregar la solución de bicloruro se formaría hidróxido, y luego óxido de mercurio, rojo, que enmascararía el precipitado de sulfuro:



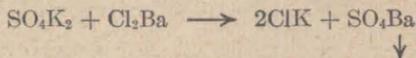
Reconocimiento como sulfato. — *Principio.* — Calentando una substancia orgánica con cuerpos oxidantes, si existe azufre éste pasa a ión SO_4^{--} , que se reconoce por su reactivo típico: sales de bario.

Práctica. — Prepárese una mezcla de partes iguales de nitrato de potasio y carbonato de sodio anhidro: es la llamada *mezcla fundente-oxidante*.

0,20 grs. aproximadamente de la substancia orgánica en la cual quiere investigarse azufre, (caseína, o un poco de clara de huevo), se mezclan bien con 2-3 grs. de la mezcla fundente-oxidante. Se colocan en un pequeño crisol de porcelana, y se recubre con 1 gr. más de mezcla fundente oxidante. Se calienta directamente con un mechero hasta que toda la masa esté fundida. Se deja enfriar, se trata el residuo con agua acidificada con ácido nítrico, se filtra, y se recogen distintas porciones, que han de servirnos para investigar otros elementos (fósforo).

A 5 centímetros cúbicos del líquido filtrado se agrega 0,5 cm. de solución de cloruro de bario: si la solución tenía sulfato, (y por consecuencia, si el cuerpo analizado contenía azufre), se formará un precipitado blanco.

Teoría. — La mezcla de nitrato de potasio y carbonato de sodio oxida completamente la substancia orgánica, llevando los elementos contenidos en ella al máximo de oxidación. El azufre pasa a sulfato, que con la sal de bario que se agrega forma el precipitado característico de sulfato de bario.



Investigación de los halógenos. — Por el ensayo de Beilstein.

Principio. — El ensayo llamado de Beilstein es muy sencillo y casi siempre seguro para reconocerlos. Su fundamento es el siguiente: cuando se calienta una combinación halogenada en presencia

de óxido de cobre, se forma un halogenuro de cobre volátil, que colorea la llama en verde.

Práctica. — Un alambre de cobre, bien limpio, sujeto a un corcho que sirve de mango, se calienta al rojo en su extremo libre, en un mechero de Bunsen, hasta que no dé coloración a la llama. Con esta operación, el cobre se ha recubierto de una capa de óxido de cobre. Se deja enfriar, se toma una pequeña cantidad de la substancia a analizar con la extremidad del alambre de cobre, (empléese por ejemplo, unos cristales de yodoforno o unas gotas de cloroforno), y se lleva luego a la zona interior de la llama no luminosa de un Bunsen. Si la substancia contiene halógeno se produce en la llama una coloración verde ligeramente azulada, debida al halogenuro de cobre que se forma y se volatiliza.

Esta reacción es a veces positiva con substancias que no contienen halógeno, pero contienen los grupos CN, $C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ etc., debido a la formación de compuestos cianicos.

Teoría. — Supongamos que la substancia contiene cloro como halógeno. Al someterlo a la acción de la llama, el halógeno pasa a formar el ácido correspondiente, que reacciona con el óxido de cobre del alambre, dando cloruro de cobre, volátil, que es el que da coloración verde a la llama.

Por fusión. - Principio. — Se calienta la substancia en presencia de cal viva, (óxido de calcio): la combinación orgánica se descompone y si hay halógenos pasan a formar sal por combinación con el óxido de calcio. Si investiga luego el ión halógeno con el reactivo típico: solución de nitrato de plata, en medio nítrico, y se obtendrá un precipitado, cuyo color será:

Blanco	si el halógeno presente es el cloro.
> amarillento	> > > > > bromo.
Amarillo	> > > > > iodo.

Práctica. — 0.20 grs. de substancia (pueden utilizarse las señaladas en el ensayo de Beilstein), se mezclan con 1,5 a 2 grs. de cal viva. La mezcla se coloca en un tubo estrecho, de vidrio infusible, cerrado en una extremidad, y luego se lo calienta sobre un Bunsen, manteniéndolo inclinado, hasta el rojo incipiente. Se deja enfriar, se disuelve el contenido del tubo en agua acidificada con ácido nítrico; se filtra y a una porción del filtrado se agregan gotas de solución de nitrato de plata. Si se produce precipitado obsérvese el color.

Teoría. — El calor descompone la sustancia orgánica, y el hidrácido que se forma a expensas del halógeno y del hidrógeno contenido en aquélla, reaccionan con el óxido de calcio formando haluro de calcio. Supongamos que la sustancia contenga iodo, la reacción será:



que en solución, reacciona con el nitrato de plata precipitando ioduro de plata. En este caso el color del precipitado es *amarillo*.



Investigación del fósforo. *Principio.* — Fundiendo una sustancia orgánica con mezcla fundente-oxidante, si existe fósforo éste es oxidado pasando a ión fosfato, el cual se reconoce precipitándolo con algún reactivo típico.

Práctica. — Procédase como en el caso de reconocer azufre por fusión, utilizando caseína, (o glicerofosfato de calcio o lecitina). En el líquido obtenido finalmente, (puede utilizarse el restante no utilizado en la investigación de azufre), se agrega solución de sulfato de magnesio y amoníaco en exceso, (debe percibirse netamente el olor de amoníaco): por calentamiento, aparece un precipitado blanco. A veces conviene frotar las paredes del tubo con una varilla de vidrio para favorecer la formación del precipitado.

Teoría. — Al fundir la substancia orgánica con la mezcla fundente oxidante, el fósforo pasa a ión fosfato. Este reacciona con el sulfato de magnesio y el amoníaco dando fosfato amónico magnesio, insoluble.



Investigación de otros elementos.— No existen métodos que permitan reconocer directamente el oxígeno en los compuestos orgánicos. Se ha propuesto para su dosaje un método catalítico basado en su transformación en agua por medio del hidrógeno en presencia de níquel o platino como catalizador. Por lo general, se le dosa por diferencia: después de determinar el peso de todos los otros elementos, restando la suma de éstos del peso total de la substancia empleada, se tiene una diferencia que corresponde al oxígeno.

El *arsénico* se reconoce fundiendo la substancia con mezcla fundente-oxidante: se forma arseniato alcalino, que se investiga precipitándolo al estado de arseniato amónico-magnésico.

Para distinguirlo del fósforo que, como hemos visto, da un precipitado análogo, se trata la solución con ácido sulfúrico y zinc: si existe arsénico se desprende hidrógeno arseniado, caracterizable por amarillear un cristal de nitrato de plata que se coloca sobre un papel de filtro en la boca del tubo, etc.

El fósforo se reconoce también calentando la substancia al rojo con magnesio en polvo: humedeciendo el producto una vez frío se desprende fosfamina, reconocible por su olor.

Los otros elementos se reconocen en las cenizas de las substancias, o previa fusión con mezcla fundente-oxidante.

ANÁLISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO

Objeto. — Conocidos los elementos que intervienen en la formación de un compuesto, por el análisis cualitativo, se presenta el problema de conocer las proporciones en que se encuentran esos elementos. Es el objeto del análisis cuantitativo.

Principio. — Los métodos a seguir son muy parecidos a los indicados para la investigación cualitativa. La substancia orgánica,

quemada en presencia de un cuerpo oxidante, (óxido de cobre), es oxidada completamente: el carbono se transforma en anhídrido carbónico, el hidrógeno en agua: si mediante un dispositivo apropiado podemos conocer la cantidad de anhídrido carbónico y de agua que se producen a partir de una porción determinada de substancia a analizar, cálculos sencillos permiten llegar a establecer la cantidad de carbono y de hidrógeno contenidos.

El nitrógeno se dosa midiendo el volumen de nitrógeno que se obtiene de una cantidad de substancia conocida.

Para el oxígeno no existían hasta hace poco métodos que permitieran su dosaje. Se dosaban todos los otros elementos, y luego, por diferencia, se obtenía el contenido en oxígeno. Recientemente, T. Meulen y J. Heslinda, han indicado un método por hidrogenación catalítica en presencia de níquel y transformación en agua.

Dosaje del carbono y del hidrógeno. — La operación de dosar el carbono y el hidrógeno recibe el nombre de *combustión*; y en efecto: Consiste en quemar el carbono y el hidrógeno de la substancia orgánica, exactamente pesada, y en recoger y pesar el anhídrido carbónico y el agua formados a expensas de aquélla. Como cuerpos oxidantes se utiliza óxido cúprico y oxígeno gaseoso, o simplemente aire.

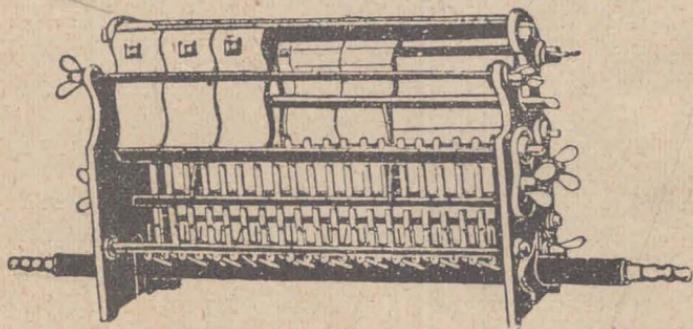


FIG. 20. — Parrilla.

El aparato que se emplea consta de las siguientes partes:
1º *Horno de combustión*, llamado también *parrilla*, el cual como puede observarse en la figura 20 está formado por una serie

de picos de Bunsen que calientan una canaleta de hierro extendida, cubierta con ladrillos refractarios.

2º *Tubo de combustión*: es un tubo de vidrio difícilmente fusible, de una longitud tal que sobrepase unos 3 cm. de cada extremidad de la parrilla, y de un diámetro interior de 12 a 15 milímetros.

3º *Un gasómetro* que se utilizará para hacer pasar una corriente de oxígeno o de aire por el interior del tubo.

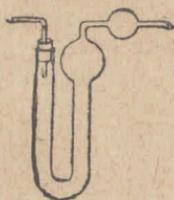


FIG. 21. — Tubo para Cl_2Ca

4º *Aparato para purificar y desecar los gases del gasómetro*. Los gases que se desprenden de éste pasan por frascos lavadores conteniendo una solución concentrada de hidróxido de sodio o de potasio, la cual absorbe el anhídrido carbónico que puede impurificar el oxígeno, y después por frascos lavadores que contienen ácido sulfúrico concentrado, para secar el gas. Si no se eliminara el anhídrido carbónico y el agua contenidos en el oxígeno, que se hace pasar por el tubo, los resultados obtenidos serían falsos, como se comprende.

5º *Tubo en U*, que contiene cloruro de calcio granulado, (figura 21). Este tubo se coloca en la extremidad terminal del tubo de combustión. Se pesa exactamente antes de comenzar a quemar la sustancia, y volviéndolo a pesar después, el aumento de peso corresponde a la cantidad de agua formada a expensa del hidrógeno de la sustancia.

6º *A continuación del tubo en U*, con cloruro de calcio, viene un tubo de forma especial, (figura 22), que contiene una solución concentrada de hidróxido de potasio: una parte de hidróxido y dos partes de agua. La forma del tubo obliga a los gases que pasan a bur-

bujear a través de la solución de hidróxido de potasio, y el anhídrido carbónico arrastrado es retenido, formándose carbonato de potasio.

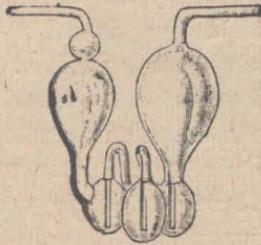


FIG. 22. — Tubo para OHK.

7º *Navecilla de porcelana, o platino*, (figura 23), destinada a contener la sustancia cuyo contenido en carbono e hidrógeno quiere determinarse.

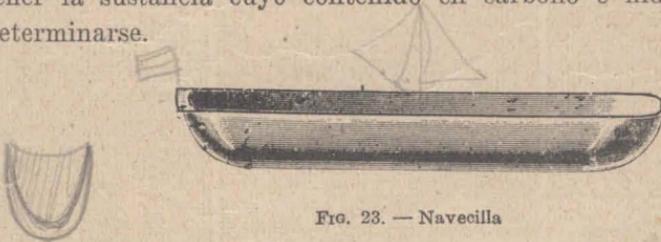


FIG. 23. — Navecilla

Marcha de la combustión.— El tubo de combustión se prepara en la forma que indica la figura 24.

A unos 8 cm. de una de las extremidades del tubo, se coloca un tapón de tela de cobre, de 1 cm., previamente oxidado por calentamiento directo a la llama de un bunsen. Después se coloca una

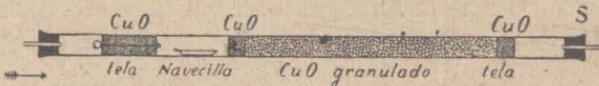


FIG. 24. — Tubo de combustión.

capa de óxido de cobre granulado o en bastoncitos, que llena unos 45 cm. de tubo: sigue otro tapón de tela de cobre oxidado: estos tapones tienen por objeto mantener en su posición el óxido de cobre. Los tapones de tela de cobre deben entrar ajustados

en el tubo, pero no deben dificultar la circulación de los gases por el interior: se puede comprobar soplando por un extremo.

Viene después un espacio de unos diez centímetros, en el cual irá colocada la navecilla con la substancia. Por último, sigue otro tapón de tela de cobre, con un eje de cobre con un anillo terminal, que permite retirarlo cuando sea necesario. Los extremos del tubo se cierran con tapones de caucho, atravesados por tubos de vidrio; por el extremo del tubo, más próximo a la navecilla, penetran los gases provenientes del gasómetro; el otro extremo se halla en contacto con los tubos de cloruro de calcio y de hidróxido de potasio exactamente pesados, (figura 25).

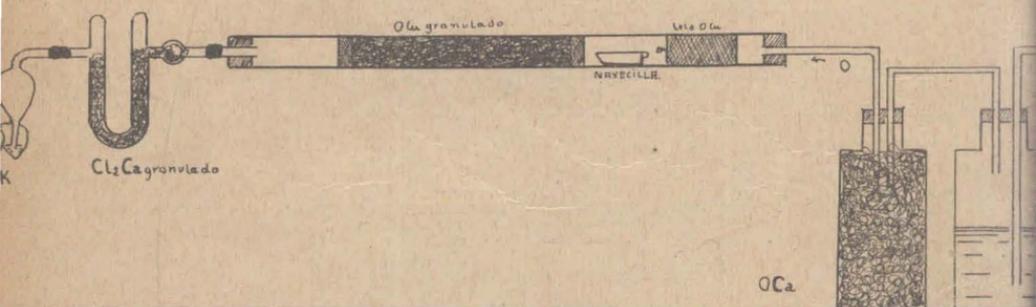


FIG. 25. — Aparato para la valoración del carbono y del hidrógeno.

Antes de comenzar el análisis se tendrá presente que la substancia a analizar debe estar perfectamente seca.

Al comenzar la operación, se pesan exactamente los tubos que contienen cloruro de calcio y la solución concentrada de hidróxido de potasio.

Se pesa una cantidad determinada de la substancia a analizar, colocada en la navecilla y se introduce en el tubo de combustión. La parte terminal de éste, que contiene el óxido de cobre se lleva al rojo. Se introduce la espiral de cobre detrás de la navecilla, se cierra el tubo como se indicó y se comienza a calentar la porción en donde se encuentra la substancia: ésta quema, y los vapores producidos, al atravesar por el óxido de cobre son oxidados; se transforman en agua y anhídrido carbónico, que se recogen en los tubos con cloruro de calcio y con hidróxido de potasio, res-

pectivamente. Al final se hace pasar una corriente de oxígeno o de aire, purificados como se dijo, para arrastrar todo el vapor de agua y el anhídrido carbónico que pudiera quedar retenido en el tubo, y para quemar completamente la substancia.

Terminada la combustión, se retiran los tubos con cloruro de calcio y con solución de hidróxido de potasio, y se los vuelve a pesar. El aumento de peso corresponderá respectivamente, a la *cantidad de agua* producida por el hidrógeno presente en la substancia quemada y a la cantidad de *anhídrido carbónico* formado a expensas del carbono que contenía la muestra pesada.

Ahora bien: para conocer a cuanto hidrógeno corresponde esa agua, recordemos que 2 grs. de hidrógeno, combinándose al oxígeno, dan 18 grs. de agua, y que por consiguiente, para deducir del aumento de peso del tubo con cloruro de calcio el peso del hidrógeno que ha producido esa cantidad de agua, tendremos:

$$H = \frac{\text{peso del agua} \times 2}{18}$$

Para el anhídrido carbónico se hacen las mismas consideraciones: 12 grs. de carbono, uniéndose el oxígeno, dan 44 grs. de anhídrido carbónico, por consiguiente, del aumento de peso del tubo con solución de hidróxido de potasio, que corresponde al anhídrido carbónico formado del carbono contenido en la substancia, deducimos:

$$C = \frac{\text{Peso del anhídrido carbónico} \times 12}{44}$$

Estos datos se refieren a 100 partes de substancia, para determinar la llamada *fórmula centesimal*:

$$H \% = \frac{\text{Peso del agua hallado} \times 2 \times 100}{\text{Peso de la substancia quemada} \times 18}$$

$$C \% = \frac{\text{Peso de anhídrido carbónico hallado} \times 12 \times 100}{\text{Peso de la substancia quemada} \times 44}$$

Tomemos un ejemplo:

Dosaje del carbono y del hidrógeno:

Peso de la substancia	0,2158
» del agua formada (1)	0,1360
» » anhídrido carbónico formado (2) . .	0,5606

$$\text{Hidrógeno} = \frac{0,136 \times 2 \times 100}{0,2158 \times 18} = 7 \%$$

$$\text{Carbono} = \frac{0,5606 \times 12 \times 10}{0,2158 \times 44} = 70,85 \%$$

Dosaje del nitrógeno. — El método de Dumas, que utiliza también la parrilla, es el único que consideraremos.

La sustancia orgánica exactamente pesada en la navecilla, se quema en presencia de óxido de cobre II, (figura 26), el nitrógeno que

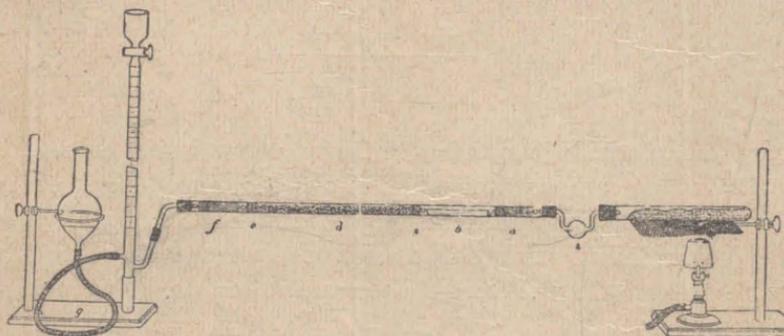


FIG. 26. — Valorización del N

se produce se purifica de los otros gases que se forman simultáneamente, y se recoge en un aparato especial, llamado nitrómetro, que permite medir el volumen formado. Para descomponer los óxidos de nitrógeno que pudieran producirse, se emplea una espiral de cobre reducido.

Como se comprende, es necesario eliminar completamente el aire contenido en el aparato: el aire se desplaza con una corriente de

(1) Dado por el aumento de peso del tubo de cloruro de calcio.

(2) Dado por el aumento de peso del tubo de solución de hidróxido de potasio

anhidrido carbónico, que se obtiene calentando en un tubo bicarbonato de sodio: se produce una corriente de anhidrido carbónico que haciéndola circular por el interior del tubo desaloja el aire. El nitrógeno que se forma en la combustión de la sustancia se recoge sobre una solución concentrada de hidróxido de potasio: el anhídrido carbónico queda retenido por ésta formando carbonato de potasio.

Terminada la combustión de la sustancia, se hace pasar otra vez por el tubo la corriente de anhidrido carbónico que arrastra todo el nitrógeno, y luego se mide el volumen, anotando al mismo tiempo la presión y la temperatura.

Del volumen de nitrógeno obtenido en esas condiciones de presión y temperatura, se deduce el que ocuparía a 0° y 760 mm. de presión, mediante las fórmulas deducidas de las leyes de Gay-Lussac y de Mariotte:

$$V_{0\ 760} = \frac{V (p-f)}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

en donde:

V_0 = volumen a 0° y 760 mm.

V = volumen leído a la temperatura t y a la presión p

0,003665 = coeficiente de dilatación de los gases.

f = tensión de vapor de la solución de hidróxido de potasio a la temperatura y presión consideradas.

Multiplicando el volumen V_{0760} por el peso de un centímetro cúbico de nitrógeno a 0° y 760 mm., que es 0,0012507, se obtiene el peso del nitrógeno contenido en la cantidad del compuesto quemado. El peso obtenido se relaciona a cien partes de sustancias mediante la fórmula:

$$\frac{\text{peso de sustancia quemada}}{\text{nitrógeno contenido}} = \frac{100}{x}$$

Veamos un ejemplo:

Dosaje del nitrógeno

Peso de la substancia	0,200
Volumen de nitrógeno	$V_t = 23^{cc},25$
Temperatura	$t = 20^{\circ} 5$
Presión barométrica	$p = 761^{mm},3$
Tensión de la solución	$f = 14,5$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Nitrógeno de la} \\ \text{substancia pesada:} \end{array} \right\} = \frac{23^{cc},5 (761^{mm},3 - 14,5)}{760 (1 + 0,003665 \times 20^{\circ} 5)} \times 0,0012507 = 0,0265 \%$$

$$\text{Nitrógeno \%} = \frac{100 \times 0,0265}{0,200} = 13,21$$

Determinación del oxígeno. - Se determina por diferencia, como hemos dicho. Una vez determinados los porcentajes de los otros elementos que constituyen una substancia, la diferencia entre la suma de éstos y 100, corresponde al oxígeno.

Tomemos el ejemplo de la substancia analizada, formada solamente por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, de la cual hemos obtenido los siguientes datos:

Carbono	70,85 %
Hidrógeno	7,— »
Nitrógeno	13,21 »
	<hr/>
	91,06 %

La diferencia entre 100 y 91.06, corresponde al oxígeno. Por consiguiente:

Oxígeno	8,94 %
-------------------	--------

NOTAS

1170 403

NOTAS

CAPITULO IV

FÓRMULA EMPÍRICA O BRUTA

✓ **Determinación del peso molecular de una especie química:** *Determinación del peso molecular de un gas, o de un líquido o sólido transformable en gas.* — Hipótesis de Avogadro y Ampere. — Método de Víctor Meyer. — Volumen molecular. — *Determinación del peso molecular de un sólido no volátil pero soluble.* — Fórmula molecular. — Fórmula de constitución o estructural.

Mediante los métodos cuyos principios generales hemos esbozado en el capítulo anterior, se llega a conocer la proporción centesimal de los elementos que intervienen en la composición molecular de una sustancia.

De estos datos hay que deducir la fórmula. Para traducir los números obtenidos, que indican porcentajes de elementos, en átomos de éstos, hay que dividir los porcentajes por los respectivos pesos atómicos.

Tomemos un ejemplo: El análisis elemental cuantitativo de una especie química ha dado los siguientes resultados:

Carbono	40,00 %
Hidrógeno	6,66 »
Oxígeno (por diferencia).	53,34 »
	<hr/>
	100,00 %

Dividiendo los pesos de carbono de hidrógeno y de oxígeno por sus respectivos pesos atómicos, se transforma el valor centesimal en valor centesimal atómico. Tenemos entonces: para el carbono:

$$C = \frac{40}{12} = 3,33$$

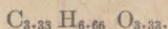
para el hidrógeno

$$H = \frac{6,66}{1} = 6,66$$

y para el oxígeno

$$O = \frac{53,34}{16} = 3,33$$

La fórmula centesimal atómica, de dicho compuesto es pues



Ahora bien, para encontrar la fórmula de un cuerpo, es necesario recordar que el número de átomos que encierra una molécula es siempre un número entero. Para transformar las fracciones en enteros se dividen dichos números por el menor de ellos; en este caso 3,33. Resultará entonces:

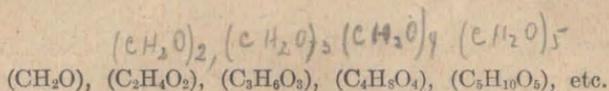
$$C = \frac{3,33}{3,33} = 1$$

$$H = \frac{6,66}{3,33} = 2$$

$$O = \frac{3,33}{3,33} = 1$$

En definitiva tenemos $C_1 H_2 O_1$, que expresa la *relación* en que están los átomos en la molécula. Esta fórmula así determinada es la llamada *fórmula empírica*, o *fórmula bruta*, la cual sólo expresa la *relación en que se encuentran los átomos en la molécula*: para cada átomo de carbono hay dos de hidrógeno y uno de oxígeno.

Pero la fórmula empírica no indica el número de átomos de carbono contenidos en la molécula; el compuesto puede tener cualquiera de las siguientes fórmulas las cuales siempre mantienen la relación hallada:



La fórmula empírica es por consiguiente la fórmula más simple, o mínima, de un cuerpo, y podemos expresarla en esta forma: $(CH_2O)_n$. Se concibe fácilmente que muchos cuerpos tendrán la misma fórmula bruta; lo que variará ha de ser el valor de n , como vimos en los ejemplos citados.

Para hallar el valor de n es preciso determinar el peso molecular de la sustancia.

Determinación del peso molecular de una especie química.— Los principios sobre los cuales se basa la determinación de los pesos moleculares, son lógicamente, los mismos que para las sustancias inorgánicas.

La teoría molecular es el fundamento de los mismos; y en resumen consiste en comparar el *peso* de la molécula considerada, con el de la molécula de hidrógeno, tomada como referencia.

En la determinación del peso molecular de una sustancia puede recurrirse a métodos físicos o métodos químicos. Los primeros son los más empleados y los que veremos a continuación. Pueden presentarse varios casos, pero sólo consideraremos dos:

- 1) Que sea un gas, o un líquido o sólido que pueda transformarse en vapor sin descomponerse.
- 2) Que sea un sólido o líquido no volátil, pero soluble. (Si fuera insoluble en todos los disolventes, no puede determinarse su peso molecular por vía física).

Determinación del peso molecular de un gas, o de un líquido o sólido transformable en vapor.— *Hipótesis de Avogadro y Ampere* — Es uno de los métodos físicos más importantes y está basado en la determinación de la densidad de un gas o de un vapor.

Recordemos que la hipótesis de Avogadro - Ampere establece que: *Volúmenes iguales de diferentes gases, tomados en iguales condiciones de presión y de temperatura contienen el mismo número de moléculas.*

Si por consiguiente un litro de un gas X cualquiera pesa 1 gramo, y un litro de otro gas X_1 pese 2 gramos, deduciremos que en igual relación están los pesos de las moléculas; y por consiguiente las moléculas del gas X_1 pesan el doble que las del X.

Los pesos moleculares se han determinado en relación al hidrógeno, y a éste, para no darle un peso atómico de 0,50 (su molécula es biatómica) se le ha dado el peso molecular de dos, por lo cual, en realidad, el peso molecular es el doble de la relación entre el peso de un volumen de un gas a una temperatura y presión determinada, y el peso de idéntico volumen de hidrógeno, en idénticas condiciones.

Recordemos por último que una molécula gramo de hidrógeno ocupa un volumen de 22.4 litros, a 0° y 760 mm. de presión, y que pesa 2 gramos.

El volumen de 22.4 litros es lo que se llama *volumen molecular*; y el *peso en gramos de 22.4 litros, a 0° y 760 mm. de cualquier substancia llevada al estado de vapor representa el peso molecular.*

Lo que interesa por consiguiente es conocer el peso de un volumen cualquiera de substancia llevada al estado de gas o de vapor medida a 0° y 760 mm. y de ahí deducir cuanto pesará el volumen de 22.4 litros, para saber cual será su peso molecular.

Esta determinación se efectúa con el aparato de Víctor Meyer.

✓ **Método de Víctor Meyer.** — El aparato se halla representado en la figura 27. Consta de un tubo interno, *a-b*, de vidrio resistente, de la forma indicada, y de otro externo *c-d*, que sirve para calentarlo. El tubo *a-b* lleva uno lateral, *e* de desprendimiento, que vá a desembocar en un cristizador con agua o mercurio y que puede introducirse debajo de una campana graduada, *f*, como representa la figura. El extremo del tubo *a-b* se cierra con un tapón de goma, herméticamente.

Marcha de la operación. — En el tubo externo *c-d*, se coloca un líquido que hierva a una temperatura superior a la cual se trans-

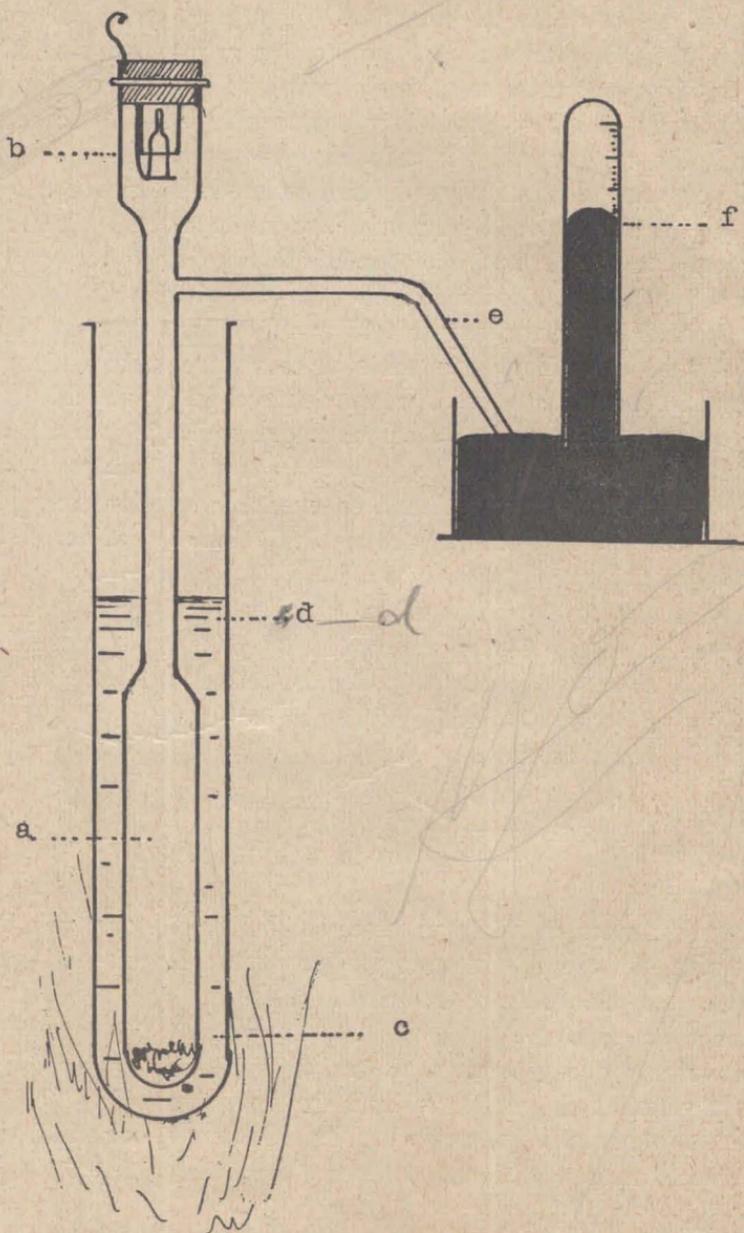


FIG. 27. — Aparato de Victor Meyer.

forma en gas o vapor, el compuesto cuyo peso molecular quiere determinarse. Se cierra el extremo *b* del tubo interior, y se calienta el líquido contenido en *c* hasta una ebullición tranquila. El aire contenido en *a-b* se expande y escapa a través del tubo lateral *e*, sumergido en el agua. Cuando la temperatura del tubo *a-b* se vuelve constante, las burbujas de aire cesan de escapar por *e*; entonces se llena de agua la campana *f*, se invierte, y se coloca sobre el extremo de *d*. Se retira el tapón del tubo *b*, y una cantidad pesada de substancia, contenida en una pequeña botellita *g*, totalmente llena, (aproximadamente 0.05 grs.), se hace caer en el interior del tubo *a-b*. Esta substancia al caer en el tubo caliente, se evapora inmediatamente, y el vapor desaloja un volumen igual de aire, que va a recogerse en la campana graduada *f*. Terminado el desprendimiento de vapores, se mide el volumen *V_t* de gases contenido en la campana *f*; y teniendo en cuenta la presión atmosférica y la temperatura ambiente se deduce del volumen medido, el volumen que ocuparía a 0° y 760 mm.: $V_{0-760 \text{ mm}}$.

Ahora tenemos todos los datos. Conocemos el peso *p* de substancia que, al estado de vapor ocupa, a 0° y 760 mm., un volumen $V_{0-760 \text{ mm}}$. Por consiguiente, podemos deducir el peso de substancia que, a 0°, y 760 mm., ocupará un volumen de 22.4 ltr. por una simple regla de tres:

$$\begin{array}{l} p \text{ grs.} \quad \text{—————} \quad V_{0760 \text{ mm.}} \\ x \text{ } \quad \text{—————} \quad 22,4 \text{ lts. a } 0^{\circ}\text{-760 mm.} \end{array}$$

Pero el volumen de 22.4 ltrs. es el *volumen molecular*, vale decir, el volumen que ocupa el *peso molecular*; por consiguiente *x* representa el peso molecular de la substancia.

Veamos un ejemplo:

Supongamos que pesamos 0,18 grs. de substancia y hemos obtenido un volumen de gas de 56 cm³. (ya reducido a 0° y 760 mm. aplicando la fórmula que se indica en el Tomo I, pág. 102) ¿cuál será el peso molecular de la sustancia? Sabemos que:

$$\begin{array}{ll} \text{P. M. substancia cualquiera ocupa} & \dots \quad 22,400 \text{ cm}^3 \\ \text{y que 0,18 g. de la muestra ocupa} & \dots \quad 56 \text{ } \end{array}$$

luego

$$P. M. = \frac{0,18 \times 22,400}{56} = 72$$

✓ **Determinación del peso molecular de un sólido no volátil, pero soluble.**— Los disolventes empleados pueden ser diversos, lo importante es que el sólido se disuelva. El procedimiento utilizado se conoce con el nombre de *método crioscópico* o de Raoult, y se basa en lo siguiente:

Cuando una sustancia se disuelve en un disolvente, el punto de congelación de éste disminuye. Así, por ejemplo, el agua pura se solidifica a 0°, en cambio una solución de cloruro de sodio se congela a menos de 0°, y el punto de congelación es tanto menor, cuanto mayor es la cantidad de sustancia disuelta (dentro de cierta concentración).

Se ha encontrado que el descenso en el punto de congelación es proporcional a la cantidad de sustancia disuelta.— Raoult estableció la ley que dice así: « El descenso en el punto de congelación de una solución diluida y no disociada, es proporcional a la concentración del cuerpo disuelto » es decir al número de moléculas gramos contenidos en la unidad de volumen.

Si llamamos Δt a la disminución provocada por la disolución de p gramos de sustancia en 100 gramos de disolvente, el cociente $\frac{\Delta t}{p}$ que recibe el nombre de *coeficiente específico de depresión*, da el valor de la disminución, para las soluciones que contienen disuelto 1 gr. de sustancia en 100 de disolvente.

Si se multiplica el coeficiente de depresión por el peso molecular de la sustancia disuelta, se obtiene un valor, llamado *coeficiente de depresión molecular* (K), que es constante para cada disolvente, cualquiera que sea la sustancia disuelta:

$$M \frac{\Delta t}{p} = K$$

M = Peso molecular.

K = Constante de depresión molecular.

Handwritten notes:

$$\frac{M \Delta t}{p} = \frac{M_1 \Delta t_1}{p_1} = K$$

$$p_1 M \Delta t = p M_1 \Delta t_1 = K$$

Conocido el valor de K para un disolvente, es posible hallar el peso molecular de una substancia disolviéndola en dicho disolvente y hallando el descenso Δt que producen la solución de p gramos de substancia en 100 gramos de disolvente, aplicando la fórmula deducida de la anterior:

$$M = K \frac{p}{\Delta t}$$

Consideremos un ejemplo. El análisis elemental de una especie química nos ha dado la fórmula bruta o empírica $(\text{C H}_2 \text{O})_x$.

Supongamos que esa substancia sea soluble en agua, disolvamos una cantidad cualquiera, por ejemplo 0.30 grs., en 25 cm³. En 100 cm³. habrá disueltos 1.20 grs.; por consiguiente $p = 1.20$ grs.

La *constante de depresión molecular* para el agua es 18.5.

Ahora se procede a determinar el punto de congelación de la solución; y sea éste de $-0,182^\circ$. Como el agua congela a 0° , la diferencia entre el punto de congelación del disolvente puro y la solución es de $-0,182$. Por consiguiente $\Delta t = -0,182$.

Aplicando la fórmula para crioscopia, tenemos:

Peso molecular de la substancia disuelta

$$M = 18,5 \frac{1,20}{0,182} = 122$$

Por consiguiente el peso molecular de la substancia cuya fórmula empírica es $(\text{C H}_2 \text{O})_x$ es 122.

Otro razonamiento que nos lleva a los mismos resultados es el siguiente:

La experiencia ha demostrado que el peso gramo molecular disuelto en un litro de solución acuosa, produce, para las sustancias orgánicas no disociables un descenso crioscópico de $-1,85$. El problema se reduce entonces a disolver un peso cualquiera, pero conocido en cantidad suficiente hasta formar 1 litro de solución y terminar su descenso crioscópico y establecer luego qué cantidad será necesario disolver para obtener un descenso de $-1,85$. Esa cantidad representará el peso gramo molecular.

En el caso anterior decíamos:

$$\begin{array}{l}
 \text{Si } 12,0 \text{ g } \text{‰} \text{ produce un descenso de } -0,182 \\
 x \quad \text{ } \text{ } \text{ producirá } \quad \quad \quad \text{ } \quad \text{ } -1,85 \\
 x = \frac{12 \times 1,85}{1,82} = 122
 \end{array}$$

Fórmula molecular. - Conocida la fórmula empírica y el peso molecular de una especie química, podemos encontrar la *fórmula molecular*, que es la que indica el número de átomos que constituyen la molécula.

La fórmula empírica expresa la fórmula mínima; o sea la agrupación o relación atómica mínima contenida en la molécula; el peso molecular señala el peso total de la misma: dividiendo el peso molecular por el peso de la suma de los átomos de la fórmula mínima, tendremos el valor del coeficiente n , y por lo tanto, el que ha de corresponder a cada átomo.

Un ejemplo aclarará estos conceptos. La fórmula empírica de la especie química analizada es $(\text{CH}_2\text{O})_n$. La suma de estos pesos atómicos es:

C	12
2 H	2
O	16
	30

El peso molecular, hallado por crioscopía es 122. Dividiendo $122 : 30$ obtenemos 4. Vale decir, que la fórmula mínima (o empírica) está contenida 4 veces en la molécula, y por consiguiente habrá 4 átomos de de carbono, 8 de hidrógeno y 4 de oxígeno, lo que representamos por $(\text{C H}_2 \text{ O})_4$ ó $\text{C}_4 \text{ H}_8 \text{ O}_4$.

✓ **Fórmula de constitución o estructural** - Determinada la fórmula de un compuesto orgánico, queda aún por determinar *como se hallan distribuidos los átomos en la molécula*. En efecto: se comprueba que en muchos casos, dos o más compuestos *diferentes tienen la misma fórmula molecular*, y sin embargo *difieren por sus propiedades físicas y químicas*. Es el fenómeno llamado de *isome-*

ría al cual nos hemos referido ligeramente en páginas anteriores y sobre el que volveremos después.

Si las propiedades de las substancias dependieran exclusivamente de la naturaleza y del número de los átomos presentes, no podría concebirse que dos substancias poseyeran la misma fórmula molecular y diferentes propiedades. Hay que deducir lógicamente, que cuando tal hecho ocurre, es debido a que *la constitución de las moléculas de esos compuestos es distinta*; y puesto que la molécula se halla formada por átomos, que los átomos *se hallan distribuídos de distinta forma*.

Una comparación permitirá fijar este concepto: con el mismo número de ladrillos, baldosas, etc., pueden formarse diferentes edificios. El número de ladrillos, baldosa, etc., representaría el número de átomos; que agrupados en forma distinta pueden constituir distintas *moléculas*.

El químico utiliza esquemas que permiten representar adecuadamente la estructura de las moléculas, teniendo en cuenta la valencia de los elementos que forman el compuesto, y las propiedades físicas y químicas del mismo.

Estas fórmulas son las llamadas *fórmulas de constitución*.

NOTAS

Me gusta el vino

Me gusta el vino

pla } Pero, si el agua es de un arroyo cristalino
me gusta el vino

Phrase

Angelica

noques divinos

me encantado

de Argentina

no
fueron
en 1933
ambos
estudios

re alquiler
este espacio

El agua de plátano
se nada libre al mundo
se ha convertido en un
bien común

NOTAS

CAPITULO V

FUNCIONES QUIMICAS

✓ **Grupos funcionales.** *El carbono en la estructura molecular.* — División de la química orgánica. Series. — Hidrocarburos. *Derivados halogenados.* — Alcoholes. — Aldehídos. — Ácidos. — Esteres. — Eteres. — *Funciones simples y múltiples.* — *Funciones nitrogenadas: Aminas. Bases amoniacaes. Amidas. Nitrilos. Isonitrilos.* — *Cuerpos cíclicos.* — *Funciones primarias, secundarias y terciarias.* — *Nomenclatura de los compuestos orgánicos.* — ISOMERIA. — *Isomeria de posición.* — *Isomeria de compensación.* — METAMERIA. — *Polimería.* — *Tautomería.* — ESTEREOQUIMICA. — *Isomería óptica.* — *Carbono asimétrico.* — *Estéreoisomería etilénica.* — *Representación de los estéreoisómeros.*

Grupos funcionales. — Comparando el comportamiento de distintos cuerpos orgánicos frente a los reactivos, se observa que algunos reaccionan de manera análoga. Se dice de estos cuerpos, que tienen la misma «función química», que puede definirse, como «una agrupación atómica especial que imprime a los cuerpos en que se halla, un carácter y una forma de actuar característica».

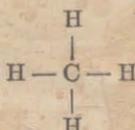
La función química de un cuerpo es, pues, la propiedad que tiene de reaccionar de una manera especial, determinada para cada caso, e idéntica para todos los cuerpos de la misma función.

Así como en química inorgánica la función ácida depende de los iones H y la básica de los OH, en química orgánica ocurre algo parecido: en la «fórmula de constitución» de los distintos compuestos que poseen función análoga, se encuentran siempre grupos

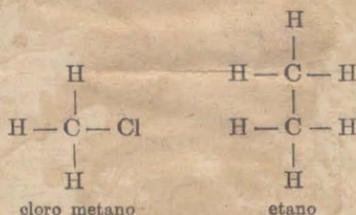
de átomos ligados entre sí de una manera especial, que reciben el nombre de « grupos funcionales » característicos para cada función.

✓ **El carbono en la estructura molecular.** — El carbono es el elemento esencial, a partir del cual se forman todos los compuestos de la química orgánica y ello es posible debido a la facultad que tiene de cambiar una o más de sus cuatro valencias entre sí, para formar cadenas más o menos largas, substituyendo las restantes por átomos de hidrógeno, radicales o grupos funcionales diversos.

Así por ejemplo, el compuesto más sencillo orgánico sería un átomo de carbono con sus cuatro valencias saturadas por H.



De este compuesto se pueden derivar una infinidad, con reemplazar hidrógenos con radicales distintos o con otras valencias de nuevos carbonos, por ejemplo:

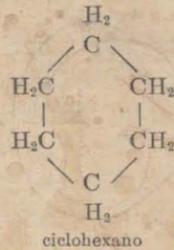
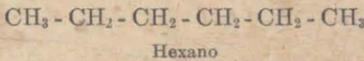


Estas cadenas pueden ser abiertas, es decir con sus extremos libres, o cerradas, con todos sus carbonos unidos entre sí formando un ciclo, de donde deriva la posibilidad de obtener dos tipos distintos de compuestos, que permiten dividir a la química orgánica en « dos series ».

✓ **División de la química orgánica.** — *Series.* — Los átomos de carbono se unen entre sí formando cadenas más o menos largas, rectas o ramificadas. Los compuestos que contienen estas

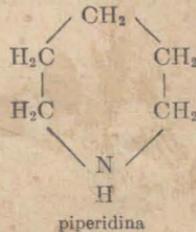
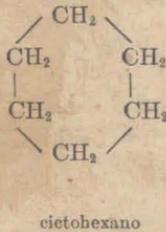
cadena de carbono reciben el nombre de *compuestos alifáticos*, o *grasos*, derivada esta última designación del hecho de que intervienen compuestos de este tipo en la constitución de las grasas.

Pero se conocen compuestos en cuya composición intervienen también cadenas de átomos de carbono, pero ésta se halla formando un *ciclo o anillo*:



Los primeros carecen de ciclo y constituyen la *serie acíclica*; los segundos, con un anillo o ciclo de átomos de carbono, forman la llamada *serie cíclica*.

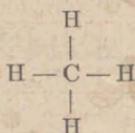
En el anillo, puede haber un átomo o radical bivalente que reemplace un grupo CH_2 también bivalente. Entonces, no todos los eslabones que constituyen la cadena son iguales: de ahí la división de los compuestos cíclicos en *homocíclicos*, como el ciclohexano, y en *heterocíclicos*, como la piperidina.



✓ **Hidrocarburos.** — Los compuestos fundamentales de la química orgánica son los *hidrocarburos*, combinaciones del carbono con el hidrógeno. Puesto que el carbono es tetravalente, podemos repre-

sentarlo así: $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$. Suponiendo que cada valencia se halla satu-

rada por un átomo de hidrógeno, tendremos el hidrocarburo más simple, llamado metano:



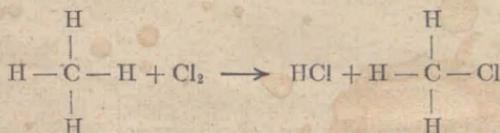
Volveremos a estudiarlos con más detención, pero ahora los utilizaremos para demostrar cómo pueden obtenerse la mayor parte de las funciones partiendo de ellos.

Los hidrocarburos son poco activos: para que la molécula orgánica muestre tendencia a reaccionar, es necesario reemplazar el hidrógeno por otros elementos o radicales.

La sustitución directa del hidrógeno de un hidrocarburo es por lo general algo difícil, y la oxidación directa no es realizable en la mayor parte de los casos.

Derivados halogenados. — En cambio, es fácil reemplazar el hidrógeno por los elementos del grupo de los halógenos, especialmente el cloro. En los *hidrocarburos saturados*, (ver más adelante), los únicos a que nos hemos referido hasta el presente, sometidos a la acción del cloro, es posible substituir un átomo de hidrógeno por uno de cloro, al mismo tiempo que otro átomo de este elemento se desprende con el hidrógeno reemplazado, para formar ácido clorhídrico.

Partamos del hidrocarburo fundamental, el metano. Por la acción del cloro, se forma un derivado clorado del metano, al mismo tiempo que el hidrógeno substituído forma ácido clorhídrico:

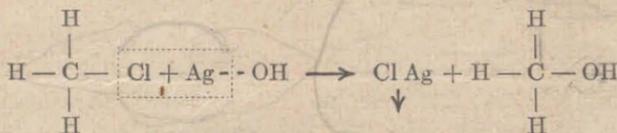


Esta reacción que tiene lugar por la afinidad del cloro hacia el carbono, puede repetirse varias veces, y por la acción prolongada

del cloro se consigue reemplazar todos los átomos de hidrógeno por otros tantos de cloro.

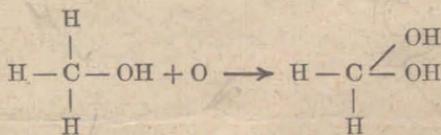
Obtenido el derivado halogenado, ClCH_3 , el nuevo cuerpo tiene mayor tendencia a reaccionar que el hidrocarburo de origen, y el átomo de cloro es fácilmente reemplazable por otros elementos o radicales.

Tratándolo por el óxido de plata húmedo, (que funciona como hidróxido de plata, por su solubilidad, aunque débil, en el agua), o por óxido de mercurio, etc., el átomo de halógeno se une al metal, y en la molécula es substituído por un grupo hidróxilo:

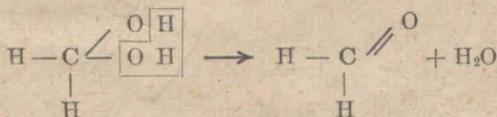


✓ **Alcoholes.** — El cuerpo obtenido es un *alcohol*. Un alcohol es pues, un hidrocarburo en el cual un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un grupo hidroxilo: la función alcohólica está caracterizada por el grupo funcional OH.

El grupo hidroxilo confiere a los átomos de hidrógeno ligados al mismo átomo de carbono, una actividad especial. Se dejan oxidar fácilmente. Pero cuando dos hidroxilos se hallan unidos a un mismo átomo de carbono, el compuesto formado es inestable y pierde una molécula de agua, el átomo de oxígeno del hidroxilo restante queda unido por dos valencias al átomo de carbono, y toma origen una nueva función: aldehído.

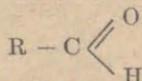


inestable

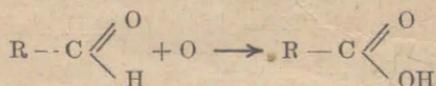


Aldehidos. — Se obtiene así un cuerpo cuyo grupo funcional es

$$-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown H \end{array}$$
 característico de la función *aldehido*. En los aldehidos pues, existe un grupo funcional característico: un átomo de carbono, ligado a un resto cualquiera, (que en adelante representaremos por R. y puede ser un radical o un átomo de hidrógeno, como en el ejemplo elegido), está unido por dos valencias a un átomo de oxígeno y por la otra valencia a un átomo de hidrógeno.



La oxidación de los alcoholes puede llevarse más allá del término aldehido, también el átomo de hidrógeno del grupo aldehídico puede transformarse en grupo hidroxilo. Aparece en este caso, una nueva función, y un nuevo grupo funcional: el grupo carboxilo que caracteriza a los ácidos orgánicos.

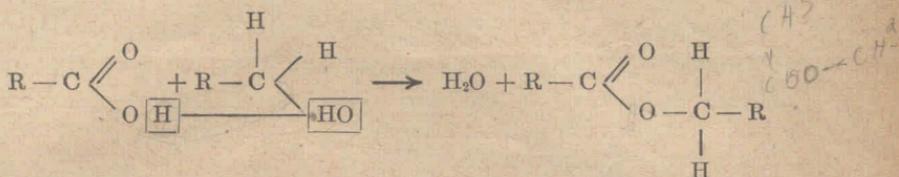


Acidos. — En este caso el cuerpo formado por oxidación es estable, por cuanto en ese mismo átomo de carbono sólo existe un grupo hidroxilo. El átomo de hidrógeno de éste es fácilmente reemplazable por metales, la solución acuosa de estos cuerpos enrojece el tornasol, etc. Los compuestos que contienen esa agrupación especial

$$-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$$
 se comportan, pues, como *ácidos*, constituyen los *ácidos orgánicos*, caracterizados por la presencia de uno o varios grupos funcionales $-C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$; este grupo recibe el nombre de *carboxilo*.

✓ **Esteres.** — Los alcoholes, caracterizados por su grupo OH, se comportan en muchos casos como las bases inorgánicas. Haciendo actuar un ácido orgánico sobre un alcohol, se obtienen compuestos

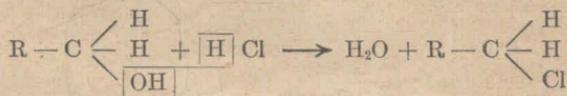
análogos a las sales: son los *ésteres*, llamados también *éteres sales* o *ésteres compuestos*:



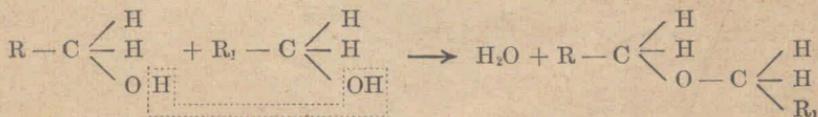
El hidrógeno ácido se une al hidroxilo alcohólico formando agua, y los restos ácidos y alcohólicos originan un compuesto que corresponde a una sal inorgánica y que se designa con el nombre general de *éter-sal* o *éster*.

Esta reacción de los alcoholes es común para cualquier ácido: orgánico o mineral; el hidroxilo alcohólico es reemplazado por un residuo halogénico, y se obtienen los ésteres.

Empleando un hidrácido, los ésteres obtenidos reciben el nombre de *ésteres haloideos*:



análogo
Éteres. — Otra analogía entre los alcoholes y las bases inorgánicas es la formación de *óxidos*: dos moléculas de alcohol pueden perder una molécula de agua entre sí; obteniéndose un compuesto que recibe el nombre de *éter óxido*:



* * *

Se observa a menudo en los compuestos orgánicos que una misma función puede existir varias veces en una misma molécula, y también que varias funciones pueden coexistir en un mismo compuesto: son cuerpos de **funciones múltiples y mixtas**, que tendremos ocasión de estudiar.

Existen otras funciones; en el siguiente cuadro sinóptico transcribimos las más importantes:

Funciones simples y múltiples

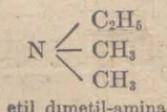
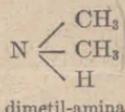
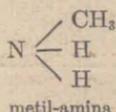
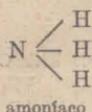
Hidrocarbónicas	{	Saturados o forménicos No saturados Función múltiple	{	etilénicos acetilénicos	.	Halógeno-Oxigenadas	{	Halogenuros de ácido
Halogenadas	{	Derivados halogenados primarios, secundarios y terciarios Derivados polihalogenados						
Oxigenadas	{	Alcohol Aldehído Cetona Ácidos Eteres óxidos Acetales Esteres Anhídridos	Oxi-nitrógenadas	{	Amidas Imidas Oximas Carbazonas etc.			
Nitrogenadas	{	Amina Nitrilo y carbilamina Imina						

Funciones mixtas

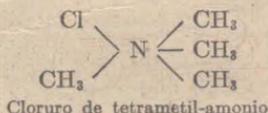
Ácidos alcoholes	{	Lactidas y Lactonas
Aminas y ácidos	{	Lactamas y Lactimas
Aldehidas o cetonas y Polialcoholes	{	glúcidos
Aminas mixtas	{	Amino-alcoholes Betainas
Ureas	{	Esteres carbámicos Ureínas y Ureidas

Derivados órgano-metálicos.

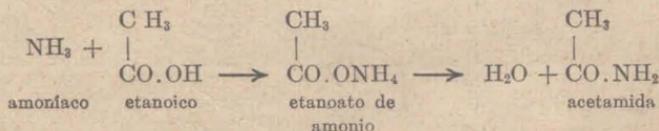
Funciones nitrogenadas. - Aminas. — Resultan de substituir los hidrógenos del amoníaco por radicales alcohólicos. Según la cantidad de hidrógenos substituídos pueden ser primarias, secundarias o terciarias, leyéndose con el nombre del radical o de los radicales, comenzando por el de mayor número de átomos de carbono, terminando la palabra en « amina ». Por ejemplo :



Bases amoniacales. — El nitrógeno puede pasar a pentavalente combinándose con un radical ácido, y cambiando la otra valencia, con hidrógeno o un radical alcohólico. Se obtienen así las « bases amoniacales » que se leen con el nombre del radical ácido, los radicales alcohólicos y terminando en la palabra amonio. Por ejemplo :



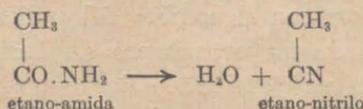
Amidas. — Resultan de substituir los hidrógenos del amoníaco por radicales ácidos. Se pueden considerar como el resultado de la deshidratación de la sal de amonio correspondiente :



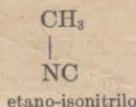
Se leen con el nombre de radical ácido terminando la palabra en « amida ». Pueden ser primarias, secundarias o terciarias según sea el número de H substituídos. También pueden ser simples o mixtas según los radicales ácidos sean idénticos o distintos.

Nitrilos. — Resultan de la deshidratación de los amidas. Se caracterizan por la función — CN, en la que el nitrógeno actúa con

tres valencias unidas al carbono primario. Se leen con el nombre del hidrocarburo terminando la palabra en nitrilo.

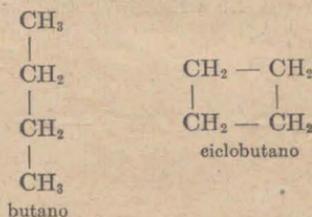


✓ **Isonitrilos.** — Se caracterizan por la función —NC, en la cual el radical carbonado está unido al nitrógeno. Son isómeros de los nitrilos. Se leen con el nombre de hidrocarburo terminado en la palabra isonitrilo.



✓ **Cuerpos cíclicos.** — Ya hemos visto que los hidrocarburos pueden ser de cadena abierta o cerrada, es decir con sus dos extremos terminales unidos.

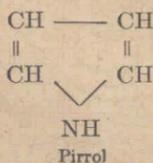
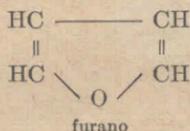
En este último caso los compuestos que se forman se llaman cíclicos.



Los hidrocarburos cíclicos se denominan anteponiéndoles la palabra ciclo. Más adelante veremos los diversos casos que pueden presentarse.

Los ciclos pueden estar formados por la unión de átomos de carbono exclusivamente, o por la interposición de otro elemento, el

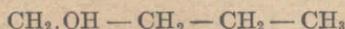
nitrógeno o el oxígeno, por ejemplo. En este último caso se denomina el compuesto « heterocíclico ».



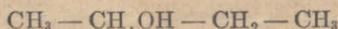
✓ **Funciones primarias, secundarias y terciarias.** - Hemos definido en páginas anteriores las funciones orgánicas. Ahora bien, una función determinada puede estar en un átomo de carbono *primario*, *secundaria* o *terciario*, y de acuerdo a esta posición se le designará con el nombre de función primaria, secundaria o terciaria respectivamente. Recibe el nombre de carbono primario el que cambia una sola valencia con otro átomo de carbono, y las otras son saturadas por otros elementos. Dicho de otro modo, carbono primario es el que sólo se halla unido a un átomo de carbono. Carbono secundario y carbono terciario son los que se hallan unidos a dos y a tres átomos de carbono respectivamente. Más adelante insistiremos sobre esto. Consideremos la función alcohol en un hidrocarburo que nos puede presentar carbono primario y secundario, por ejemplo en el butano, (se llama así al constituido por 4 carbonos en la cadena, con sus valencias saturadas totalmente por hidrógeno).



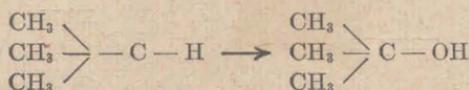
Si la función alcohol, caracterizada por el grupo OH, se encuentra en un carbono primario, se obtiene un alcohol primario:



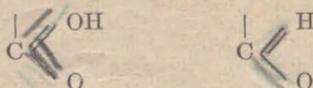
Si se encuentra en un carbono secundario, se obtiene un alcohol secundario.



Por último, hallándose en un carbono terciario, tendremos un alcohol terciario. (Consideremos el alcohol derivado del hidrocarburo que recibe el nombre de tri-metil-metano).

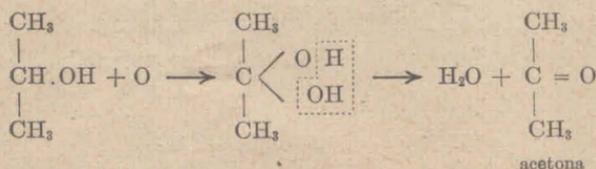


Otra función, por ejemplo la función ester halogenado, que resulta de substituir un átomo de hidrógeno por otro de halógeno, puede hallarse también en un carbono primario, secundario o terciario. En cambio, ciertas funciones no pueden existir sino en uno de ellos, ya sea primario, secundario o terciario. La función *ácida* y la función *aldehida*, sólo pueden existir en carbono primario, pues se combinan con tres valencias del carbono:



✓ **Cetonas.** — Proviene de la oxidación de un alcohol secundario.

Caracterizada por el grupo $\begin{array}{c} | \\ \text{C} = \text{O} \\ | \end{array}$ debe forzosamente hallarse en un carbono secundario.



✓ **Nomenclatura de los compuestos orgánicos.** — Muchos cuerpos orgánicos tienen nombres especiales, que recuerdan el origen o propiedades más o menos características y salientes. Pero para simplificar el estudio de los numerosos cuerpos orgánicos, se ha tratado de darles nombres dependientes de su constitución, relacionándolos a los tipos más simples de una misma serie.

El Congreso Internacional de Química reunido en Ginebra en 1892 aprobó las bases de una nomenclatura racional de los compuestos orgánicos, tomando como nomenclatura fundamental la de los hidrocarburos saturados.

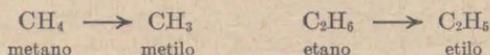
Los nombres de los diversos compuestos se forman con el del hidrocarburo fundamental del que derivan, agregando prefijos o sufijos característicos de las funciones que contienen.

Las reglas esenciales sentadas fueron las siguientes:

1) Todos los hidrocarburos saturados concluyen en *ano*.

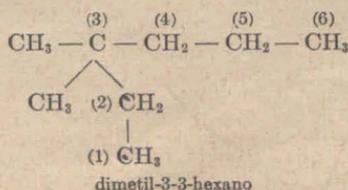
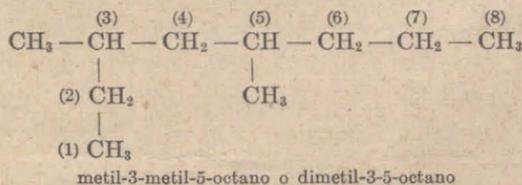
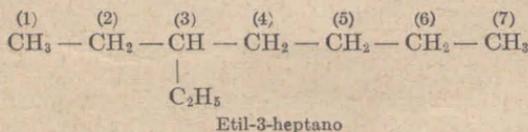
Los cuatro primeros hidrocarburos conservan sus nombres usuales: *metano*, *etano*, *propano* y *butano*. Los nombres de los hidrocarburos en cadena recta que siguen se nombran por los números de átomos de carbono que contienen. Por ejemplo, el *hexano*, tiene seis átomos de carbono, el *octano*, ocho, etc.

Un hidrocarburo, por pérdida de un átomo de hidrógeno, se convierte en un *radical*. El nombre de los radicales se forma cambiando de la terminación *ano* del hidrocarburo, por *ilo*. Ejemplo:

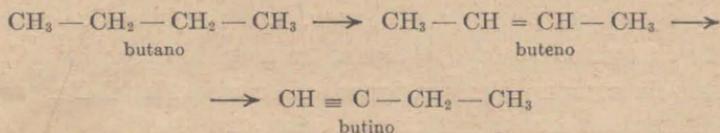


Para designar los hidrocarburos saturados de cadena ramificada se toma como base del nombre, la cadena más larga de átomos de carbono, y se agregan los residuos monovalentes, consideradas como cadenas laterales, conservando sus nombres comunes de radicales.

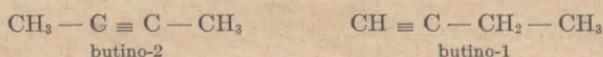
Para indicar el lugar que ocupan las cadenas laterales, se utilizan números, tomando como base de la numeración la cadena fundamental, y numerando con el número 1 el carbono terminal más vecino de la cadena o de una de las cadenas laterales. Veamos algunos ejemplos:



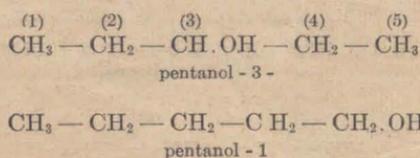
2) Los nombres de los hidrocarburos etilénicos (que son aquellos que tienen dos o más carbonos unidos por dobles valencias), se forman cambiando la terminación *ano* de los carburos saturados por *eno*, y la de los acetilénicos, (que tienen dos o más carbonos unidos por triples valencias), por la terminación *ino*.



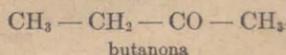
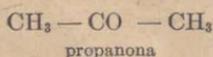
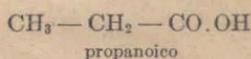
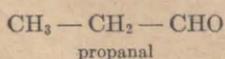
La posición de la doble o de la triple ligadura se indica por el número del átomo de carbono del que comienzan. En las cadenas rectas, la numeración empieza por el átomo de carbono del extremo más próximo de la doble o de la triple ligadura:



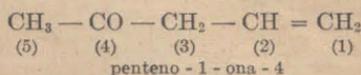
3) La función alcohol se designa reemplazando la terminación *ano* del hidrocarburo por la partícula *ol*, señalando la posición que ocupa mediante números. El carbono 1 es el del extremo de la cadena que lleva la función alcohol o que se halla más próximo a ésta.



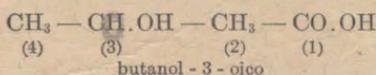
4) Las otras funciones se designan mediante terminaciones características: la función aldehida con la partícula *al*, la función cetona con la terminación *ona*, la función ácida con *oico*. Como en los casos anteriores, las posiciones que ocupan estas funciones se designan mediante números. La numeración comienza, cuando el hidrocarburo es recto, del extremo más próximo a las funciones.



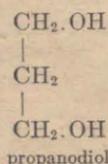
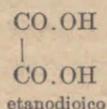
Tratándose de compuestos derivados de hidrocarburos no saturados, las distintas funciones se designan de igual modo, agregando al nombre del hidrocarburo los subfijos correspondientes.



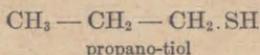
En un mismo cuerpo pueden existir varias funciones que se denominan en la forma indicada:



Cuando una misma función se halla más de una vez en una misma molécula, el nombre del compuesto se forma haciendo preceder a la partícula que designa la función por los prefijos *bi - tri - etc.*



Los derivados sulfurados se designan como los oxigenados, introduciendo en el nombre del compuesto la sílaba *ti* que indica la presencia de azufre en la molécula:

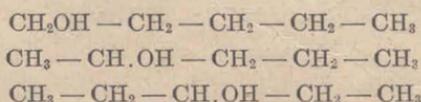


✓ ISOMERIA >

Es la propiedad que tienen ciertos cuerpos de presentar una misma fórmula bruta o molecular, y una fórmula estructural distinta, lo que trae aparejado propiedades más o menos diferentes. Por lo tanto, el análisis elemental, la fórmula bruta y

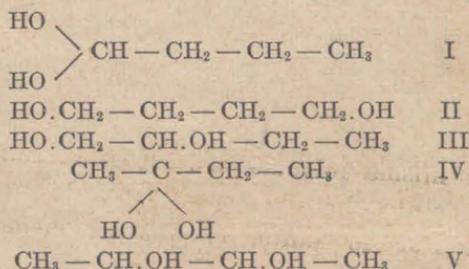
la fórmula molecular no bastan para caracterizar una substancia orgánica: una misma fórmula es común a varios cuerpos. Así, por ejemplo, la paraldehida, $C_6H_{12}O_3$, es un cuerpo líquido, mientras que su isómetro, la metaldehida, de igual fórmula, $C_6H_{12}O_3$, es sólida.

Isomería de posición. — *Es la que resulta de la posición que ocupa el grupo funcional en la molécula.* Consideremos por ejemplo el pentano normal, y consideremos los distintos isómeros hidroxilados, (alcoholes), que pueden obtenerse:



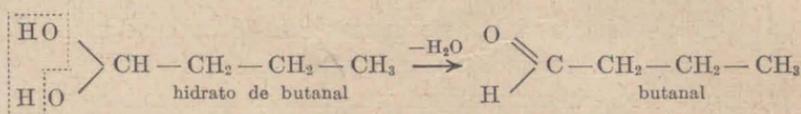
Estos compuestos tienen todos por fórmula bruta $C_5H_{11}OH$, y todos presentan también una función alcohólica. En el primer caso es primaria, y secundaria en el segundo y tercero. Esta isomería que resulta de la posición del grupo funcional en la molécula recibe el nombre de *isomería de posición propiamente dicha*.

Existe además una isomería de *posición relativa*, y es la que se presenta cuando en una molécula hay dos o más agrupaciones funcionales, las que pueden ocupar unas con respecto a otras, posiciones distintas. Consideremos por ejemplo el butano y reemplacemos dos átomos de hidrógeno por dos grupos hidroxilos, y hagamos variar la posición relativa de éstos:

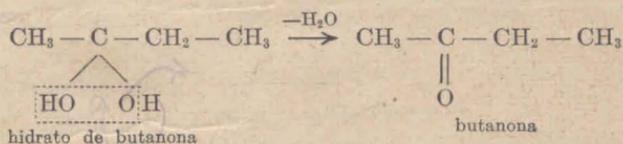


Todos los cuerpos obtenidos son isómeros de la fórmula $C_4H_{10}O_2$ y todos tienen dos funciones alcohol, pero las posiciones relativas

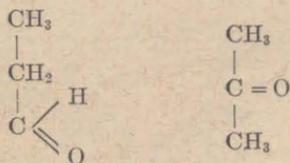
de estas funciones es diferente. En concomitancia, los compuestos resultantes se diferencian por muchas propiedades, entre ellas la estabilidad. El compuesto I, con dos hidroxilos unidos a un mismo átomo de carbono, es inestable: este cuerpo sufre una deshidratación, de acuerdo al hecho general ya establecido de que cuando en una molécula existe más de un hidroxilo unido a un mismo átomo de carbono, el cuerpo resultante es inestable, y tiende a pasar a otro más estable, perdiendo una molécula de agua, formándose un *aldehído*.



Lo mismo ocurre en el cuerpo IV, pero hallándose en un carbono secundaria, se produce otra función: la función *cetona*:



✓ **Isomería por compensación.** — Se dice que dos cuerpos son *isómeros por compensación*, cuando tienen igual fórmula bruta pero distintas funciones. Así por ejemplo, el aldehído propílico es un isómero por compensación de la acetona:



Ambos tienen la misma fórmula $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ pero distinta función.

Otro caso de la isomería de compensación, es la *metamería*, que se presenta cuando dos cadenas carbonadas ⁽¹⁾, están unidas a un mismo átomo de otro elemento.

(1) Recibe el nombre de cadena carbonada una serie de átomos de carbono unidos entre sí sin intervención de elementos extraños. A este conjunto se le llama también *núcleo carbónico*.

Sea por ejemplo el compuesto:

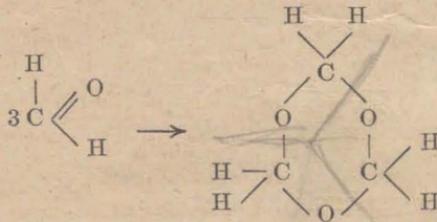
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ etilo-tio-etilo o sulfuro de etilo

$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ metilo-tio-propilo o sulfuro de metilo y propilo.

Estos cuerpos tienen igual fórmula bruta $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ pero sus núcleos carbónicos son distintos, puesto que el segundo de ellos tiene un grupo CH_2 , de menos que el primero en un núcleo, mientras que lo tiene de más en el otro.

Polimería. — Ciertas sustancias resultan de la condensación de varias moléculas en una sola: el compuesto obtenido recibe el nombre de *polímero*, con respecto al generador: su fórmula bruta es igual y su fórmula molecular es un múltiplo de la del cuerpo originario.

Así por ejemplo el aldehído fórmico cuya fórmula es CH_2O , se transforma fácilmente en un polímero, el *trioximetileno*, que resulta de la condensación de tres moléculas de aldehído fórmico:

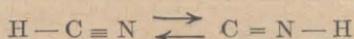


La fórmula bruta del trioximetileno es también (CH_2O) , pero su fórmula molecular es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, o también $(\text{CH}_2\text{O})_3$.

Cuando la fórmula del cuerpo formado es doble de la del cuerpo de origen, se dice que el segundo cuerpo es *dímero* del primero, si es triple, como en el caso del trioximetileno con respecto a la aldehído fórmica, se le llama *trímero*, y cuando la condensación es mayor recibe el nombre general de *polímero*.

Tautomería. — Estudiando ciertos compuestos se comprueba que en algunas reacciones se comportan como si poseyeran dos fórmulas de estructura diferentes: el ácido cianhídrico en ciertos casos se

comporta como si poseyera la fórmula $H - C \equiv N$, dando derivados orgánicos en los cuales los grupos substituyentes están unidos al carbono; en otros casos dá derivados que responden a la fórmula $C = N - H$, los substituyentes se hallan unidos al nitrógeno. En estos cuerpos existe un estado de equilibrio entre las dos formas.



Estas combinaciones que pueden reaccionar de distintas formas, según los reactivos que intervienen y las condiciones de experiencia, reciben el nombre de *tautómeras*.

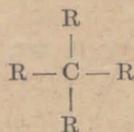
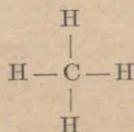
ESTEREOQUIMICA

Hasta ahora hemos representado los cuerpos con fórmulas planas, pero sus moléculas ocupan las tres dimensiones en el espacio y para representarlas se las debe tener en cuenta.

En realidad, con ello sólo se obtienen representaciones, que son sólo concepciones del espíritu, pero capaces de permitirnos formar una idea aproximada de la realidad, y también de explicar muchas propiedades de los cuerpos orgánicos.

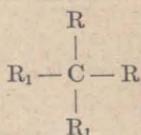
En esta clase de representaciones, que se denominan «estereoquímicas» suponemos al átomo como un punto material, cuya forma real no interesa en la estructura absoluta de la molécula. Los átomos no se tocan sino que guardan cierta distancia, invariable para una misma molécula.

Isomería óptica.— Consideremos el hidrocarburo más simple, el metano o un derivado de éste, en el cual las cuatro valencias del átomo de carbono se hallan saturados por cuatro átomos de hidrógeno o por cuatro radicales monovalentes e iguales.

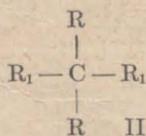
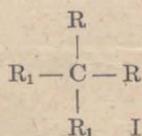


Como hemos dicho en páginas anteriores, existe un solo cuerpo que responde a cada una de estas fórmulas, puesto que las cuatro valencias son equivalentes, lo que, además, está implícitamente expresado en la representación.

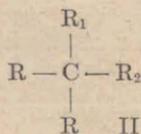
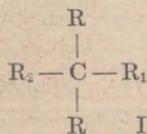
Substituyamos ahora en un átomo de carbono sus cuatro valencias de modo que los radicales sean iguales dos a dos:



En ese caso debieran existir dos isómeros según que los radicales idénticos estén contiguos u opuestos:



Lo mismo ocurriría en el caso de dos radicales iguales y dos distintos:



Pero ni éstos ni los anteriores compuestos dan lugar a fenómenos de isomería, puesto que sólo existe un compuesto de la fórmula CRRR_1R_2 . Todas las tentativas para obtener isómeros han fracasado.

Por lo tanto, la hipótesis según la cual las cuatro valencias del átomo de carbono se hallan situadas en un mismo plano es insuficiente para explicar por qué este cuerpo no tiene isómeros. Pero aún hay más: en ciertos casos en que las fórmulas planas no señalan la existencia de isómeros, éstos existen en realidad; es necesario pues para explicar esta isomería, recurrir a la representación de los átomos en el espacio.

Teniendo en cuenta que únicamente existe un derivado que responde a la fórmula $CRRR_1R_1$, sólo una hipótesis puede dar cuenta de este hecho, y es la siguiente: *El átomo de carbono ocupa el centro de un tetraedro regular e imaginario; las cuatro valencias están dirigidas en el espacio formando entre sí ángulos iguales, hacia los vértices del tetraedro.*

Es necesario entender bien que con esta hipótesis no se adelanta ni se prejuzga sobre la verdadera forma del átomo de carbono, sino únicamente sobre la dirección en que se encuentran dirigidos los fascículos de fuerza que constituyen las valencias.

El metano, CH_4 , el cuerpo más simple de la química orgánica,

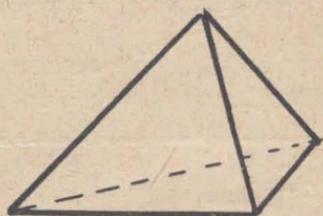


Fig. 28. — Tetraedro.

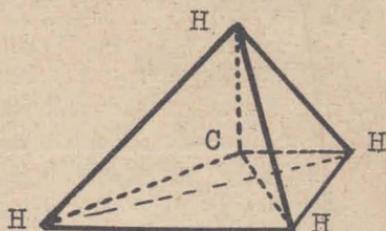


Fig. 29. — Metano.

se representa por el esquema siguiente, (figura 28) que es el de un tetraedro que reposa sobre un plano: en los vértices del tetraedro están situados los átomos del hidrógeno, (figura 29).

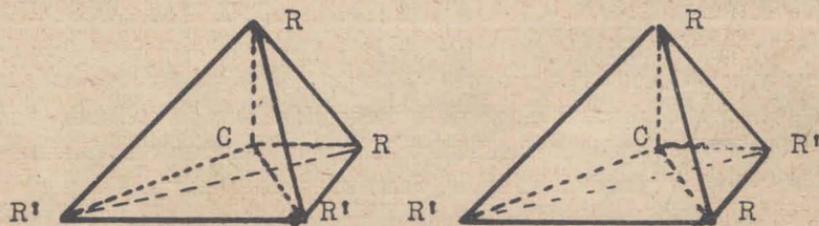


Fig. 30. — Cuerpos idénticos.

Esta representación explica la existencia de un solo compuesto de la fórmula $CRRR_1R_1$:

Estos dos cuerpos, (figura 30), son idénticos, pues inspeccionando las fórmulas son superponibles, es decir que si hacemos que

la arista RR del primer tetraedro se superponga sobre la arista RR del segundo, los substituyentes R_1R_1 vendrán a estar uno encima del otro. La posición es la misma: ambos esquemas son idénticos. Por lo tanto, esta representación teórica del átomo de carbono, explica la existencia de un solo compuesto que responde a la fórmula $CRRR_1R_1$.

Además, la fórmula tetraédrica explica por qué cuando a un mismo átomo de carbono se hallan unidos cuatro elementos o cuatro radicales distintos, no existen los tres isómeros que responden a esa fórmula sino sólo dos, y cuya isomería se manifiesta sobre todo en que un compuesto tiene una determinada actividad óptica sobre la luz polarizada, mientras que el otro tiene una actividad diametralmente opuesta.

Esta isomería recibe el nombre de *isomería óptica*, a causa precisamente de que la más notable diferencia entre ambos isómeros es su *actividad óptica* o *poder rotatorio*.

Antes de entrar a considerar esta clase de isomería, vamos a definir qué se entiende por actividad óptica.

Sabemos que la luz está originada por vibraciones ondulatorias que se producen en todas direcciones, o sea, en todos los planos normales a la trayectoria del rayo luminoso. Mediante ciertos dispositivos, puede conseguirse que estas vibraciones se realicen en un solo plano. La luz recibe entonces el nombre de *luz polarizada*, y el plano en que se realiza la vibración recibe el nombre de *plano de polarización*. Ahora bien: cuando un rayo de luz polarizada atraviesa ciertas substancias sólidas, fundidas o en solución, el rayo sale polarizado y es fácil constatar, mediante un aparato que recibe el nombre de *polarímetro*, que el *plano de polarización ha sido desviado, hacia la derecha o hacia la izquierda*. Las substancias que desvían el plano de polarización hacia la derecha reciben el nombre de *dextrógiras*, y de *levógiras* las que lo hacen girar en sentido contrario.

El valor del ángulo de desviación depende de la naturaleza de la substancia, del espesor atravesado, y si éste se halla en solución, de la concentración y del espesor de ésta.

La mayor parte de las substancias orgánicas activas a la luz polarizada lo son al estado sólido y también en solución; esta propiedad depende de la distribución de los átomos en la molécula,

por lo que se la ha designado con el nombre de *poder rotatorio molecular*.

Pasteur ha demostrado que las sustancias ópticamente activas existen cuando menos en dos formas distintas, y a veces en más, que se diferencian entre sí principalmente por su comportamiento frente a la luz polarizada.

Las propiedades generales de estos dos cuerpos isómeros son idénticas, distinguiéndose por su poder rotatorio, *el cual es el mismo en valor absoluto, pero de sentido contrario*.

Vale decir, que si una sustancia activa a la luz polarizada observada en solución o al estado sólido, bajo un espesor y una concentración determinada, imprime al plano de luz polarizada una desviación de n° hacia la derecha, existe siempre un isómero de esta sustancia que observada en idénticas condiciones imprimirá al plano de polarización de la luz una desviación de igual número n° hacia la izquierda.

Debido a esta propiedad, dichos cuerpos reciben el nombre de *enantiomorfos* (del griego: forma contraria), o *antípodos*, o *isómeros ópticos*.

El poder rotatorio de un cuerpo se expresa con la siguiente fórmula:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld}$$

$[\alpha]$ = poder rotatorio específico; d = densidad del cuerpo; α = rotación observada sobre un espesor l .

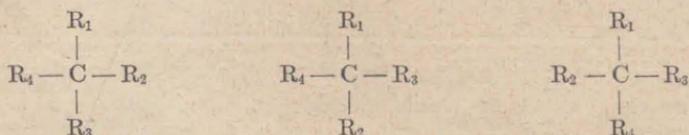
La mezcla de dos isómeros ópticos da un producto inactivo por *compensación*, que recibe el nombre de *racémico*. Esto se explica fácilmente, puesto que siendo los poderes rotatorios de cada antípoda iguales y contrarios, su acción recíproca tiene por resultado anular la actividad óptica.

Los cuerpos racémicos son desdoblables en sus componentes activos o antípodos ópticas: los componentes pueden separarse de la asociación molecular que constituye el racémico.

Carbono asimétrico.— Se ha observado que todas las sustancias orgánicas que presentan el fenómeno de la actividad óptica, contienen por lo menos, un átomo de carbono *unido a cuatro elementos*

o radicales diferentes. Este átomo de carbono recibe el nombre de *carbono asimétrico*.

Si se admite que los cuatro elementos o radicales unidos al átomo de carbono, se hallan en un mismo plano, las fórmulas planas hacen preveer tres isómeros, mientras que en realidad sólo existen dos:



En cambio, estos hechos se explican con la teoría de Van't Hoff y Le Bel, admitiendo el átomo de carbono como un tétraedro regular, en los vértices del cual se hallan los substituyentes. El átomo de carbono asimétrico (van't Hoff) tiene sus cuatro valencias sa-

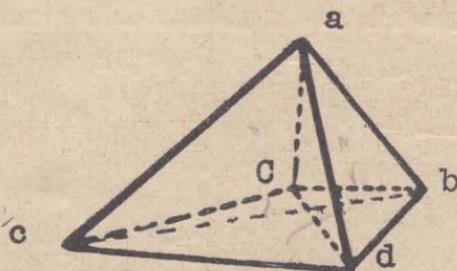


FIG. 31. — Carbono asimétrico.

turadas por átomos o radicales monovalentes distintos, (figura 31). De este hecho se sacan algunas conclusiones importantes.

Este átomo de carbono no tiene *plano de simetría*: es decir, que no existe un plano capaz de dividirlo en dos partes iguales: de ahí su nombre de *asimétrico*.

Además, todo átomo de carbono asimétrico puede representarse en el espacio por dos, *y sólo por dos*, esquemas distintos y no superponibles: uno de ellos es al otro, lo que un objeto es a su imagen en el espejo, o una mano a la otra. Representado por *nn* un plano que indica un espejo, se tiene, (figura 32).

Estos esquemas no son superponibles; en efecto, haciendo coincidir los vértices *a* y *c*, los vértices *b* y *d* del primero vienen a estar

en los vértices d y b del segundo: ambas figuras son pues, distintas.

Lo mismo ocurriría con cualquier otra disposición que se diera a los átomos. Si ahora se considera una de las formas del carbono asimétrico con relación al espejo nn , la disposición que tienen los

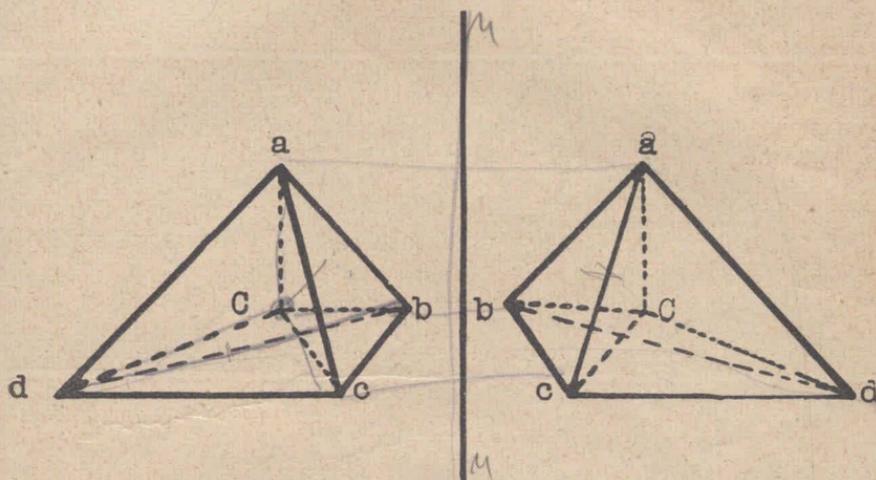


FIG. 32. — Isómeros ópticos: derecho e izquierdo.

substituyentes en el otro, es análoga a la que tendría la imagen especular del primero.

Admitiendo que por una razón cualquiera la distribución de los átomos en el espacio según el esquema I, provoca la desviación del plano de polarización de la luz en un sentido cualquiera, la disposición señalada en el esquema II determinará forzosamente una desviación del mismo valor, pero en sentido contrario, puesto que el valor de la desviación está dado por la distribución de los átomos, y ésta es contraria en los dos isómeros. Y puesto que todo átomo de carbono asimétrico puede existir bajo dos formas distintas se prevé *a fortiori* que toda substancia que contiene en su molécula un átomo de carbono asimétrico existirá en dos formas enantiomorfas.

Cuando existe más de un carbono asimétrico, los hechos se complican: el número de isómeros aumenta. En ciertos casos, los átomos de carbono asimétrico estando dispuestos simétricamente en la molécula, anulan entre sí su acción: y se tiene entonces un compuesto que a pesar de tener átomos de carbono asimétrico, es in-

activo y no desdoblable en sus componentes activos. Se dice en este caso que dichos compuestos son *inactivos por compensación interna, o inactivos por naturaleza.*

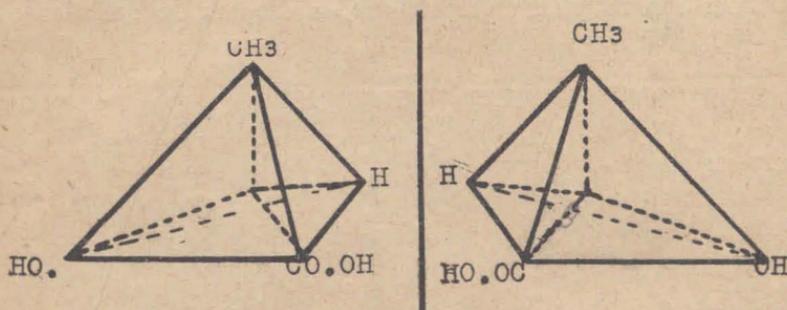


FIG. 33. — Isómeros ópticos del ácido láctico.

Acido láctico. — Es un cuerpo que tiene a la vez una función ácida y otra alcohólica. La fórmula plana es:

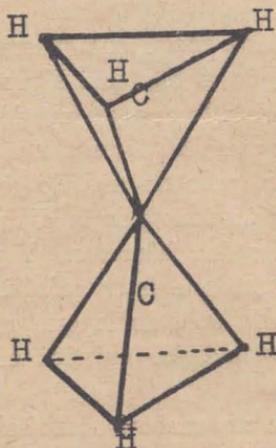
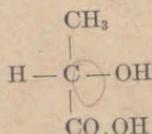


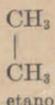
FIG. 34. — Etano. Fórmula estereo-química.

El carbono (2) es asimétrico, luego su representación estereoquímica explica la existencia de sus dos isómeros ópticos, (figura 33).

Uniones estereoquímicas.— Veamos, ahora, el aspecto en el espacio de los compuestos carbonados.

Los carbonos que se unen entre sí por una sola ligadura, se representan por tetraedros unidos por su vértice, (figura 34).

Por ejemplo el



Doble ligadura.— La unión de los tetraedros, se realiza en estos casos por una arista, (figura 35).

Por ejemplo el

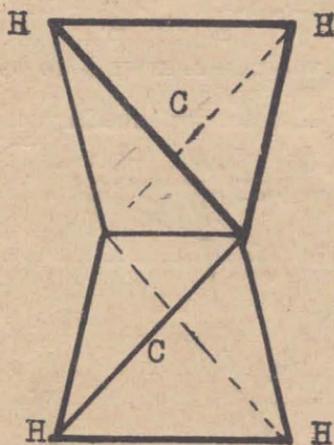
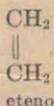


Fig. 35. — Eteno. Fórmula estereo-química.

Estéreo-isomería etilénica.— En esta clase de compuestos se produce una clase especial de isomería que recibe el nombre de estereo-isomería etilénica.

Supongamos que en cada uno de los tetraedros se reemplaza un hidrógeno por un radical R, podríamos obtener las dos representaciones isoméricas siguientes, (figura 36).

En una de ellas los sustituyentes se encuentran del mismo lado (se designan con el nombre de « *cis* ») y en la otra de lado opuesto (se llaman « *trans* »).

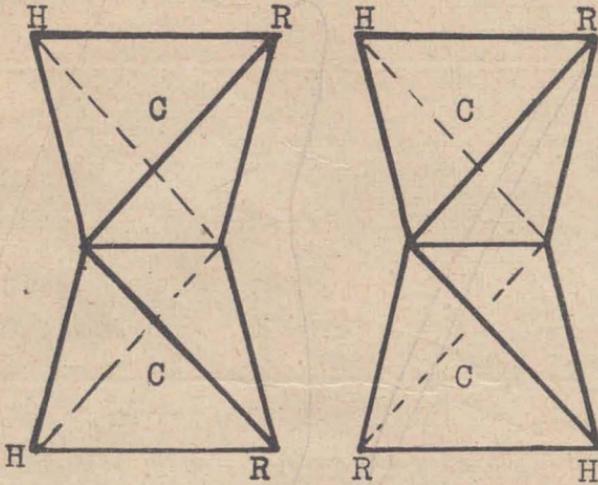


Fig. 36. — Derivado *cis* y *trans* del eteno.

Si hay cierta afinidad entre los sustituyentes se comprende que

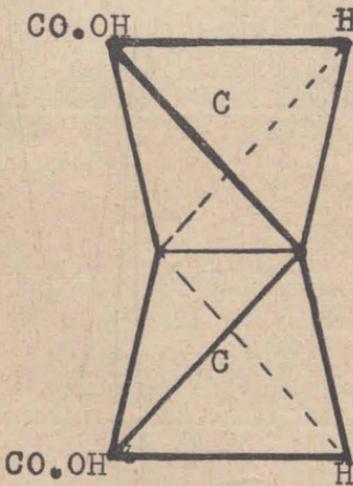


Fig. 37. — Ac. maleico.

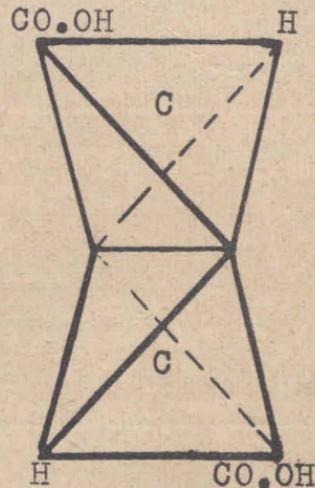
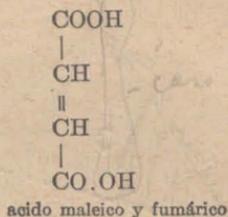


Fig. 38. — Ac. fumárico.

estará exaltada en el primer caso (*cis*) y disminuido en el segundo (*trans*).

Por ejemplo los ácidos: maleico y fumárico tienen idéntica fórmula



Pero estereoquímicamente el primero es (cis) el segundo « trans », (figuras 37 y 38).

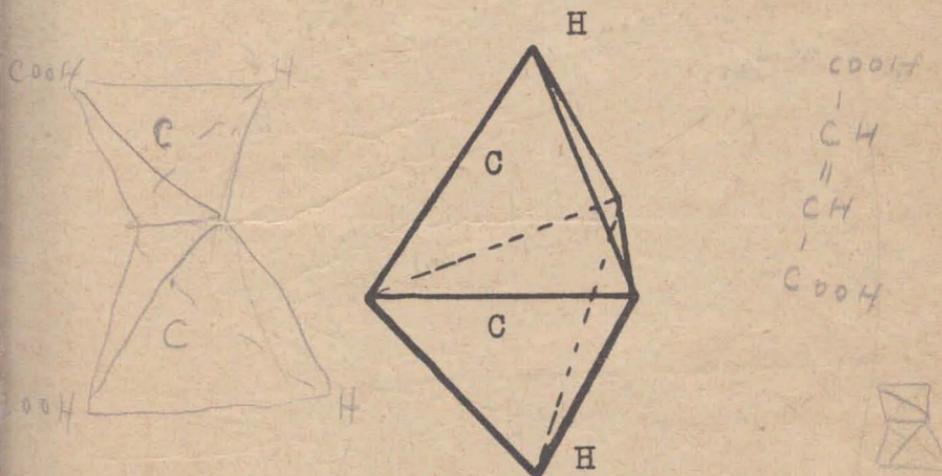
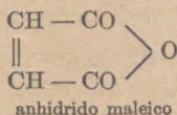


Fig. 39. — Acetileno. Fórmula estereo-química.

Esto explica porque el ácido maleico puede perder agua (del oxhidrido ácido y un hidrógeno del otro grupo ácido) para formar un anhídrido interno, mientras que el fumárico carece de esta propiedad.



Triples ligaduras. — La unión se hace por una cara, por ejemplo acetileno, (figura 39).



Cadenas cíclicas.—La unión de los tetraedros se hace por los

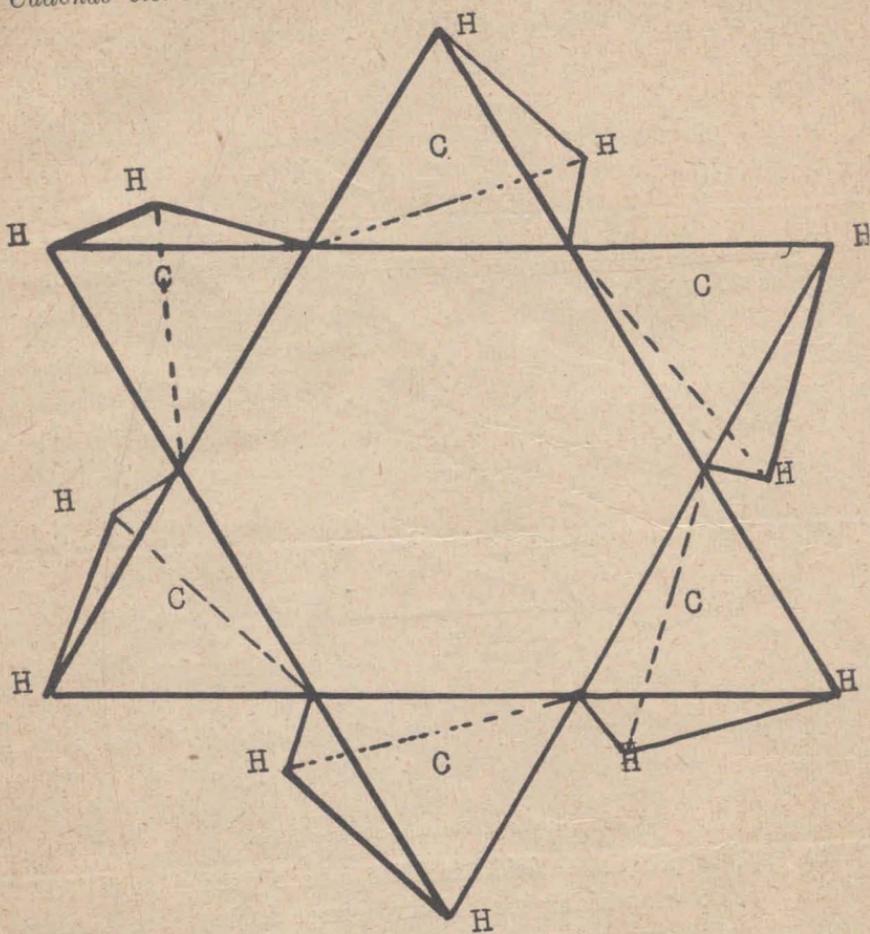
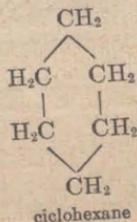
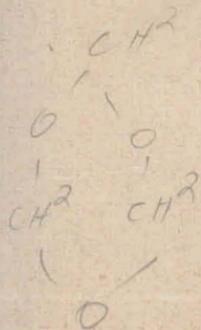


FIG. 40. — Fórmula estereo-química del ciclo-hexane.

vértices, las aristas o las caras, según los casos, (figura 40). Por ejemplo :



NOTAS



N O T A S

CAPITULO VI

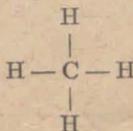
✓ HIDROCARBUROS

Nomenclatura. Series: *Acíclica y cíclica. Saturados y no saturados. Etilénicos. Acetilénicos.* — *Series homólogas, isólogas y heterólogas.* — Estado natural de los hidrocarburos. Métodos de preparación. Propiedades generales. — El hexágono bencénico. — Isomerías en los hidrocarburos saturados. *Cadenas ramificadas.* Estado físico y punto de ebullición de los hidrocarburos saturados. **METANO.** — *Preparación. Propiedades.* — **ETILENO.** — *Preparación. Propiedades.* — **ACETILENO.** — *Preparación. Propiedades.* — **NOCIONES SOBRE DERIVADOS HALOGENOS.** — *Caucho sintético.*

Se designa con este nombre, y también con el de carburos de hidrógeno, a los compuestos que sólo tienen en su molécula, carbono e hidrógeno.

Por su gran estabilidad frente a los reactivos y por su débil tendencia a reaccionar, se les llama « *parafinas* » (de *parum*-poco y *afinis*-afinidad). *afinidad*

El metano, formado por un átomo de carbono con sus cuatro valencias saturadas con hidrógeno, (CH₄) es el hidrocarburo más sencillo, y de él pueden derivarse todos los demás.



Substituyendo un átomo de hidrógeno por un elemento o radical monovalente, (R) se obtienen cuerpos que responden a la fórmula general CH_3R . Podemos también imaginar que R represente un átomo de H, y entonces el metano derivarlo de la combinación del H con el radical CH_3 .

Perdiendo un hidrógeno, los hidrocarburos grasos se transforman en radicales monovalentes, llamados radicales alcohólicos o alcoholos.

El radical CH_3 recibe el nombre de metilo (en general terminan en « ilo » los radicales derivados de los hidrocarburos, por supresión de un átomo de hidrógeno).

($-\text{CH}_3$) metilo (C_2H_5-) etilo (C_3H_7-) propilo, etc.

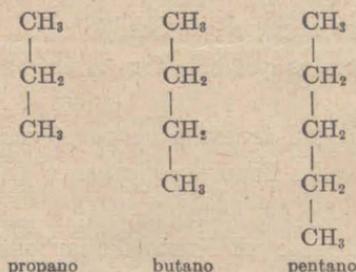
Este radical puede unirse a otro idéntico, resultando así un nuevo hidrocarburo, con dos átomos de carbono y seis de hidrógeno



CH₃
CH₃
CH₃

que se designa con el nombre de « etano ».

Procediendo de idéntica forma obtendríamos nuevos hidrocarburos:



Como puede deducirse de la inspección de las fórmulas, todos los hidrocarburos responden a la fórmula general: $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$ es decir, que un hidrocarburo con n átomos de carbono, tiene $2n + 2$ átomos de hidrógeno.

Nomenclatura. — Los cuatro primeros se designan con nombres propios característicos: «metano», «etano», «propano», «butano», los demás con un prefijo que indica el número de carbonos que contie-

ne, terminando la palabra en « ano »; por ejemplo: pentano, nonano, decano, etc.

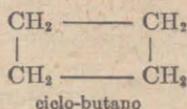
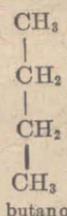
✓ **Series.** — Se denominan series a distintas agrupaciones de especies químicas, de acuerdo con una característica determinada.

Serie cíclica y acíclica. — Serie acíclica es la formada por hidrocarburos de cadena abierta, es decir, cuyos carbonos del extremo no están unidos entre sí ni con otro elemento, para formar un ciclo.

Serie cíclica es la constituída por hidrocarburos de cadena cerrada, los carbonos extremos están unidos entre sí formando un ciclo.

Los hidrocarburos acíclicos reciben el nombre *grasos, alifáticos* o *forménicos*.

Por ejemplo:



Los hidrocarburos de la serie acíclica se dividen a su vez en dos series: hidrocarburos *saturados* e hidrocarburos *no saturados*.

Saturados. — Los hidrocarburos saturados, responden a la fórmula general $C_n H_{2n + 2}$ y se caracterizan por tener todos sus carbonos unidos entre sí, por una sola valencia.

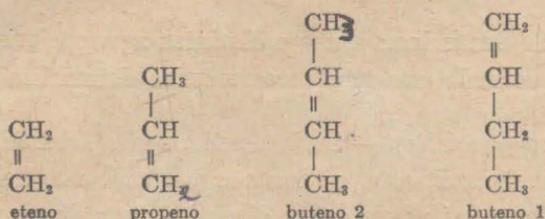
Pertenece a esta serie, el metano, etano, propano, etc, cuyas fórmulas ya hemos vistos.

No saturados. — Los hidrocarburos no saturados se dividen a su vez en dos nuevas series.

Etilénicos. — Los hidrocarburos etilénicos responden a la fórmula general $C_n H_{2n}$ y se caracterizan por tener dos o más átomos de carbono unidos por doble valencia. Como se deduce de la fórmula general, tienen dos hidrógenos menos que los saturados.

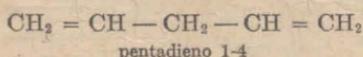
Se designan con el nombre del hidrocarburo del cual derivan terminando la palabra en « eno ».

Así:

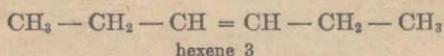
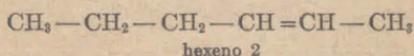
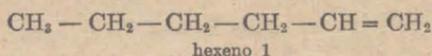


Cuando la doble ligadura puede ocupar distintas posiciones se indica la que ocupa numerando el carbono más próximo al extremo de cadena a que está unido, por ejemplo: el buteno 2 es un isomero del buteno 1.

Cuando en el mismo cuerpo existen más de dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, se leen anteponiendo a la terminación « eno » un prefijo que indique las veces que se repite, por ejemplo:



El número de isómeros posibles en esta serie de hidrocarburos es más numeroso que con los saturados. Por ejemplo, existen tres hexenos normales:

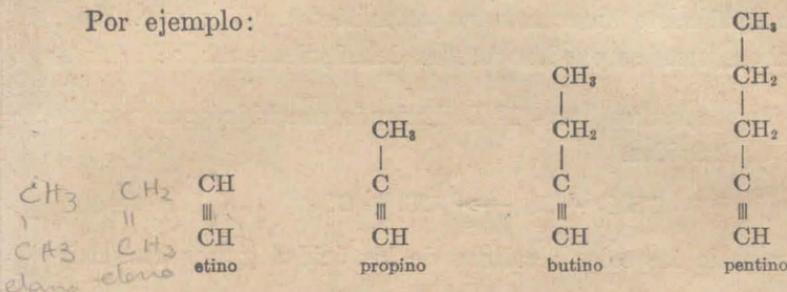


Este número de isómeros aumenta si se considera los hidrocarburos de cadenas ramificadas.

Acetilénicos. — Responden a la fórmula general $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$. Están caracterizados por tener dos o más átomos de carbono unidos por triple ligadura. Tienen dos átomos de hidrógeno menos que los etilénicos, y cuatro menos que los saturados o forménicos.

Se designan con el nombre del hidrocarburo del que derivan terminando la palabra en « ino ».

Por ejemplo:



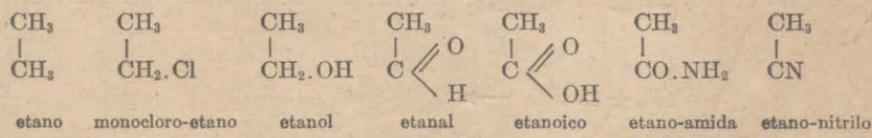
En casos que se repita la triple valencia o que existan varios isómeros posibles, se leen de acuerdo con las indicaciones que indicamos para la otra serie (etilénica).

Series homólogas. — Se dice que distintos cuerpos forman una serie homóloga cuando tienen la misma función pero se diferencian entre sí por un número *n* de grupos CH₂. Por ejemplo, el propano, el butano, el pentano son « homólogos ».

Series isólogas. — Constituyen esta serie los compuestos que teniendo la misma función química se diferencian, entre sí, por H₂. Por ejemplo, el etano, eteno y etino, son isólogos entre sí.

Series heterólogas. — Constituyen esta serie los cuerpos que derivan del mismo hidrocarburo, pero se diferencian, entre sí, por su función química.

Por ejemplo:



Estado natural de los hidrocarburos. Los hidrocarburos se encuentran ya formados en la naturaleza, principalmente en el petróleo, que es una mezcla de ellos. Se encuentran también en la hulla, y se desprenden como resultado de la putrefacción de la materia orgánica en anaerobiosis (gas de los pantanos).

Métodos generales de preparación. - Partiendo de productos naturales se obtienen los hidrocarburos destilando los petróleos (principalmente hidrocarburos acíclicos y nafténicos o ciclánicos) o la hulla (principalmente hidrocarburos aromáticos). (Ver pág. 135).

En los laboratorios se pueden obtener del siguiente modo:

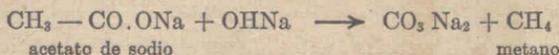
Hidrocarburos saturados. - 1º Reduciendo con hidrógeno naciente los esteres haloides.



2º Calentando las sales alcalinas de los ácidos grasos con soda cáustica.

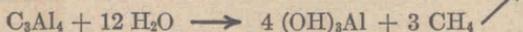
Práctica. — En un balón de vidrio resistente colóquese una mezcla de acetato de sodio seco con hidróxido de sodio o mejor con cal sodada. Caliéntese lentamente al principio, para eliminar el agua que pudieran contener y luego fuertemente, recogién dose los gases debajo de una campana con agua.

Teoría. — Por la acción del calor el acetato de sodio reacciona sobre el hidróxido formando carbonato de sodio y desprendiendo metano. El metano, que es el gas recogido se puede reconocer por ser combustible.



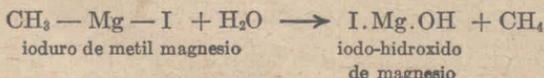
CH₃
|
C=O
|
O-Na
C-O-Na

3º El agua descompone ciertos carbonos metálicos desprendiendo hidrocarburos. Así por ejemplo el carburo de aluminio origina metano.



Utilícese el mismo aparato que para preparar acetileno.

4º El agua descompone los compuestos organometálicos de Grignard (véase pág. 363), formando hidrocarburos.



Hidrocarburos no saturados. — 1º Por deshidratación de los alcoholes.

Etílico
Práctica. — En un balón se colocan 25 grs. de alcohol etílico y 150 de ácido sulfúrico, que se agregan por un tubo de bromo, uniendo el balón con un tubo de desprendimiento a una campana llena de agua, (figura 41). Se calienta el balón hasta que se produzca un desprendimiento gaseoso tranquilo y si se quiere obtener mayores

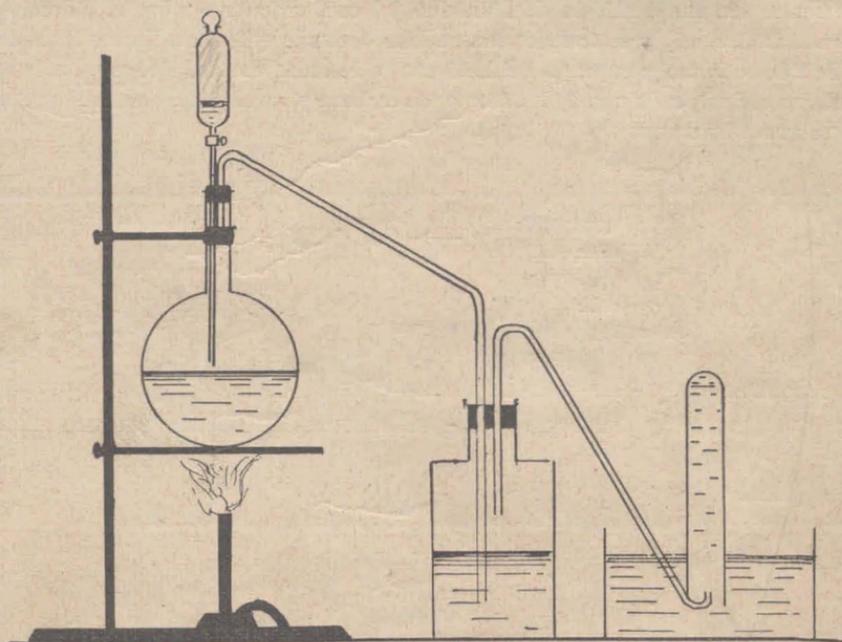
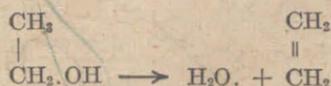


Fig. 41. — Preparación del eteno.

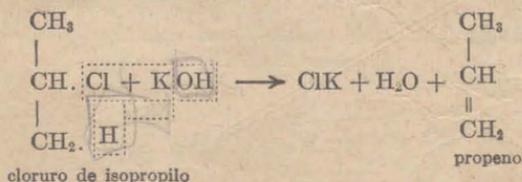
cantidades de eteno se deja caer, del tubo de bromo, gota a gota, una mezcla a partes iguales de ácido sulfúrico y alcohol. El gas que se recoge sobre el agua, en la campana, es eteno.

Teoría. — Por la acción deshidratante del ácido sulfúrico el alcohol pierde una molécula de agua transformándose en eteno.



En este procedimiento, tienen mucha importancia la temperatura y la relación de alcohol a ácido sulfúrico. Más adelante, veremos que la deshidratación puede hacerse, entre dos moléculas de alcohol, formándose entonces, no eteno si no éter sulfúrico. También se forma siempre algo de anhídrido carbónico, anhídrido sulfúrico, etc., por la acción reductora del ácido sulfúrico sobre el alcohol.

2º Los derivados halogenados de los hidrocarburos saturados tratados por hidróxidos alcalinos, en solución alcohólica (soda o potasa alcohólica) pierden los elementos de una molécula de hidrácido (el cual reacciona sobre el hidróxido formando una sal) y se transforman en hidrocarburos etilénicos. La molécula de hidrácido se forma a expensas del halógeno y de un átomo de hidrógeno unido al carbono vecinal; cada uno de los átomos de carbono tiene así una valencia libre que se satura mutuamente:



Acetilénicos. — El más importante es el acetileno que se prepara por la acción del agua sobre el carburo de calcio, (figura 42).

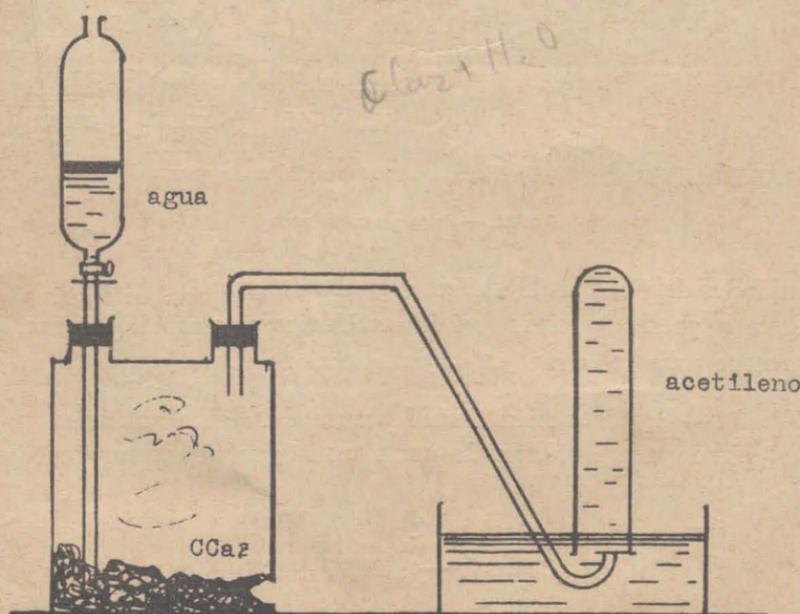
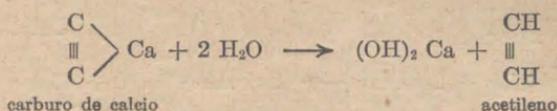


FIG. 42. — Aparato para la preparación del acetileno y del metano.

Práctica. — En un frasco de Wolf se coloca carburo de calcio, y por una de las ramas, cerrada por un tapón atravesado por un tubo de bromo, se deja caer agua, por la otra rama sale un tubo de desprendimiento que permite conducir los gases debajo de una campana llena de agua. El gas recogido es acetileno.

Teoría. — Por la acción del agua, el carburo de calcio se descompone en hidróxido de calcio y acetileno.



2º Haciendo estallar el arco voltaico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera de hidrógeno, obtuvo Berthelot este hidrocarburo sintéticamente, (figura 43).

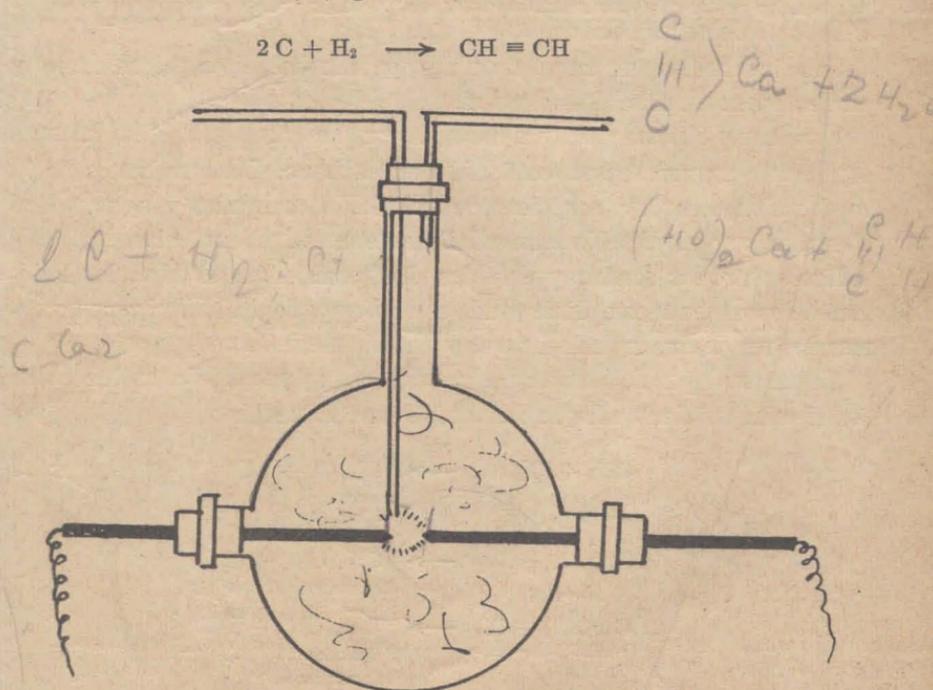
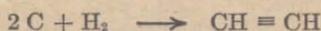
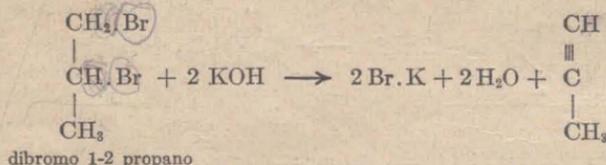
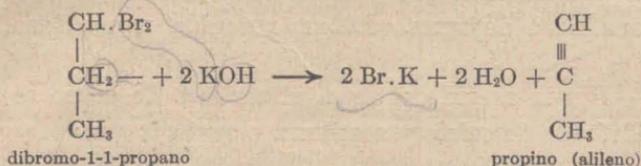


Fig. 43. — Síntesis del acetileno.

3° Los derivados dihalogenados de los hidrocarburos saturados, cuyos átomos de halógeno estén unidos a un mismo átomo de carbono, o a carbonos vecinos, y siempre que éstos sean hidrogenados, tratados con potasa alcohólica, pierden dos moléculas de hidrácido transformándose en hidrocarburos acetilénicos.



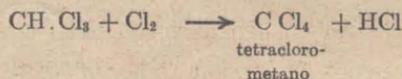
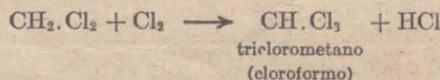
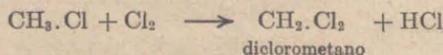
Propiedades generales. - Los cuatro primeros términos de los hidrocarburos saturados son gaseosos, de C₄ a C₁₆, son líquidos y de C₁₆, en adelante, sólidos.

Son insolubles en agua, solubles en alcohol, éter, cloroformo y perfectamente miscibles entre sí.

Son muy inflamables quemando con llama tanto más luminosa, cuanto mayor sea su contenido en carbono. Los productos de la combustión completa son siempre anhídrido carbónico y agua. Con el oxígeno y el aire forman fácilmente mezclas explosivas.

Los *saturados* son muy estables, inalterables en el aire, los halógenos los atacan con dificultad, *substituyendo* los hidrógenos, formando, un derivado halogenado y un hidrácido.

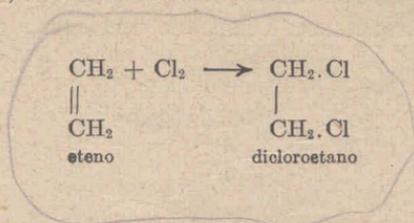
El metano puede dar con el cloro, en presencia de la luz solar los siguientes derivados sucesivos de « substitución ».



Los hidrocarburos no saturados son de punto de ebullición más elevado que los correspondientes hidrocarburos forménicos, diferenciándose de ellos principalmente por tener gran tendencia a reaccionar, debido a la doble y triple ligadura.

Debido a esto, dan con facilidad compuestos de *adición*, fijando, por ejemplo, halógenos, hasta saturar íntegramente sus valencias.

Por ejemplo el eteno con el cloro da en primer término un compuesto de adición, el dicloroetano 1-2.



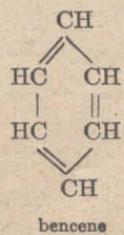
Handwritten notes:
 $\text{C}^{\text{H}_2} + \text{Cl}_2$
 CH_2
 $2 \text{H}_2.\text{Cl}$
 $1 \text{CH}_2 - \text{Cl}$

El hexágono bencénico.— Dentro de la serie de hidrocarburos cíclicos (véase pág. 78), existe un grupo que se denomina «aromático» caracterizado por derivar, todos ellos, de una substancia llamada bencene cuya fórmula bruta es C_6H_6 . Esta fórmula correspondería a un derivado no saturado, pero como el compuesto no da reacciones de adición, sino de sustitución, y es además muy estable, fué necesario establecer una fórmula que respondiera a estas propiedades, lo que veremos con más extensión más adelante, (pág. 332).

Entre las fórmulas propuestas, la que tiene más aceptación es la que se debe a Kekulé, que lo representa con un hexágono cuyos vértices están ocupados por carbonos que cambian, respectivamente, una y dos valencias con los vecinos, saturando la que les queda libre con un hidrógeno.

Handwritten notes:
 CH_3
 CHCl
 CH_2H

Handwritten notes:
 $\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2$
 CH_3
 CH
 CH_2



Vertical handwritten notes:
 C
 C
 C
 C
 C
 C

Handwritten mark: X

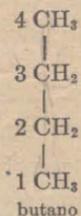
Isomería en los hidrocarburos saturados. — Los hidrocarburos (tanto los saturados como los no saturados) pueden ser de « cadena normal » o de « cadena ramificada ».

Los hidrocarburos de « cadena normal » o lineal se caracterizan por tener todos sus carbonos, en línea recta. Están compuestos exclusivamente por carbonos primarios y secundarios.

Se llama « carbono primario » aquel que cambia una sola valencia con otro carbono. Se encuentra siempre en los extremos de cadena. Se llama « carbón secundario » aquél que cambia dos valencias con otros dos carbonos. « Carbono terciario » es el unido a tres carbonos, y « carbono cuaternario », el unido a cuatro.

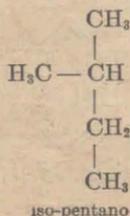


etano, es un hidrocarburo « normal » formado exclusivamente por dos carbonos primarios.



El butano tiene dos carbonos primarios (1 y 4) y dos secundarios (2 y 3). Del mismo modo el pentano tiene dos primarios y tres secundarios, etc.

Cadenas ramificadas. — Supongamos el butano, al cual le sustituimos un H del carbón 3 por un radical metilo, tendríamos la siguiente fórmula:

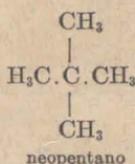


que representa a un carburo ramificado, en el cual el carbono que tiene el substituyente pasa a ser terciario.

Los hidrocarburos arborescentes con un carbono terciario reciben el nombre de « isoparafinas » y se leen anteponiendo la denominación « iso », indicando luego el número de carbonos que tiene, de acuerdo con la denominación que le corresponda, terminando la palabra en « ano », si es saturado, « eno » o « ino » si no lo es.

De este modo el cuerpo escrito anteriormente será el « iso pentano ».

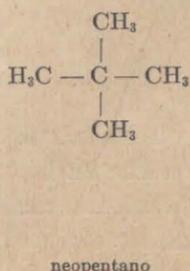
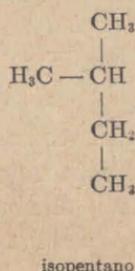
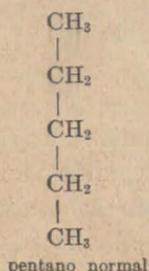
Si substituimos ahora, el otro hidrógeno que le queda al carbón terciario del « isopentano » por otro radical metilo, por ejemplo, tendremos el siguiente hidrocarburo, que tendrá un carbón « cuaternario ».



Los hidrocarburos que tienen un carbón cuaternario se llaman « neoparafinas » y se leen comenzando la denominación con la palabra « neo » continuada con el nombre del hidrocarburo que corresponda de acuerdo con el total de carbonos de la fórmula:

El compuesto que hemos escrito será entonces el « neo-hexano ».

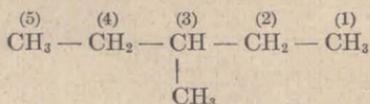
Esta distinta configuración de los hidrocarburos explica la existencia de isómeros, en efecto el pentano, el iso pentano y el neopentano son isómeros entre sí porque tienen idéntica fórmula bruta pero distinta es de composición, lo que hace que sus propiedades físicas también sean distintas, (véase pág. 91).



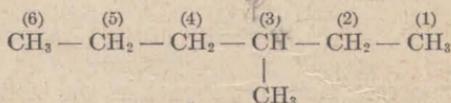
Para la lectura de estos hidrocarburos de cadena arborescentes deben seguirse las leyes de nomenclatura que se indican a continuación:

1º Los hidrocarburos se escriben, en general en línea horizontal, aunque a veces, por comodidad o demostración, como hacemos nosotros, se escriben en forma vertical.

2º La lectura se hará teniendo en cuenta el hidrocarburo más largo, considerando las cadenas laterales como substituyentes, cuya situación se determina numerando los carbonos de la cadena principal. La numeración se comienza por el extremo más cercano a la cadena lateral.

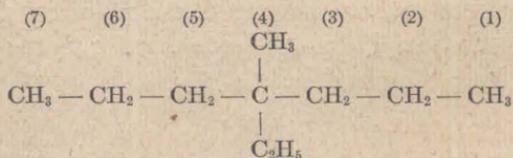


Metil-3-pentano o iso-hexano.



Metil-3-hexano o isoheptano.

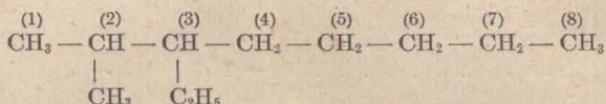
3º Cuando dos cadenas laterales se hallan unidas a un mismo átomo de carbono, se leerán comenzando por la de mayor número de átomos de carbono.



etil-4-metil-4-heptano.

4º Si un hidrocarburo lleva varias cadenas laterales, se leerá teniendo en cuenta la cadena lateral más larga, agregando al nombre de este hidrocarburo fundamental, el nombre de los radicales que forman las cadenas laterales. Las posiciones de éstas se indican

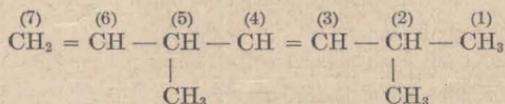
numerando la cadena fundamental, designando con el número uno el carbono del extremo más próximo al primer substituyente.



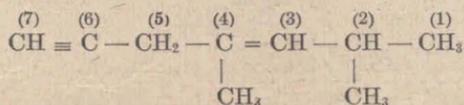
Sería el etil-3-metil-2-octano.

5º En el caso de existir dobles o triples ligaduras, se lee de acuerdo con las reglas que ya conocemos, indicando la naturaleza de la ligadura con las terminaciones correspondientes, y con un prefijo las veces que se repiten.

Por ejemplo:



Se lee metil-2-metil-5-heptadieno 3-6-; o: dimetil 2-5, heptadieno 3-, 6-.



Dimetil-2-4-hepteno 3-ino 6-.

Estado físico y punto de fusión y ebullición de los hidrocarburos saturados. — Ya hemos indicado que los hidrocarburos saturados hasta carbono cuatro, son gaseosos, desde C₄ hasta C₁₆ líquidos y desde C₁₆ en adelante, sólidos.

El punto de ebullición de los isómeros ramificados, es siempre menor que el de los hidrocarburos normales.

En el siguiente cuadro se indican los puntos de fusión y ebullición de algunos hidrocarburos normales y de cadena ramificada, de acuerdo con el « Handbook of Chemistry and Physics de Ch. D. Hodgmann » para el año 1936-1937.

	Punto de fusión	Punto de ebullición
Metano	— 184	— 161.5
Etano	— 172	— 88.3
Propano	— 199.9	— 44.5
Butano	— 135	— 0.6
Pentano	— 131	36.2
Hexano	— 94.3	69
Heptano	— 90.5	98.4
Octano	— 56.5	125
Nonano	— 53.7	150.72
Decano	— 30	174

Se observa que a medida que aumenta el número de carbonos aumenta el punto de ebullición y también el de fusión, pero el de ebullición en una proporción mayor.

En los siguientes datos puede observarse la diferencia que existe entre los saturados y no saturados.

Propene	P. F. — 185	P. E. — 47
Pentene	> > — 139	> > 36.4

Como puede verse en los siguientes ejemplos, el punto de ebullición de los isómeros ramificados, es siempre menor que en el hidrocarburo normal.

Isopentano	P. F. — 160.5	P. E. 28
Neopentano	> > — 20	> > 9.5

Mientras que como consta en el cuadro anterior el pentano normal tiene P.F. -131 y P.E. 36.

METANO

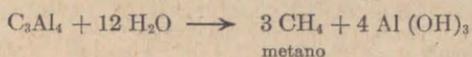
Se desprende del lecho de los pantanos (gas de los pantanos). Se forman también grandes cantidades en la fosilización de los vegetales y subsiguiente transformación en hulla; el metano

se acumula y desprende en las minas, donde se le distingue bajo la denominación de « gas grisú ».

Se forma también al destilar la hulla, conteniendo el gas de alumbrado hasta el 30 % de metano.

Preparación. - Práctica. — En un frasco de Wolf se coloca carburo de aluminio, y por un tubo de seguridad se le agrega agua, recogiendo los gases que se desprenden por la otra tubuladura del frasco (véase fig. 42), debajo de una campana llena con agua.

Teoría. — El agua descompone el carburo de aluminio formando metano y hidróxido de aluminio.



Propiedades. — Observando el gas recogido puede apreciarse que es incoloro, inodoro e insípido.

Práctica. — Después de un cierto tiempo, en que el desprendimiento del gas se ha hecho regular, se retira el tubo de desprendimiento de debajo de la campana y se enciende en su extremo. Se verá que el metano arde combinándose con el oxígeno del aire.

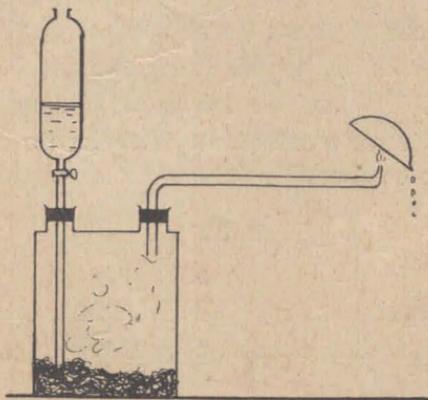


FIG. 44. — Combustión del acetileno y del metano.

Encima de la llama colóquese una cápsula de porcelana fría, se condensarán gotitas de agua (fig. 44). Colóquese ahora, un cristallizador mojado con agua de cal, ésta se enturbiará.

Teoría. — El metano arde, en el aire formando



El agua se condensa en las paredes frías de la cápsula y el anhídrido carbónico forma con el agua de cal un pp. blanco de carbonato de calcio.

Mezclando con el aire el metano forma mezclas explosivas, a esto se debe las explosiones de las minas de carbón (grisú y aire).

El metano no da con los halógenos compuestos de adición.

Práctica. — Hágase burbujear el metano que se desprende en agua de bromo, la que quedará coloreada.

Pero en ciertas condiciones puede formar compuestos de sustitución.

Práctica. — Una probeta se llena con cloro, y otra semejante con metano, luego se coloca la del metano sobre la del cloro, y se las expone a la luz del día, (fig. 45). Se verá la formación de humos blancos, y que los gases se hacen ácidos (pruébese con papel de tornasol). Si la cantidad de cloro es muy abundante puede producirse una reacción violenta, debido al fuerte poder deshidrogenante de este elemento, con formación de abundante carbón.

Teoría. — El cloro se une a los hidrógenos del hidrocarburo para formar ácido clorhídrico, ocupando él, al mismo tiempo, su lugar.

Ya vimos (pág. 118), que de este modo el metano puede llegar a transformarse en tetraclorometano o tetracloruro de carbono.

Se emplea como combustible (el gas de alumbrado lo contiene).

ETILENO

Práctica. — Prepárase por acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol etílico como se indica en la pág. 114.

Propiedades. - Obsérvese que es un gas incoloro, de olor etéreo.

Práctica. — Con las mismas precauciones que para el caso anterior, enciéndase el extremo del tubo de desprendimiento. Compruébese la formación del H_2O y CO_2 (véase figura 45).

Teoría. — El eteno arde formando anhídrido carbónico y agua.



También forma con el oxígeno y el aire mezclas explosivas.

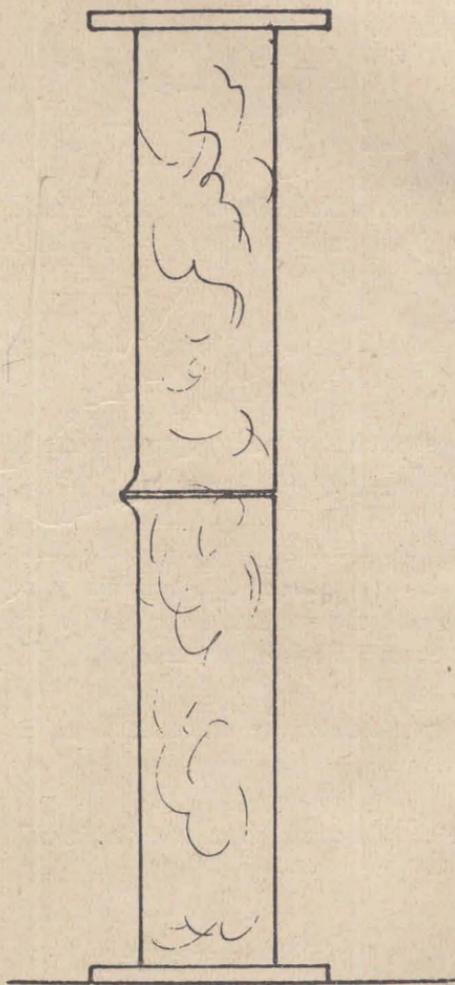
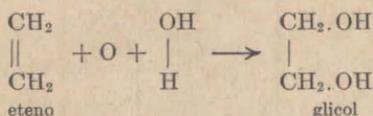


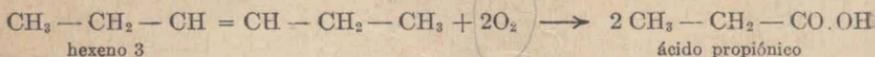
FIG. 45. — Acción del Cl sobre el metano.

Práctica. — Hágase burbujear el eteno en sol. de permanganato alcalinizado con carbonato de sodio (R. de Bayer), el líquido se decolorará.

Teoría. — Esta reacción se explica por que el permanganato de potasio actúa oxidando al hidrocarburo, y la oxidación se produce, precisamente, sobre la doble ligadura. Fija una molécula de agua y un átomo de oxígeno, desapareciendo la función etilénica formándose un glicol (di-alcohol).



En algunos casos la oxidación es más profunda, se rompe la cadena a la altura de la doble ligadura y los átomos se separan formándose dos ácidos.

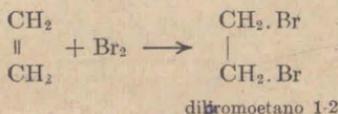


Esta reacción es general y permite comprobar la presencia de hidrocarburos con dobles ligaduras.

Práctica. — Agítese nafta y kerosene con R. de Bayer. Lo decoloran. Repítase la experiencia con bencene y se verá que no se decolora debido a que el hexágono bencénico, a pesar de sus dobles ligaduras, actúa como un núcleo saturado.

Práctica. — Hágase burbujear eteno en agua de bromo. Se decolorará.

Teoría. — El eteno da con el bromo y demás halógenos **compuestos de adición.**

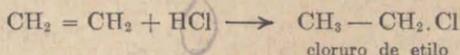


Formando el compuesto de adición el halógeno puede reaccionar nuevamente formando compuestos de sustitución.

Práctica.— Agréguese agua de bromo a nafta hasta que quede coloreada la mezcla después de agitación violenta, divídase el contenido del tubo en dos partes, manténgase una en la obscuridad y la otra expuesta al sol. Se verá que esta última se decolora por fijar mayores cantidades de bromo.

Teoría.— En presencia de la luz solar el halógeno forma compuesto de sustitución.

Los hidrocarburos etilénicos se unen directamente a los ácidos dando esteres haloides.

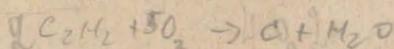


ACETILENO

Práctica.— Prepárase acetileno haciendo actuar agua sobre carburo de calcio (véase pág. 116).

Propiedades.— Compruébese que es un gas incoloro, de olor particular. (Cuando está puro no tiene olor).

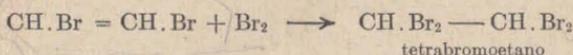
Práctica.— Con las mismas precauciones indicadas anteriormente enciéndase el acetileno que se desprende: se comprobará que arde con llama muy luminosa (se emplean para el alumbrado), formando anhídrido carbónico y agua (véase figura 44).



Práctica.— Hágase burbujear en agua de bromo, la que se decolorará.

Teoría.— Esto se debe a que el acetileno, como todo compuesto no saturado, forma con los halógenos compuestos de adición. Fija en

primer término dos átomos de bromo; pasando a la serie etilénica, luego fija otros dos para pasar a la forménica.

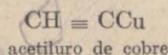
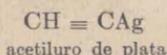


Con los metales forma acetiluros explosivos:

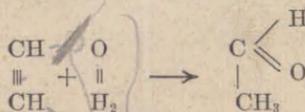
Práctica.— En un tubo de ensayo colóquese solución de nitrato de plata, agréguese amoníaco hasta que se disuelva el pp blanco que se forma al principio y luego hágase pasar una corriente de acetileno, se formará un pp. blanco de acetiluro de plata. Fíltrese, lávese con agua, séquese y colóquese una parte muy pequeña sobre una tela metálica calentada, se observará que detona.

Hágase la misma práctica utilizando una solución de cloruro cuproso amoniacal. Se formará un pp. rojo de acetiluro de cobre.

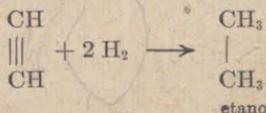
Teoría.— Esta propiedad está ligada a la presencia del grupo $\equiv\text{CH}$, cuyo hidrógeno es reemplazable por metales.



Bajo la influencia de sales de mercurio el acetileno fija una molécula de agua transformándose en aldehído etílico. Esta reacción es muy importante para la síntesis orgánica. Los demás hidrocarburos de esta serie dan cetonas.



El hidrógeno en presencia de catalizadores se fija sobre el etino que pasa a hidrocarburo saturado.



CH
|||
CH

+ NO_3Hg

NO_3H_2

CH₃CH₂

CH₃
|||
CH₃

Propiedades. — Es muy soluble en la acetona, 1 litro puede disolver hasta 300 de acetileno a 12 atmósferas de presión; esta propiedad es muy usada para almacenarlo (en tambores de acero a presión) y transportarlo, ya que en estas condiciones no es explosivo. (Claude) Disminuyendo la presión se desprende el gas acetileno, que es usado en la iluminación en reemplazo del hidrógeno, en el soplete acetilénico, etc.

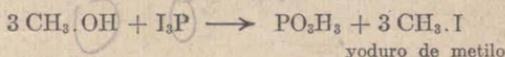
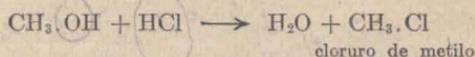
Se utiliza en el alumbrado y en la síntesis química. Su uso es hoy día muy grande ya que es una materia prima industrial de la mayor importancia.

NOCIONES SOBRE DERIVADOS HALOGENADOS

Los derivados halogenados pueden formarse:

1º Por acción directa de los halógenos sobre el hidrocarburo. Este método se emplea poco ya que da una mezcla de diversos productos de sustitución.

2º Haciendo actuar los hidrácidos al estado gaseoso sobre los alcoholes, o por la acción de los compuestos halogenados del fósforo.



Propiedades. — Son poco solubles en el agua, pero fácilmente solubles en los disolventes orgánicos: alcohol, éter, cloroformo, bencol, etc.

Son combustibles, pero en menor grado a medida que aumenta el número de halógenos en la molécula.

La mayoría son líquidos hasta C₁₆, los demás sólidos. Dentro de una misma clase de hidrocarburo, tienen mayor densidad y punto de ebullición los derivados bromados y yodados, en este orden, que los clorados.

Por ejemplo:

	C ₂ H ₅ .Cl	C ₂ H ₅ .Br	C ₂ H ₅ .I
P. ebullición	12°	38,5	72
Densidad	0,9176	1,4375	1,944

Los más importantes derivados halogenados, son:

? El *cloroformo*: CHCl_3 . Líquido incoloro, de olor característico y sabor dulce. Se usa como disolvente y anestésico en cirugía.

El *yodoformo* o *triyodo-metano*, CHI_3 sólido de color amarillo, insoluble en agua, con olor repugnante característico. Se emplea como antiséptico.

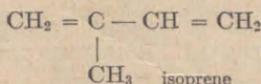
Tetracloruro de carbono CCl_4 , líquido incoloro de olor etéreo, tiene gran poder disolvente de las sustancias grasas.

Se emplea como disolvente.

Práctica. — Compruébese la presencia del halógeno en el cloroformo y el yodoformo, llevándolos a la llama con un alambre de cobre, (véase pág. 51).

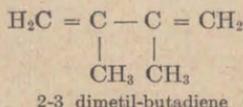
Caucho sintético

Bouchardat permitió con sus estudios aislar del caucho el isoprene, al mismo tiempo que hizo posible reproducir una sustancia elástica por polimerización del isoprene

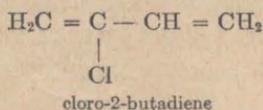


El isoprene es el metil-butadiene, pero la síntesis se ha realizado partiendo del butadiene, sus homólogos o derivados.

Utilizando el 2-3 dimetilbutadiene los alemanes prepararon durante la guerra



el llamado caucho « metílico », y hoy día, partiendo del « butadiene », preparan, lo mismo que los rusos, el caucho *Buna* o el caucho *Butadion*, mientras que partiendo del cloro-2-butadiene los americanos y los rusos preparan, bajo el



nombre de *Neoprene* y de *Souprene*, respectivamente, otro caucho sintético.

Para todos ellos el punto de partida es el *acetileno*, obtenido por descomposición con el agua del carburo de calcio, preparando en el horno eléctrico por reacción del carbón sobre la cal.

NOTAS

Copla

me gustan todas

N O T A S

CAPITULO VII

✓ DESTILACIÓN DE LA HULLA

Productos obtenidos en la destilación seca de la hulla. — Gas de alumbrado. — Alquitrán de hulla. — Destilación fraccionada del alquitrán de hulla.

Cuando se calienta fuertemente la hulla, fuera del contacto del aire, se producen cambios muy complejos y como producto final queda el llamado *coke*, una masa porosa de carbón impuro. Desde muchos años atrás el coke ha sido empleado en la metalurgia del hierro; los productos que destilaban no eran utilizados.—

En el año 1787, Lebon, demostró que en la destilación se producía un gas combustible. Este gas fué empleado para la iluminación. Entre los productos que destilan, se encuentra también un líquido negro, llamado alquitrán, considerado primero sin valor hasta que se demostró que encerraba principios de gran importancia, como veremos a continuación.

Actualmente la industrialización de la hulla tiene por objeto aprovechar no sólo el coke sino también los productos de la destilación.

✓ **Productos obtenidos en la destilación seca de la hulla.** — La hulla se calienta en retortas de hierro provistas de tapas herméticas que previenen el contacto del aire. La forma de las retortas es distinta: horizontales, verticales, etc. y pueden ser de funcionamiento continuo o intermitente. La capacidad es variable, pero en

general se cargan con varias toneladas. La temperatura a que se lleva a cabo la destilación es de 1100 - 1200°.

Los gases y otros productos volátiles se desprenden y se conducen mediante tubos para ser enfriados, haciéndolos pasar a través de *condensadores*, tubos sumergidos en agua fría. Al enfriarse, los gases se condensan parcialmente: esta parte condensada, conducida a grandes tanques, se separa en dos partes: una inferior, negra, llamada *alquitrán de hulla*, y otra superior acuosa, que constituye el *agua del gas*.

Gas de alumbrado.— La parte no condensada de los productos de destilación, se purifica haciéndola pasar a través de agua, y privándola luego de otras impurezas que la acompañan, constituye el *gas de alumbrado*. Se conduce a los depósitos, llamados *gasómetros*, desde los cuales se le distribuye para ser utilizado en *la iluminación y la calefacción*. La composición media del gas de alumbrado, es la siguiente:

Hidrógeno	47
Metano	36
Oxido de carbono	8
Anhidrido carbónico	2
Nitrógeno	3
Acetileno, etileno, benceno, etc.	4

Actualmente se emplea también el gas de alumbrado para la obtención de hidrógeno, muy utilizado en distintas síntesis. Por condensación y enfriamiento se eliminan los otros gases, quedando como residuo el hidrógeno, más difícil de licuar.

Agua del gas y alquitrán de hulla.— Los productos líquidos de la destilación seca de la hulla se separan, como vimos, en dos capas: una superior, acuosa, y otra inferior, alquitránada.

Agua del gas.— Está constituida por un líquido acuoso amarillento, de olor desagradable, amoniacal. Está formado por una solución de amoníaco, bicarbonato y sulfhidrato de amonio, y muchos otros compuestos, en menor cantidad. Por destilación se obtiene de esta porción amoníaco y diversas sales amoniacales.

Alquitrán de hulla. — La capa inferior de los productos líquidos de destilación de la hulla, es un líquido obscuro, espeso, oleoso, de una densidad variable entre 1.1 y 1.2, conocido con el nombre de *alquitrán*. Es una mezcla compleja de un gran número de compuestos orgánicos: se han caracterizado más de 200, la mayoría de los cuales pertenecen a la serie aromática.

Destilación fraccionada del alquitrán de hulla. — Para separar los compuestos del alquitrán, se somete éste a la *destilación fraccionada*. Para esto se le calienta en grandes retortas de hierro, los vapores que destilan se condensan haciéndolos pasar por tubos de hierro o plomo sumergidos en agua; el líquido condensado se recoge en fracciones, entre los límites de temperatura que señalamos a continuación. Cada fracción se designa con nombres especiales.

1º *Aceite liviano o nafta cruda.* Es la fracción que pasa hasta los 170°.

2º *Aceite medio o aceite de fenol.* Pasa entre 170° y 230°.

3º *Aceite pesado o aceite de creosota.* Es la que destila entre 230° y 270°.

4º *Aceite de antraceno.* Destila por encima de los 270° hasta los 340°.

5º Como residuo queda en la retorta la llamada *pez*.

1º La primera porción que destila, por lo general, se separa en dos capas, una *acuosa*, de gas de agua, presente siempre por retención mecánica en el alquitrán, y otra *oleosa*, de densidad inferior al agua, — de ahí el nombre de *aceite liviano* dado a esta porción —. La parte oleosa se somete a una nueva destilación; se compone principalmente de *benceno*, *tolueno* y *xilenos*.

2º La segunda fracción, o *aceite medio*, tiene una densidad vecina a la del agua: 1.02. Está constituida principalmente por *naftaleno*, llamado también *naftalina*, y *fenol* o ácido fénico. Enfriando esta porción, la *naftalina* cristaliza, y se separa por filtración; la parte líquida se purifica por sucesivos tratamientos con álcalis y ácido sulfúrico y ulterior destilación. El *naftaleno* se purifica por sublimación.

3º La porción que destila entre 230° y 270° está formada por un *aceite amarillento-verdoso*, fluorescente, más denso que el agua.

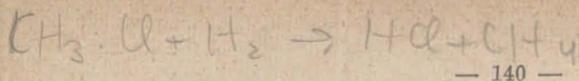
Contiene principalmente *fenol*, *cresoles*, *naftaleno* y *antraceno*. Esta porción se emplea a veces como tal sin ulterior purificación, con el nombre de *aceite de creosota*, para la conservación de maderas, a las que vuelve imputrescibles; (por ejemplo, los durmientes de las vías de ferrocarril).

4º El aceite de antraceno, que es la porción que destila por encima de 270°, está formado por una mezcla muy compleja de hidrocarburos sólidos, que precipitan por enfriamiento y se separan sometiéndolos a nuevas destilaciones fraccionadas. Entre los principales, encontramos: *antraceno* y *fenantreno*.

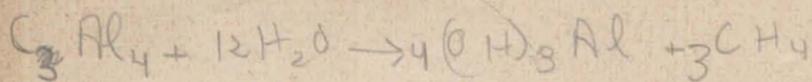
5º La pez, que es la parte no destilable, se retira de la retorta invirtiendo ésta antes de que se enfríe, y es utilizada en la preparación de barnices, para la producción de *asfalto*, etc.

DESTILACION DE LA HULLA

	Producto obtenido	Fraccionamiento	Constitución	Usos
<p>Hulla — Sometida a la destilación en seco, en ausencia de aire</p> <p>↓</p> <p>residuo Coke</p>	Gas de alumbrado		{ Hidrógeno Metano Oxido de carbono Anhídrido carbónico Nitrógeno Otros hidrocarburos	{ Para la iluminación y calefacción Para obtener el hidrógeno
	Agua de gas		{ Amoníaco y sales amoniacales	{ Preparación de amoníaco y sus sales
	Alquitrán de hulla Por destilación se obtienen las siguientes fracciones:	Aceite liviano hasta 170°	{ Benceno, Tolueno, Xilenos	{ Separación de los componentes Utilizado como <i>solvente</i> , como combustible y para la limpieza a seco
		Aceite medio 170°-230°	{ Fenol — Naftaleno	{ Separación de naftaleno y desinfectantes
		Aceite pesado 230°-270°	{ Fenoles y cresoles Naftaleno — Antraceno	{ Desinfectantes
		Aceite de antraceno 270-340	{ Antraceno, fenantreno, etc.	{ Separación de los componentes
	Residuo: pez		{ Barnices, asfaltos, etc.	



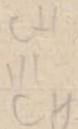
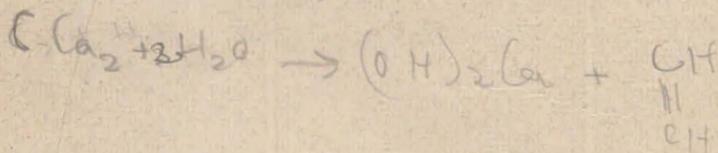
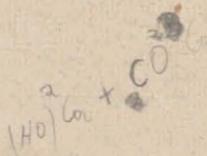
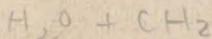
- 140 -



C+13

NOTAS

1.
CH.OH



CAPITULO VIII

PETROLEO

Historia. — *Definición.* — *Composición.* — *Poder calorífico.* — *Hipótesis sobre su origen.* — *Extracción del petróleo.* — *Destilación industrial: Destilación conservativa. Destilación moderna. Aceites lubricantes. Destilación destructiva. Explicación del cracking.* — *Petróleos sintéticos.* — *Residuos del petróleo: Otros productos del petróleo.* — *Refinación de los subproductos.* — *Destilación experimental del petróleo. Productos derivados del petróleo, su uso: Naftas y carburantes. Disolventes. Petróleo o kerosene. Gas oil. Aceites lubricantes. Asfalto. Coke. Vaselina y parafinas.*

Historia. — El petróleo se conoce desde tiempos inmemoriales; su nombre significa *aceite de piedra*.

Fué usado primeramente como medicamento externo para ciertas enfermedades de la piel; en las construcciones y también, como conservador en la preparación de las momias (Egipto).

El betún de Judea, conocido desde épocas muy remotas, es originado por la evaporación espontánea de depósitos superficiales de petróleo y transformación, por resinificación, en contacto del aire.

Los indios de América también conocían el petróleo e hicieron de él idénticas aplicaciones que los europeos y asiáticos.

Los « fuegos eternos de Bakú », citados en muchos libros antiguos, eran debidos a la combustión de depósitos de petróleo existentes en esa región.

Pero su utilización como combustible, se inició hace relativamente poco tiempo, empleándose, al principio, casi exclusivamente una de sus fracciones, la que constituye hoy el kerosene.

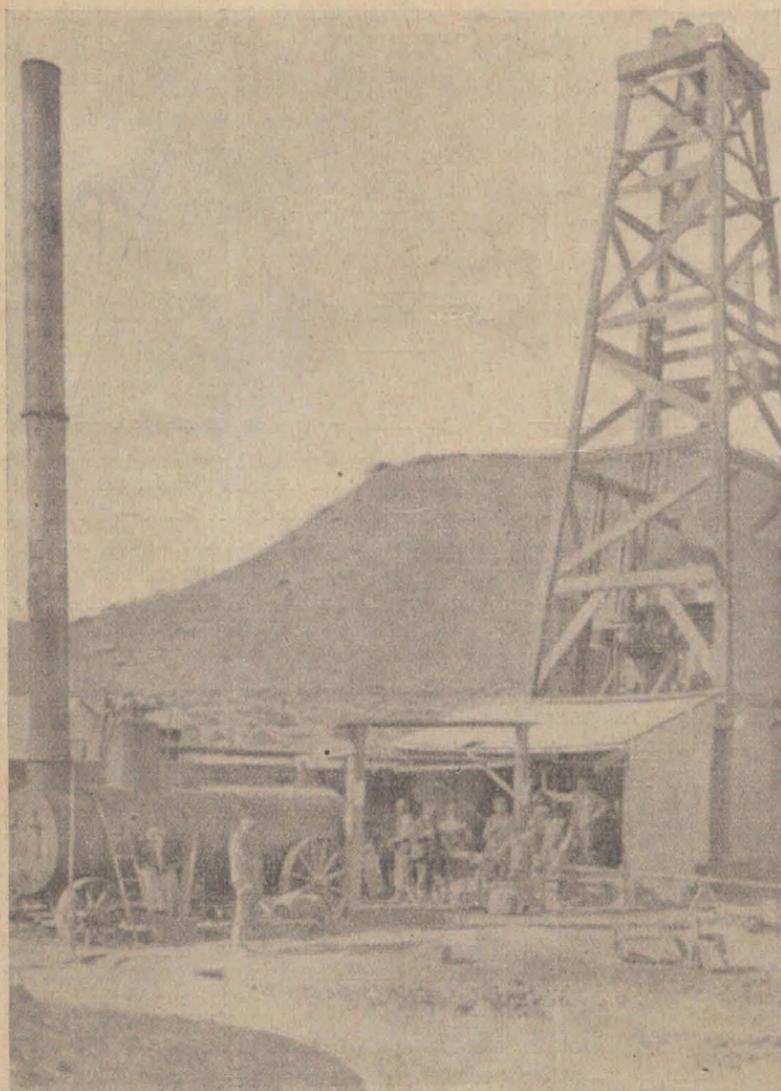


FIG. 47. — *Buscando agua se encontró petróleo.* — Los puertos de la costa sud de nuestro país carecían de agua potable, por cuyo motivo el Estado dispuso la perforación de pozos. Fué el 13 de diciembre de 1907 cuando la máquina « Chubut », al llegar a la profundidad de 535 metros en Comodoro Rivadavia, descubrió los primeros rastros del preciado combustible, que convirtió al Estado-descubridor en Estado-industrial para el aprovechamiento total de un bien común, patrimonio de todos los habitantes y fuente valiosa de poder y de riqueza. (Y. P. F.)

Su explotación en gran escala se inició en Norte América. En el año 1857, el coronel Drake, realizaba en Titusville (Estados Unidos) una perforación en busca de agua, cuando al llegar a una profundidad de 100 metros obtuvo el día 28 de agosto, un abundante desprendimiento de petróleo; tan grande fué la producción que en el año 1859 se empezó a emplear, en gran escala, para el alumbrado.

En la República Argentina la explotación del petróleo tomó gran impulso cuando en el año 1907 se descubrió su presencia en grandes cantidades, en Comodoro Rivadavia, pequeño pueblo situado en el Territorio del Chubut (fig. 47). Los vecinos habían solicitado la remisión de una perforadora para tratar de conseguir agua potable, y al hacerse el pozo correspondiente, al llegar a los 530 metros de profundidad, salió, en lugar de agua, un abundante chorro de petróleo.

En un principio la explotación de esta riqueza estuvo a cargo de la « Dirección General de Explotación del Petróleo de Comodoro Rivadavia », hasta el año 1910, pasando luego a manos de una institución nacional denominada Yacimientos Petrolíferos Fiscales, que se inició con un capital irrisorio y que actualmente alcanza la suma de 440.000.000 pesos, habiendo ascendido la producción desde 16 metros cúbicos en el año 1907 a la que se consigna en el cuadro 48

<u>Compañías Particulares</u> 1.316.906 m ³	<u>Yacimientos Petrolíferos Fiscales:</u> 1.140.183 m ³
Total: 2.457.094 m ³	

Fig. 48. — Producción nacional de petróleo en 1936.

adjunto, en el año 1936, correspondiendo de ella una enorme proporción a la administración nacional.

Algunas empresas particulares comparten con el Estado la explotación del petróleo en la Argentina, entre ellas citaremos las siguientes: Diadema, Ferrocarrilera, Astra, Standard Oil, etc.

Las principales zonas petrolíferas son: Comodoro Rivadavia, donde se ha llegado a profundidades máximas de 1.800 metros, existiendo pozos en tierra y sobre el mar, cuyos productos se remiten a las destilerías por una numerosa e importante flotilla de barcos petroleros.

Plaza Huineul que es una zona de explotación muy posterior a Comodoro Rivadavia, se inició en el año 1918, da un petróleo más liviano, que también se encuentra en profundidades menores, término medio 500 metros.

Salta, iniciada en el año 1921, con petróleos livianos, distribuidos en tres zonas: Tartagal, San Pedro y Agua Blanca. El petróleo se encuentra en profundidades medias de 750 metros, habiéndose llegado hasta 1300.

Mendoza, que hasta la fecha es la zona más pobre, fué también la primera en ser conocida, ya que en el año 1887 se fundó una sociedad con un capital de dos millones de pesos para explotar tres pozos que si bien alcanzaron a producir 8000 toneladas anuales, no fueron lo suficiente para evitar que la Compañía abandonara la explotación, que se reinició por Y. P. F.

El petróleo de Mendoza que se encuentra a una profundidad de 500 metros, término medio, es muy pesado, rico en asfalto y parafina.

Petróleo. - Definición. - El petróleo es un producto natural, existente en la tierra, en capas subterráneas, más o menos profundas, constituido por una mezcla de substancias gaseosas, líquidas y sólidas. Químicamente es una mezcla de hidrocarburos saturados y no saturados, de muy diversa magnitud molecular, pudiendo contener también, en pequeña cantidad, compuestos oxigenados, nitrogenados y sulfurados.

Composición. - Los petróleos americanos, están formados, en general, por hidrocarburos saturados, parafinas, del tipo C_nH_{2n+2} .

Los de Mesopotamia están formados casi exclusivamente de hidrocarburos saturados. Los Rusos, hidrocarburos cíclicos o naftenos.

Los de Europa Central, contienen hidrocarburos saturados y cí-

elicos. Los Orientales (Borneo, India, Japón, etc.), hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, benceno, toluene, xilene.

Es un líquido oleaginoso, de color obscuro, de olor característico, dotado de fluorescencia verde, su composición varía en forma notable de acuerdo con el sitio donde se produce, como se ha dicho.

En la República Argentina las principales regiones petroleras son: Comodoro Rivadavia, Plaza Huincul en Neuquén, provincia de Salta, y en menor importancia, la provincia de Mendoza.

La explotación de este petróleo está en manos de Yacimientos Petrolíferos Fiscales y empresas particulares. Durante el año 1936, Yacimientos Petrolíferos Fiscales, Empresa del Estado, produjo 1.140.188 m³ mientras que las empresas particulares, en igual período 1 316.906 m³

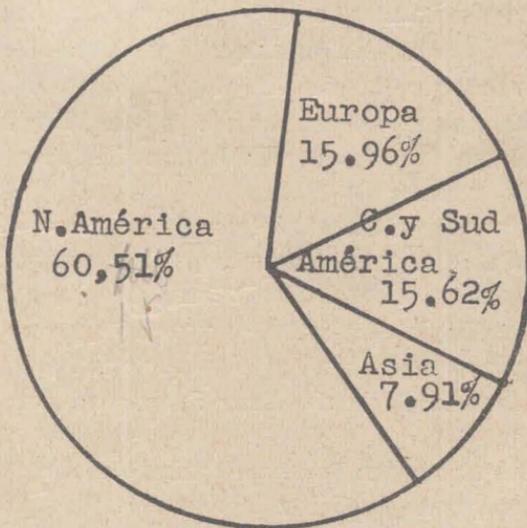


Fig. 49.—Producción mundial de petróleo. Por continente.

Estas cifras, aunque importantes, son insignificantes en relación a la producción mundial, en la que Estados Unidos ocupa el primer lugar con el 60,15 %, le sigue Europa con el 15,96 %, Centro y Sud América con el 15,62 y finalmente Asia, con solo el 7,91 %. Esa producción fué en el año 1936 de 283.114.705 m³ (figura 49).

Mundialmente la Argentina ocupa el 11 lugar (fig. 50).

Poder calorífico. - Se denomina « combustible » a toda sustancia capaz de combinarse con el oxígeno del aire, produciendo una elevación notable de temperatura, susceptible de ser utilizada para la producción de energía calorífica.

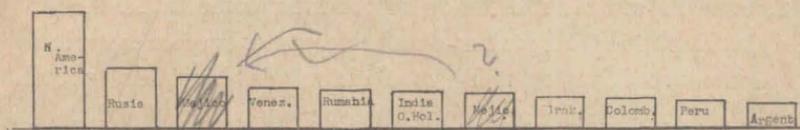


Fig. 50. — Posición de la Argentina en la producción mundial. 11º lugar.

El valor de un combustible se expresa en calorías. *Gran caloría* es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de un litro de agua, *pequeña caloría* es la milésima parte de ésta. *Poder calorífico* de un combustible es la cantidad de calorías desprendidas por la combustión de un kilo del combustible. *Calor de combustión* es el número de calorías desprendidas por la combustión de una molécula gramo del combustible, o por 22,4 litros si es gaseoso. Para el carbono el calor de combustión se relaciona a 12 gramos (su peso atómico).

Se determinan los poderes caloríficos de los combustibles, usando aparatos llamados « bombas calorimétricas », constituidas por recipientes de acero inoxidable, de cierre hermético, en cuyo interior se coloca una determinada cantidad de sustancia, cuya combustión se realiza por medio de una chispa eléctrica que se hace estallar entre dos electrodos, estando la bomba llena de oxígeno puro a 25 atmósferas de presión.

La bomba está sumergida en una cantidad conocida de agua, anotándose la temperatura inicial y la más alta, después de la combustión; la diferencia de temperaturas, corresponde a las calorías desprendidas por la sustancia quemada. Una fórmula permite deducir de esa diferencia el poder calorífico de la sustancia quemada.

El calor de combustión de algunos productos del petróleo, se indica a continuación.

Petróleo crudo	10,500 a 10,800
Gas-oil	10,600
Gasolina	11,500
Fuel-oil	10,500
Kerosene	11,000

Hipótesis sobre su origen. - El origen del petróleo es discutido, se le atribuye uno orgánico (animal o vegetal); o químico, y aún volcánico.

Origen orgánico, vegetal o animal. — Esta teoría está de acuerdo con la localización del petróleo, sobre terrenos sedimentarios, y con su actividad óptica, debido a la presencia de coleslerina, de origen vegetal o animal.

De acuerdo a esta teoría se admite que proviene de la descomposición de restos de animales y plantas fósiles, bajo la influencia del calor terrestre y de grandes presiones. Se acepta particularmente, que en la descomposición intervinieron materias grasas de pescados que han vivido en mares sepultados, hechos que explicaría la presencia de aguas saladas, corroborado también, experimentalmente por Engler, que obtuvo productos artificiales, destilando aceites de ballena.

Hoy día se le atribuye, más bien, un origen bioquímico, debido a la descomposición, anaerobia, de pequeños microorganismos que pululaban en el fondo de los mares, que se han mezclado con materias sedimentarias acumuladas. El conjunto sufrió una fermentación biológica debido a la presencia de microorganismos anaerobios.

Origen químico. — Según Moissan se habría formado por la descomposición de carburos metálicos por la acción del agua a alta temperatura y presión. Sabatier y Mailhe admiten que su formación se debe a reacciones de hidrogenación, producida por metales, de gases desprendidos de las capas profundas.

Origen volcánico. — De acuerdo a esta teoría, la formación de petróleo se debería a la transformación de los gases, que los volcanes desprenden en grandes cantidades, entre los que se encuentran el metano, óxido de carbono e hidrógeno, que en la profundidad de la tierra reaccionaron entre sí, dando lugar a la formación de los hidrocarburos del petróleo.

Mazrek acepta una teoría ecléctica y así afirma que los petróleos de los terrenos sedimentarios tienen un origen orgánico y los de los terrenos metalíficos un origen químico volcánico.

El petróleo se encuentra en la profundidad de la tierra, formando ya sea grandes depósitos, integrados por una capa inferior de agua salada, una media de petróleo y otra superior de gas o impregnando arenas (figura 51).

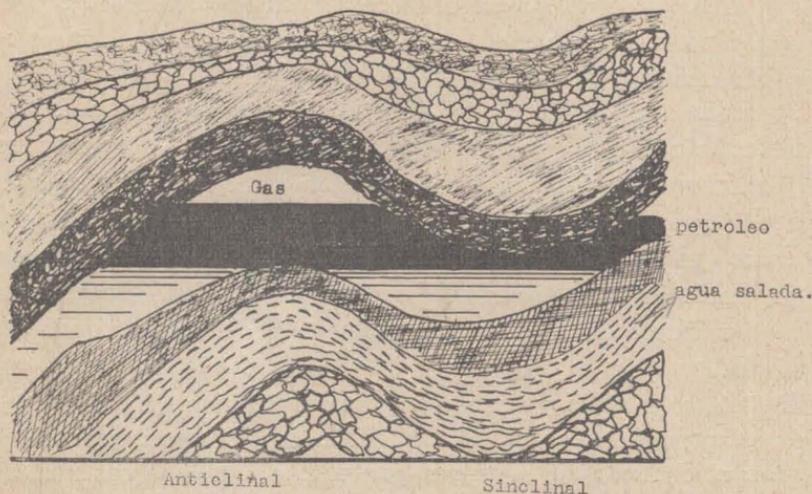


Fig. 51. — Como consecuencia de una estructura favorable se ha depositado petróleo, debajo de un estrato impermeable (arcilla). Debajo de la capa de petróleo existe agua salada, y encima, gas.

La búsqueda de estos pozos se realiza por métodos naturales o geofísicos.

Se tienen indicaciones naturales por la presencia de depósitos de betunes, alquitranes, la presencia de sales y azufre.

Los métodos geofísicos se basan e inician buscando los anticlinales recurriéndose luego a las medidas geofísicas. El método eléctrico de Marcel y Conrad Schlumberger muy preciso, está basado en el hecho de que las capas del suelo tienen resistencias eléctricas distintas; se mide su conductibilidad, y se traza el mapa, que permite constatar las partes favorables a la acumulación de este producto.

Estos estudios son confirmados por sondeos, que permiten realizar la extracción.

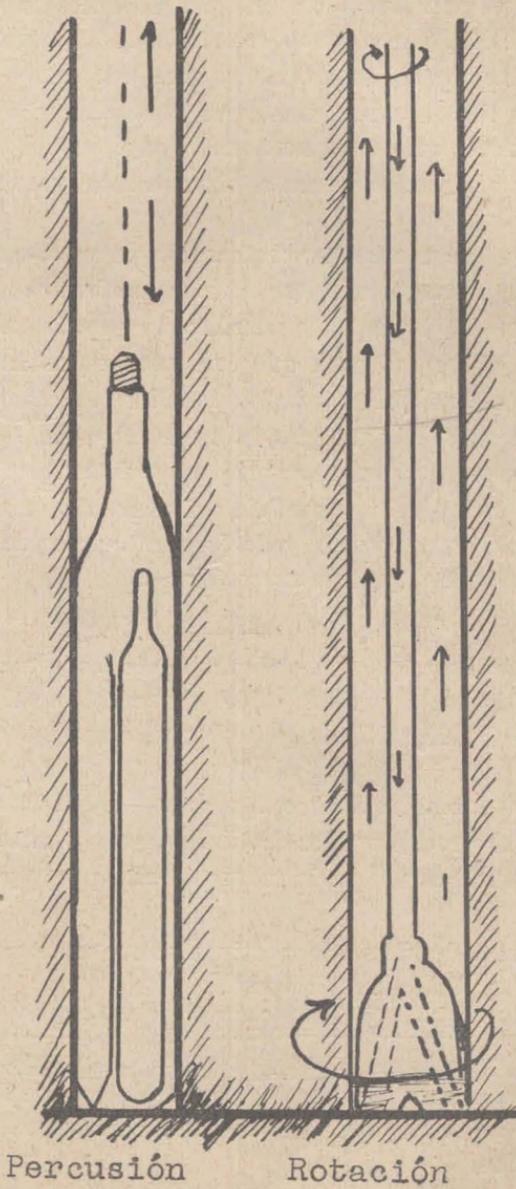


FIG. 52. — *Sistemas de perforación.* — En el sistema de rotación (moderno) el terreno molido es sacado por una corriente de agua que penetra por una barra hueca y el trépano.

✓ **Extracción del petróleo.**— En los terrenos duros la perforación se hace por percusión. Un trépano sostenido en la parte inferior de un tallo metálico pesado es levantado y dejado caer sucesivamente, retirándose los desechos por una corriente de agua o por una cuchara que se introduce en el tubo, en reemplazo del trépano.

En los terrenos friables se usa el sistema rotativo, una especie de taladro (figura 52).

A medida que se realiza la perforación se va «entubando», es decir, colocando tubos para evitar desmoronamientos.

Cuando se llega a la napa de petróleo, la presión del gas es suficientemente fuerte como para que éste suba espontáneamente a la superficie, a veces en forma tumultuosa. Si la perforación solo llega a la capa gaseosa se obtiene gas, y agua salada si se llega a esta capa. En algunos casos es necesario recurrir al bombeo para hacer llegar el petróleo a la superficie. Del pozo pasa a grandes depósitos construídos en el suelo, y de éstos a tanques de acero, donde se conserva para su ulterior elaboración.

✓ **Destilación industrial.**— La elaboración de los petróleos comprende tres operaciones: 1º Destilación conservativa; 2º Destilación destructiva; 3º Purificación de los subproductos.

1º *Destilación conservativa o topping.*— De los tanques de petróleo se lleva el producto a las destilerías, ya sea mediante tuberías de acero, o cuando es necesario transportarlo, por vagones o barcos tanques.

Las principales destilerías argentinas se encuentran en La Plata, Campana, Godoy Cruz, San Lorenzo.

Antes de destilarlo es necesario deshidratar el petróleo lo que se realiza, por reposo, centrifugación o por descargas eléctricas, que rompe por anulación de cargas la suspensión coloidal que forma el agua a favor de partículas en suspensión en el petróleo, principalmente arcillas.

El producto deshidratado recibe el nombre de «crudo» y está listo para ser sometido a la destilación, que tiene por objeto separar sus componentes en grupos determinados, de acuerdo con sus pun-

tos de ebullición y posibles aplicaciones; retirando de cada grupo las impurezas que perjudiquen su utilización.

La separación se hace teniendo en cuenta el distinto punto de ebullición de los diferentes hidrocarburos que lo forman.

En primer término se le separa el gas que contiene en disolución en frío, el propano, propeno y butano, que se licúan por presión, envasándose en cilindros de acero, a fin de utilizarlo en los quehaceres comunes e industriales como medio de calefacción. Es lo que constituye el *Super gas*.

Después se separan las fracciones del siguiente modo:

Se introduce el petróleo en una caldera donde se calienta hasta la temperatura de doscientos grados, los vapores desprendidos se dividen en una torre de condensación en una parte más volátil que constituye la *nafta liviana* y otra menos volátil que es la *nafta bruta*.

Lo que queda sin destilar en la primer caldera pasa a una segunda donde se calienta a 280°, fraccionándose también, por condensación en dos partes: *kerosene* y *gas oil*. Lo que queda sin destilar constiuye el *fuel-oil* que se emplea para «crackear» u obtener los aceites lubricantes.

Este procedimiento es el que se empleaba antiguamente y del cual existe una planta aún en funcionamiento en la destilería de Y. P. F. en La Plata.

Destilación moderna.— Se emplean alambiques tubulares, constituidos por tubos de acero de unas 4 pulgadas de diámetro, de un largo aproximado de 2000 pies. Estos tubos colocados dentro de un gran horno se calientan a una temperatura regulada de modo que al recorrer el petróleo el largo del tubo, todas sus fracciones volátiles han sido eliminadas. La mezcla de los vapores y de los aceites residuales pasan a una columna de fraccionamiento de la cual es eliminado el aceite residual. Los vapores mezclados se condensan en forma fraccionada en la columna, obteniéndose de este modo, distintos productos.

En la figura 53 se ilustra el funcionamiento de esta clase de instalaciones.

La columna de fraccionamiento tiene una serie de salidas calculadas de tal modo que se condensa una columna de líquido suficiente

para que los vapores que ascienden lo atraviesen efectuándose un fraccionamiento eficiente. El descenso de los líquidos condensados se facilita por un bombeo adecuado de parte de los vapores.

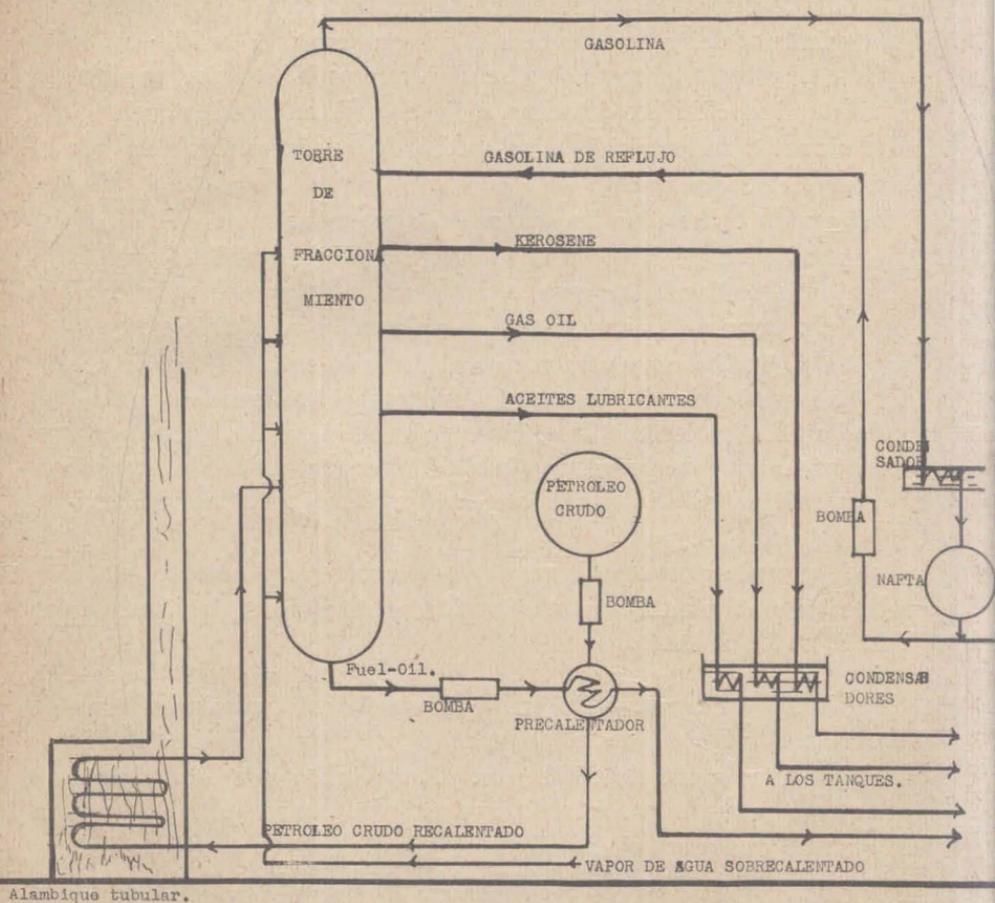


Fig. 53. — Topping del petróleo

Destilación destructiva. - Explicación del cracking. — El consumo cada vez mayor de los productos livianos del petróleo ha aumentado enormemente la demanda de éstos, lo que ha obligado a obtenerlos en mayor cantidad que la que existe naturalmente en los petróleos.

Esto se consigue tratando el gas oil y el fuel-oil por procedimien-

tos especiales llamados de « *cracking* » que literalmente significa rotura, que produce verdaderamente la rotura de las cadenas de los hidrocarburos de alto peso molecular y pocos volátiles que contienen, transformándolos en productos más volátiles y de menor número de átomos de carbono. Este procedimiento no solo aumenta el rendimiento en nafta de un petróleo sino que permite utilizar el fuel-oil, que antes no tenía uso, en relación a su gran producción. (figura 54).

La operación del cracking es más corta cuanto mayor sea la temperatura; así dura 9 horas a 400°, 12 minutos a 450° y 20 segundos a 500°, pero la elevación de la temperatura produce pérdidas por formación de gas y coque; un aumento de porcentaje de nafta hasta cierto punto, luego una disminución, por lo cual es necesario elegir la temperatura correcta.

La elevación de presión disminuye la producción de gas, pero después de cierto límite aumenta la formación de coque, y la proporción de nafta, que al principio aumenta, disminuye. Es necesario entonces regular convenientemente la temperatura y presión para cada petróleo.

Dijimos ya que prefiere operarse en fase líquida, sin presión; el rendimiento es más elevado, y se forma menos coque. El petróleo líquido pasa por tubos paralelos, calentados directamente en un horno a 400°, con circulación rápida para evitar el depósito de coque, a una presión de 5 a 15 kilos.

Se puede hacer el cracking con catalizadores, empleándose de preferencia el cloruro de aluminio, que permite trabajar a 260-280°. En Estados Unidos se tratan por este procedimiento hasta 300.000 toneladas anuales.

El cracking hidrogenante se realiza a 450° en presencia de hidrógeno y a una fuerte presión, de 100 atmósferas. Este método permite hacer variar las proporciones de las fracciones destiladas, lo que no se consigue por los otros procedimientos.

✓ **Petróleos sintéticos.** — Son productos hidrocarbonados, más o menos semejantes a los petróleos naturales, obtenidos a partir de combustibles sólidos, sea por un cracking hidrogenante, sea por intermedio del gas de agua.

Residuos del petróleo. — Los residuos de la destilación del petróleo utilizables son los siguientes:

Brea de petróleo: Producto negro, más o menos duro, frágil, inodoro, soluble casi completamente en cloruro de carbono, no atacable por la potasa alcohólica.

Se usa como sucedáneo del asfalto natural, para la construcción de caminos « asfaltados », impregnando con él piedras.

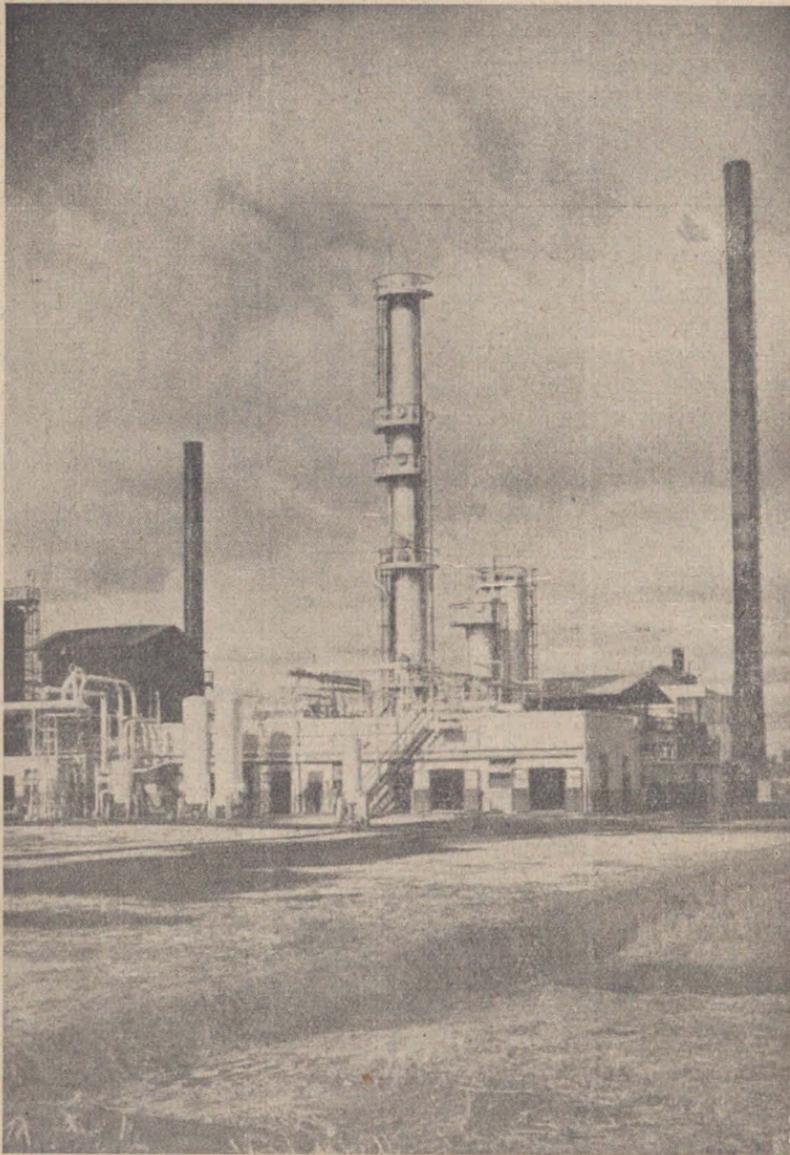


FIG. 54. — Destilería fiscal de La Plata. — Modernas unidades de cracking, recientemente ampliadas, con las que se obtiene un mayor rendimiento de subproductos livianos de los petróleos crudos nacionales. (Y. P. F.).

El «asfalto verdadero» es una tierra o piedra impregnada de «betún» natural, que tiene el aspecto de una roca o arena fina, coloreada de negro o marrón oscuro. Se usa, lo mismo que el del petróleo, para la pavimentación, reduciéndolo a polvo fino y luego fundiéndolo.

Coke de petróleo. — Resulta de la destilación de los productos pesados del petróleo, a fuertes temperaturas y fuera del contacto del aire (durante el cracking principalmente). Se emplea para la confección de los electrodos en los hornos eléctricos.

✓ **Otros productos del petróleo.** - *Parafina.* — Los aceites pesados que destilan por encima de 320° son ricos en parafina, que para separarla se enfrían, y luego se hacen pasar por filtros prensas. La parafina bruta así obtenida se purifica con tratamientos con ácidos sulfúrico concentrado y se decolora por filtración en caliente sobre tierras absorbentes y negro animal. Es una sustancia blanca fusible de 55 a 65° utilizada como sucedáneo de las ceras.

Aceites lubricantes. — El *fuel-oil* que queda de residuo en la destilación primaria o topping del petróleo, se utiliza para la obtención de los aceites lubricantes. Con este fin se lo somete, en una planta especial (figuras 55 y 56) a una destilación, a la temperatura de 400° haciéndose el vacío. El producto obtenido se suele dividir en tres fracciones: *aceites livianos*, *aceites medios* y *aceites pesados*, de acuerdo con su grado de viscosidad y densidad.

El residuo de esta destilación constituye la *brea de petróleo*, que se emplea para el *asfaltado de las calles*.

Los aceites que antes de emplearse se someten a una purificación de la cual nos ocuparemos más adelante, son líquidos viscosos de color amarillo obscuro con reflejos verdes o tornasolados.

Vaselina. — Se obtiene por tratamiento de las fracciones pesadas que destilan de 300° a 400° . Se distingue la vaselina en líquida y sólida, según sus puntos de fusión. Los petróleos americanos a la temperatura que indicamos dan vaselina sólida, fusible de 30 a 40 grados: sustancia traslúcida, blanca, incolora; mientras que los rusos

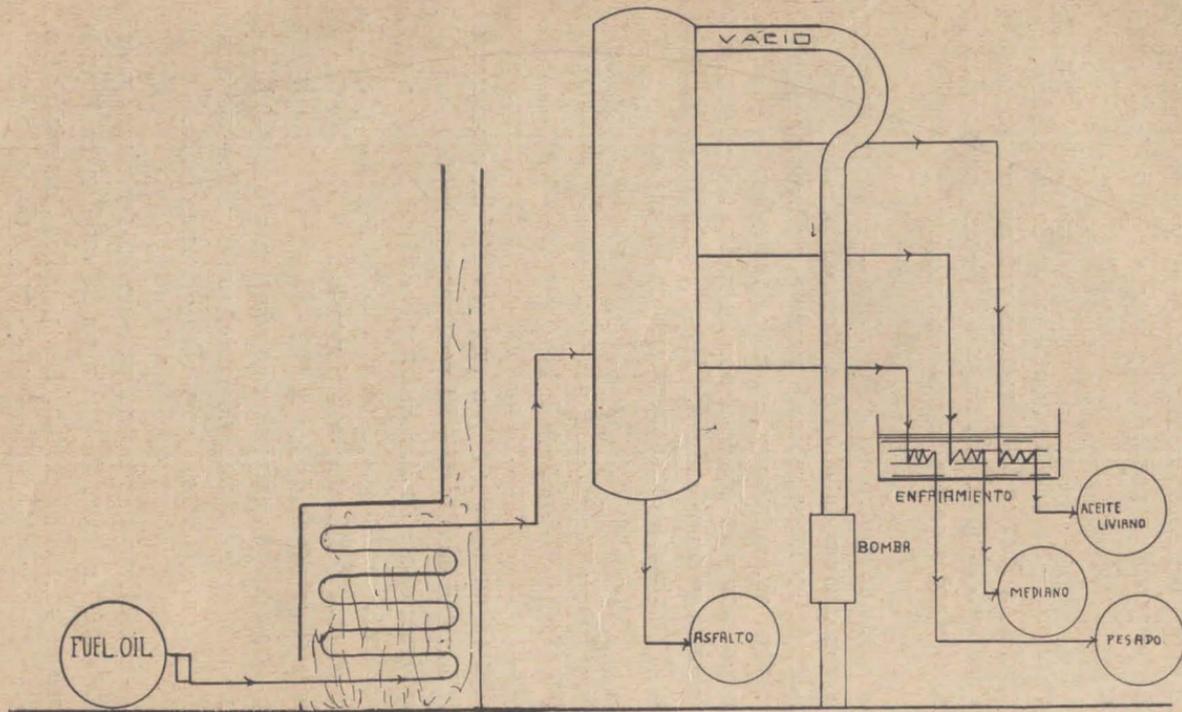


FIG. 55. — *Destilación de aceites.* — El fuel-oil pasa a un alambique tubular, calentado a 400°, y los productos volátiles, a una torre de fraccionamiento donde existe un fuerte vacío. En ella se fraccionan en tres productos distintos, recogiéndose por la parte inferior el asfalto de petróleo.

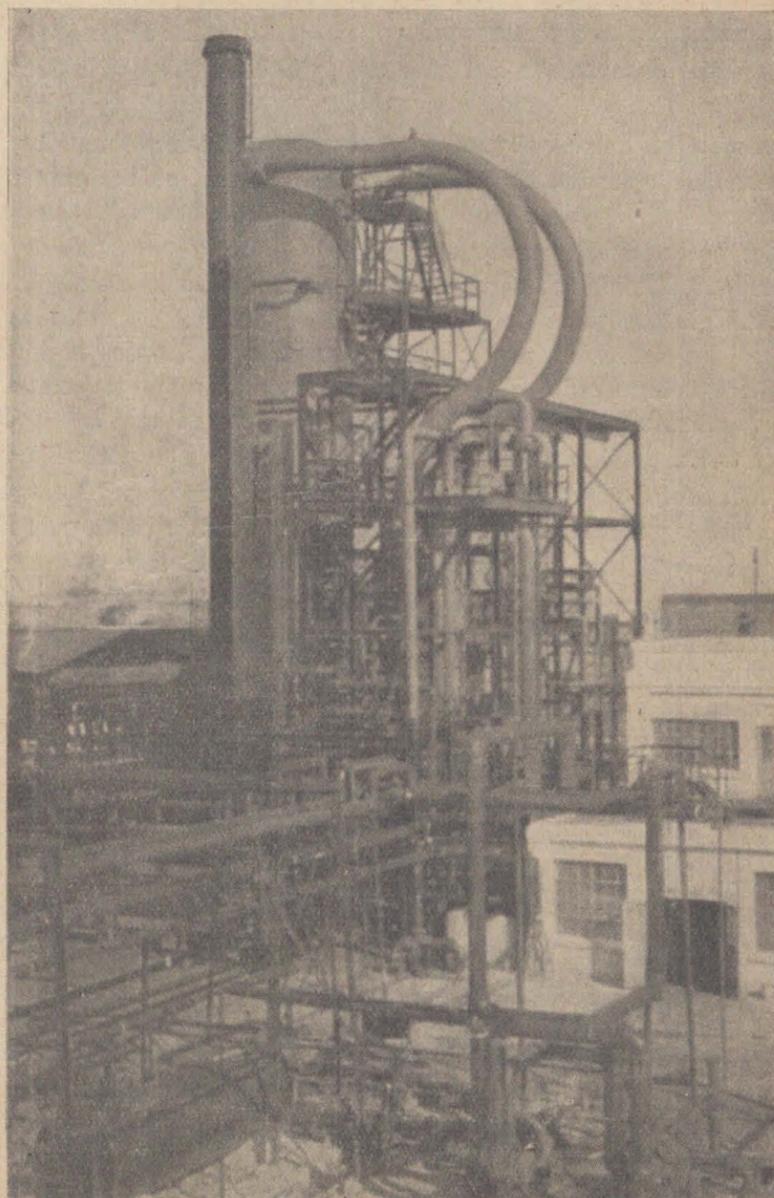


FIG. 56. — Destilación de aceites (Y. P. F.).

en las mismas condiciones dan la vaselina líquida. En algunos casos es necesario separar de estas substancias las parafinas que los impurifican, por el mismo tratamiento que ya indicamos para los aceites.

Refinación de los subproductos. — Los productos obtenidos por destilación no pueden ser utilizados directamente, en atención a las impurezas que pueden contener, entre ellas, derivados sulfurados, y productos diversos que producen olores desagradables.

Para purificarlos se siguen procedimientos diversos según la naturaleza del producto.

Para las naftas el procedimiento consiste en lavajes con ácido sulfúrico concentrado (de título variable, según la naturaleza del líquido a tratar), seguido de un tratamiento con soluciones alcalinas y agua. Se puede también utilizar soluciones de hipoclorito o el procedimiento « doctor » con mezcla de litargirio y soda cáustica.

La mejor purificación del kerosene es por el procedimiento de Edefanu, que consiste en lavarlo con anhídrido sulfuroso a una temperatura próxima al punto de ebullición del anhídrido sulfuroso.

Este cuerpo priva al kerosene de productos sulfurados y hidrocarburos aromáticos, que producen olores desagradables y humos negros en los petróleos de lámparas.

La purificación de los aceites lubricantes es un problema muy importante que ha sido resuelto de diversos modos.

Para privarlos de la parafina que produce carbón en los motores y perjudica la lubricación, se los enfría a -30° y se separa la parafina que cristaliza, por centrifugación. El producto desparafinado se redestila a 350° , al vacío y en corriente de vapor de agua, separándose tres fracciones que consisten en los aceites livianos, medios y pesados, diferenciables por su viscosidad.

La mala calidad de ciertos aceites lubricantes se atribuye a su contenido en hidrocarburos de cadena cerrada (aromáticos y nafténicos), afirmándose que la fama de los aceites lubricantes de Pensilvania se debe a estar formados casi exclusivamente por hidrocarburos parafínicos.

Para eliminar los hidrocarburos no deseables se utilizan disolventes adecuados, que extraen los aromáticos y nafténicos, empleándose de preferencia los siguientes: nitrobenceno, benzaldehida,

piridina, furfural, fenol, etc., pero actualmente se da preferencia a un procedimiento que trata a los aceites con dos disolventes, uno selectivo para los hidrocarburos parafínicos, el *propano*, y el otro selectivo para los cíclicos, el *ácido cresílico*.

El aceite está colocado en el centro de la planta y los dos disolventes llegan a él por direcciones contrarias, de modo que cada solución pasa en contra corriente con la otra.

Los aceites son finalmente tratados con tierras decolorantes y filtrados convenientemente, siendo necesario en algunos casos desparafinarlos, por enfriamiento y centrifugación.

Destilación experimental del petróleo.—La destilación experimental del petróleo, que permite determinar su valor y rendimiento se realiza del siguiente modo:

Se destilan 300 cm³ de petróleo crudo calentándolo hasta 300°, midiéndose la cantidad destilada, separada del agua, que también pudiera destilar. Si es necesario se repite la destilación con otros 300 cm³, hasta tener un volumen de destilado igual a 100 cm.³

La cantidad obtenida relacionada a 100 de producto indica el porcentaje de la fracción volátil hasta la temperatura de 300°.

El fraccionamiento se realiza colocando en un balón de destilación tipo de Engler, 100 cm³ de este destilado, colocándole un termómetro también del mismo tipo, ajustando el balón sobre una placa de asbesto y ajustando el refrigerante, en el cual se habrá colocado hielo. En el extremo del tubo del refrigerante se coloca una probeta de 100 cm³.

Se destila hasta que el termómetro marque 165°, se mide la cantidad que ha pasado; esa porción constituye la *nafta*, se continúa la destilación hasta 240° y lo que pasa constituye el kerosene, finalmente lo que pasa hasta 300° es el gas oil. Los porcentajes obtenidos se relacionan al porcentaje original del petróleo, del siguiente modo, por ejemplo.

Supongamos haber destilado un crudo de Comodoro Rivadavia con un porcentaje de volátil hasta 300° de 4,6.

En la destilación en el Engler, hemos obtenido nafta 30 cm³.; kerosene 40 cm³; gas oil 30 cm³. Los porcentajes relacionados al

petróleo original serían los siguientes:

Nafta	$\frac{30 \times 4,6}{100}$	= 1,38 %
Kerosene	$\frac{40 \times 4,6}{100}$	= 1,84 »
Gas-oil	$\frac{30 \times 4,6}{100}$	= 1,38 »

La riqueza en fracciones volátiles varía considerablemente con la naturaleza del petróleo, de acuerdo con su origen.

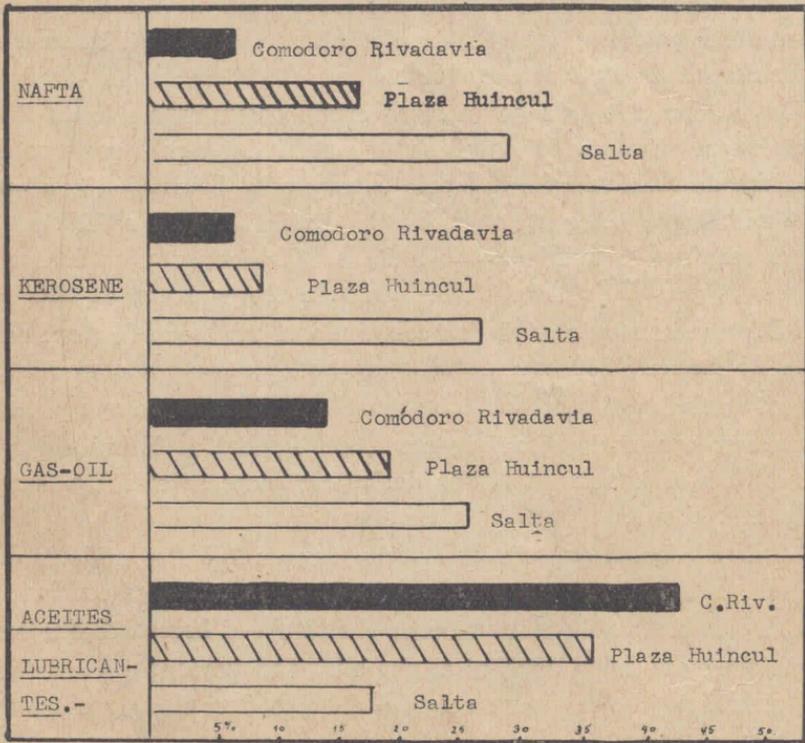


Fig. 57. — Rendimiento en destilería de los petróleos nacionales.

Las características de los petróleos nacionales se indican en el cuadro que se acompaña (figuras Nos. 57 y 58).

Productos derivados del petróleo, sus usos. — Gas. — Super-gas.

Es el gas que contiene en solución el petróleo. Se licúa a 1° a la presión atmosférica. Se dispensa en cilindros de acero y se emplea

CUADRO N° 58

Porcentaje medio de productos comerciales obtenidos

	C. Rivadavia %	P. Huincul %	Salta %
Aeronafta y nafta	7	17	30
Kerosene	7	9	28
Gas-oil	14,5	20	27
Aceites poco viscosos	15	15	14
> viscosos	29	22	4
Asfalto	37	16	—

como combustible. Esta constituido principalmente por propano y algo de propileno.

Naftas y carburantes. — Destinadas a motores de explosión, son más o menos volátiles, según los fines a que se destina. Los puntos de ebullición son los siguientes:

- a) para aviación, de 50 a 115°
- b) Para automovilismo de 50 a 185°.
- c) Nafta pesada, para camiones de gran peso, de 65 a 215°.
- d) Eter de petróleo destilado por debajo, de 100° totalmente.
- e) Ligroina o bencina de 80 a 120°.

Disolventes. — Se conocen diferentes tipos ligeros de 120 a 180°, medio pesado de 140 a 195°, pesado de 140 a 250°. Se emplean como sucedáneos de la esencia de trementina.

Petróleo o kerosene. — Constituido por la porción destilable entre 160 y 300° utilizado para la iluminación y como combustible.

Gas oil, de 280 a 320°, para motores Diesel.

Fuel oil o Mazout, por encima de 300°.

Aceites lubricantes de 320 a 360°.

Asfalto, para cubrir calles.

Coke, para electrodos y hornos eléctricos.

Vaselina y parafina: para usos industriales y medicinales.

CUADRO N° 59

*Producción de petróleo en la República Argentina. Desde el principio de la explotación.
En metros cúbicos.*

Años	Producción fiscal por año	Producción parti- cular por año	Producción total por año
1907	16	—	16
1908	1.821	—	1.821
1909	2.989	—	2.989
1910	3.293	—	3.293
1911	2.082	—	2.082
1912	7.462	—	7.462
1913	20.733	—	20.733
1914	43.795	—	43.795
1915	81.850	—	81.580
1916	129.780	7.771	137.551
1917	181.704	10.667	192.371
1918	197.586	17.281	214.867
1919	188.112	23.188	211.300
1920	227.156	35.339	262.495
1921	278.725	48.180	326.905
1922	348.888	106.610	455.498
1923	407.186	123.023	530.209
1924	553.921	186.775	740.697
1925	624.170	328.029	952.199
1926	743.825	504.293	1.248.118
1927	822.931	549.089	1.372.020
1928	860.604	581.468	1.442.072
1929	872.171	620.896	1.493.067
1930	828.013	603.094	1.431.107
1931	873.592	987.821	1.861.413
1932	902.255	1.186.576	2.088.831
1933	921.788	1.254.771	2.176.559
1934	835.564	1.394.150	2.229.714
1935	943.846	1.329.131	2.272.977
Totales.	11.905.588	9.898.153	21.803.741

*Producción total de petróleo en la República Argentina durante el año 1935
En metros cúbicos.*

Zona de Comodoro Rivadavia.	1.813.506
» » Plaza Huincul.	146.494
Provincia de Salta	304.162
» » Mendoza	8.538
» » Jujuy.	277
Total	<u>2.272.977</u>

que se descompone en fiscal y particular de la siguiente manera:

Producción fiscal.	943.846
» particular.	<u>1.329.131</u>
Total	2.272.977

MORITE!!!
Solo a los
no a una
en esta calidad
nel aluna una.

N O T A S

Nulla

CAPITULO IX

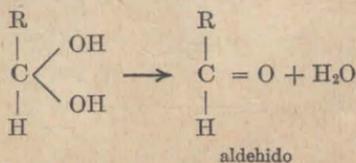
✓ FUNCIÓN ALCOHOL

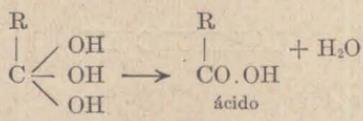
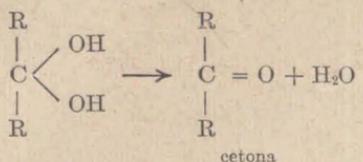
Nomenclatura de los alcoholes. — *Nomenclatura de Kolbe.* — Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. — Isomería de los alcoholes. — Obtención de los alcoholes. — Propiedades generales de los alcoholes. — Diferenciación de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios. — ALCOHOL METILICO.

Dumas y Peligot introdujeron en 1835 la noción de *alcohol*. El grupo funcional de estos cuerpos es el radical hidroxilo: OH.

Los alcoholes son los derivados hidroxilados de los hidrocarburos, y resultan de la substitución de uno o más átomos de hidrógeno carbonado por grupos hidroxilos.

La función alcohólica puede ser múltiple: en una misma molécula, varios átomos de hidrógeno pueden substituirse por hidroxilos, pero es necesario recordar que no puede existir más de uno sobre el mismo átomo de carbono, de lo contrario se produce una deshidratación y se forman otros cuerpos, más estables en esas condiciones (aldehidos, cetonas, ácidos).





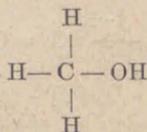
De acuerdo al número de funciones alcohol existentes en las moléculas, se dividen los alcoholes en bi-tri-tetra- o mono-bi-triatómicos, etc.

La función alcohol es la más simple de las funciones oxigenadas, y ofrece un gran interés por cuanto todas las otras funciones pueden considerarse derivadas y obtenerse partiendo de ella.

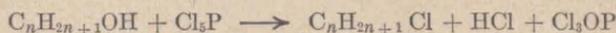
La fórmula general de los alcoholes monovalentes saturados es $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, en la cual está representada la substitución de un hidrógeno por un grupo OH.

Vamos a demostrar la exactitud de esta fórmula y por consiguiente la exactitud de la definición dada, esto es: que en los alcoholes existe un grupo OH unido al carbono, reemplazando a un hidrógeno del hidrocarburo.

Haciendo actuar sodio metálico sobre los alcoholes, se pone en libertad, por cada molécula de alcohol (tratándose de un alcohol monovalente), un átomo gramo de hidrógeno: al mismo tiempo se forma un cuerpo que responde a la fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ONa}$, llamado en general *alcoholato de sodio*: el sodio ha substituído el hidrógeno. Aun con exceso de sodio, no es posible reemplazar más de un átomo de hidrógeno. Por lo tanto, en los alcoholes, existe un átomo de hidrógeno, y sólo uno, dotado de propiedades especiales, distintas de las de los demás, y substituíble por un metal. Tomando como tipo el alcohol metílico, primer término de la serie, la única fórmula que de acuerdo a la composición de este cuerpo da cuenta de estos hechos, es la siguiente:

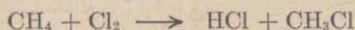


Tratando los alcoholes por el pentacloruro de fósforo (reactivo general del grupo hidroxilo), se forma el derivado halogenado del hidrocarburo correspondiente del alcohol, ácido clorhídrico y oxiclорuro de fósforo:

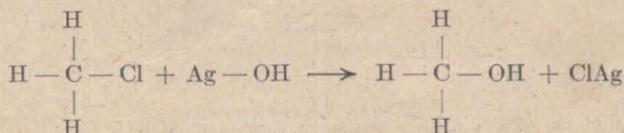


El nuevo compuesto no tiene ningún hidrógeno reemplazable por metales, lo que indica que es el hidrógeno del OH (que es el grupo substituído), el que se halla dotado de la propiedad de reemplazarse por metales.

El cloruro obtenido es idéntico al que resulta de tratar el hidrocarburo correspondiente, metano, por cloro, reacción en la cual sabemos que un átomo de hidrógeno es reemplazado por uno de cloro:



Tratando este cuerpo, en el cual un átomo de cloro está directamente unido al carbono, con óxido de plata en presencia de agua, que se comporta como hidróxido de plata, HO-Ag, el cloro se une a la plata formando cloruro de plata, y el grupo hidroxilo se une al radical alquílico, ocupando el lugar del cloro:



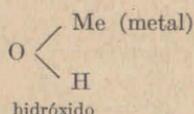
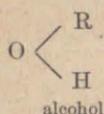
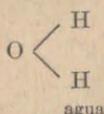
Por lo tanto, en los alcoholes existe un grupo hidroxilo directamente unido al carbono, y es el átomo de hidrógeno de este grupo el reemplazable por metales.

De esta definición, podemos ver la semejanza que presenta el alcohol con el agua. Esta, tratada con el sodio o potasio metálico, desprende un átomo de hidrógeno, por substitución de éste en la molécula primitiva:



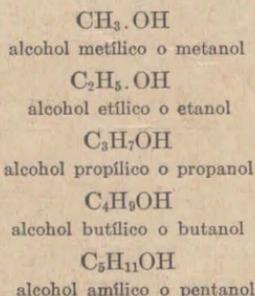
Los alcoholes son cuerpos del tipo del agua, en los cuales un átomo de hidrógeno se ha reemplazado por un radical carbonado. Estos radicales reciben el nombre de *radicales alcohólicos*, o de *alcoholos* porque, unidos al hidróxilo, forman alcoholes. El oxígeno

está unido a un hidrógeno y a un carbono, éste cambia sus valencias con átomos de hidrógeno o con otros carbonos:



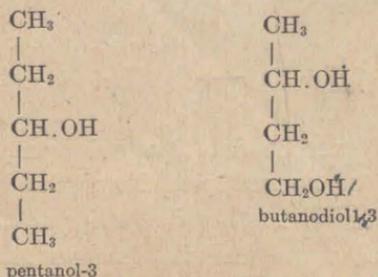
Nomenclatura de los alcoholes. - El nombre de los alcoholes se forma reemplazando la terminación *ano* de los hidrocarburos por la partícula *ol*.

Algunos tienen nombres especiales que el uso ha generalizado. También se les acostumbra a nombrar agregando la terminación *ílico* al radical que expresa el número de átomos de carbono existentes en la molécula: alcohol butílico $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, alcohol pentílico $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, alcohol hexílico $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, etc.

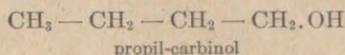
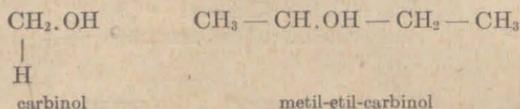


La posición de la función alcohol en la molécula, se indica mediante números.

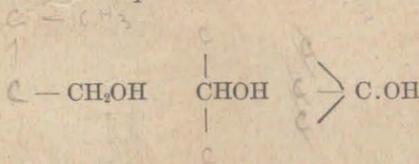
Cuando existe más de una función se utilizan prefijos: di-tri, etc.



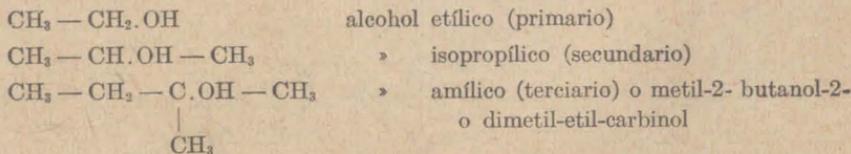
Nomenclatura de Kolbe. — Los alcoholes pueden también denominarse de acuerdo a la nomenclatura de Kolbe. El alcohol metílico, tipo de esta nomenclatura, recibe el nombre de *carbinol*: los otros alcoholes se consideran derivados de éste, por sustitución parcial o total de todos los átomos de hidrógeno, salvo el del hidroxilo, por grupos o radicales alcoholados. En la nomenclatura de Kolbe, los alcoholes siguientes se denominarían:



Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. — El grupo hidroxilo puede hallarse unido a un átomo de carbono primario ($-\text{CH}_2$), secundario (>CH_2), o terciario (>CH), obteniéndose los alcoholes primarios, secundarios y terciarios, respectivamente. Los grupos funcionales correspondientes son

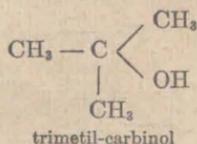
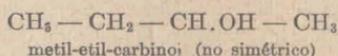
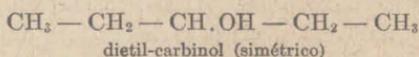


El grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ se llama *metol*, el >CH.OH *pseudol*, y el >C.OH recibe el nombre de *carbinol*. Veamos algunos ejemplos de estos distintos tipos de alcoholes:

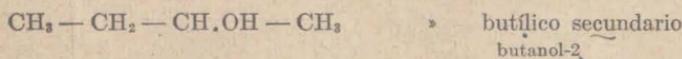
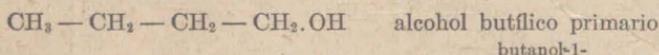


Los alcoholes secundarios en los cuales los dos restos carbonados unidos al grupo pseudol son iguales, como en el caso del alcohol

isopropílico, reciben el nombre de *simétricos*, y de *no simétricos*, en el caso contrario.

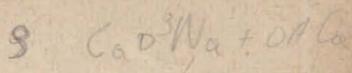


Isomería de los alcoholes. — La isomería en los alcoholes puede presentarse por distintas causas: 1) por ramificación de la cadena de los átomos de carbono; 2) por distinta posición del grupo OH; 3) por ambas causas simultáneamente. Ej.:



Obtención de los alcoholes. — Para algunos términos, existen métodos especiales de obtención. Los siguientes procedimientos pueden servir para preparar cualquier término de la serie.

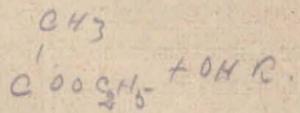
No es posible pasar a los alcoholes por oxidación directa de los hidrocarburos, sino en casos especiales. La introducción de un hidroxilo que reemplaza un hidrógeno en los hidrocarburos se hace por vía indirecta: primero se introduce en la



molécula de éste otro substituyente que luego es fácilmente reemplazado por el grupo OH.

Se puede preparar los alcoholes:

1º *Por saponificación de los ésteres.*

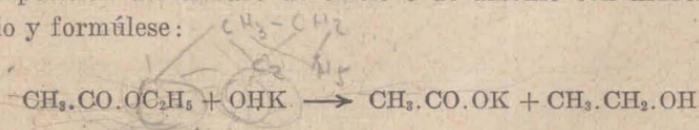


Así como en química inorgánica se preparaban algunas bases, desalojándolas de sus combinaciones con los ácidos por otras bases, (ejemplo preparación de hidróxido de calcio), las combinaciones de los alcoholes con los ácidos, que se conocen con el nombre de *ésteres*, se descomponen cuando se calientan con álcalis o ácidos, poniéndose el alcohol en libertad. Esta operación de descomposición de un éster, recibe el nombre de *saponificación*.

De este modo se prepara la glicerina o propanotriol, saponificando las grasas, (son ésteres naturales constituídos por la unión de los ácidos grasos: palmítico, esteárico, etc., con un alcohol, la glicerina). La saponificación se puede realizar calentando los ésteres en medio ácido (SO_4H_2) alcalino ($OHNa$) ó (OH)₂Ca ó por el agua a presión. (Véase más adelante: glicerina). Otros ésteres son descompuestos de igual manera.

Práctica. — En un balón con refrigerante a reflujo (fig. 60) se coloca acetato de etilo y solución concentrada de soda cástica. Se calienta durante 20 minutos y se retira el refrigerante de reflujo, adaptándole uno de Liebig. Se destila y recoge un líquido constituído por alcohol.

Teoría. — El acetato de etilo es un éster que calentado con álcali se ha saponificado, dando la sal del ácido: acetato de potasio, y el alcohol que formaba el éster: alcohol etílico. Compárese con la descomposición del cloruro de calcio o de amonio con hidróxido de potasio y fórmúlese:



Al destilar, pasa solo el alcohol etílico y el agua, quedando en el balón el exceso de OHK y el acetato de potasio por ser sustancias fijas.

2º Saponificación de los derivados halogenados.

Se emplea generalmente el método de Canizzaro. No se descompone directamente por los álcalis al derivado halogenado, sino que se lo transforma primero en un derivado del ácido acético. Se pro-

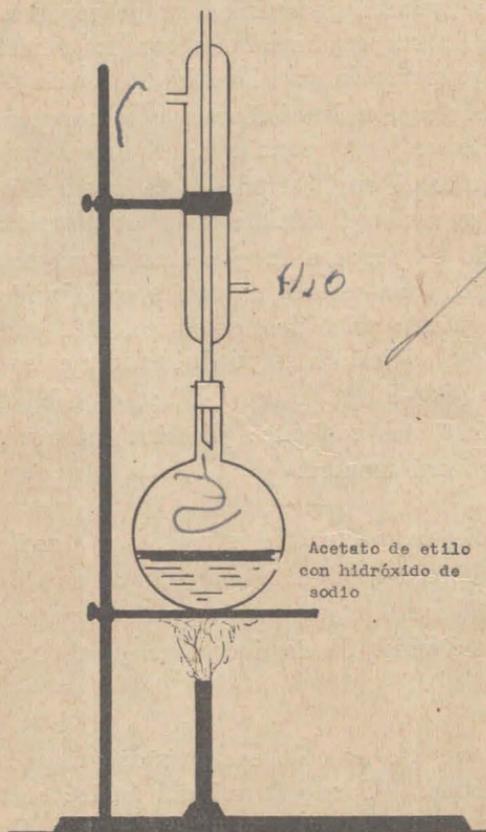
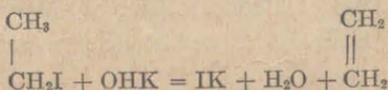


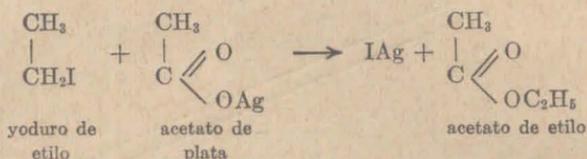
Fig. 60. — Saponificación de un ester.

cede así porque los derivados halogenados, por los álcalis no dan alcoholes sino hidrocarburos etilénicos. (Véase página 116).

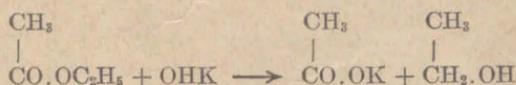


Handwritten notes:
 $\text{CH}_2 + \text{OHK}$
 CH_2I

En la reacción de Canizzaro se trata el yoduro alcohólico con acetato de plata. Se forma yoduro de plata y un éter fácilmente separable por destilación.



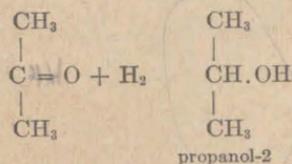
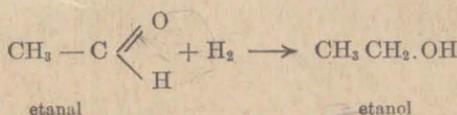
Obtenido el éster se aplica el método anterior, es decir, se saponifica y destila.



3. Por reducción de los aldehidos y cetonas.

La reducción puede realizarse con amalgama de sodio, con zinc y ácido acético, con aluminio e hidróxido de sodio, o catalíticamente por hidrógeno en presencia de cobre reducido (Sabatier y Senderens), negro de platino (Fokin-Vavon), platino coloidal, etc.

Los aldehidos producen, al fijar dos átomos de hidrógeno, alcoholes primarios y las cetonas alcoholes secundarios.



4ª Por la acción del ácido nitroso sobre las aminas primarias.

Práctica. — En un tubo de ensayo (fig. 61) colóquese 0,5 de clorhidrato de metilamina disueltos en 2 cm³ de agua y agréguese 2 cm³

de una solución de nitrito de sodio al 10 %; se observará desprendimiento de nitrógeno y el líquido que queda en el tubo de ensayo

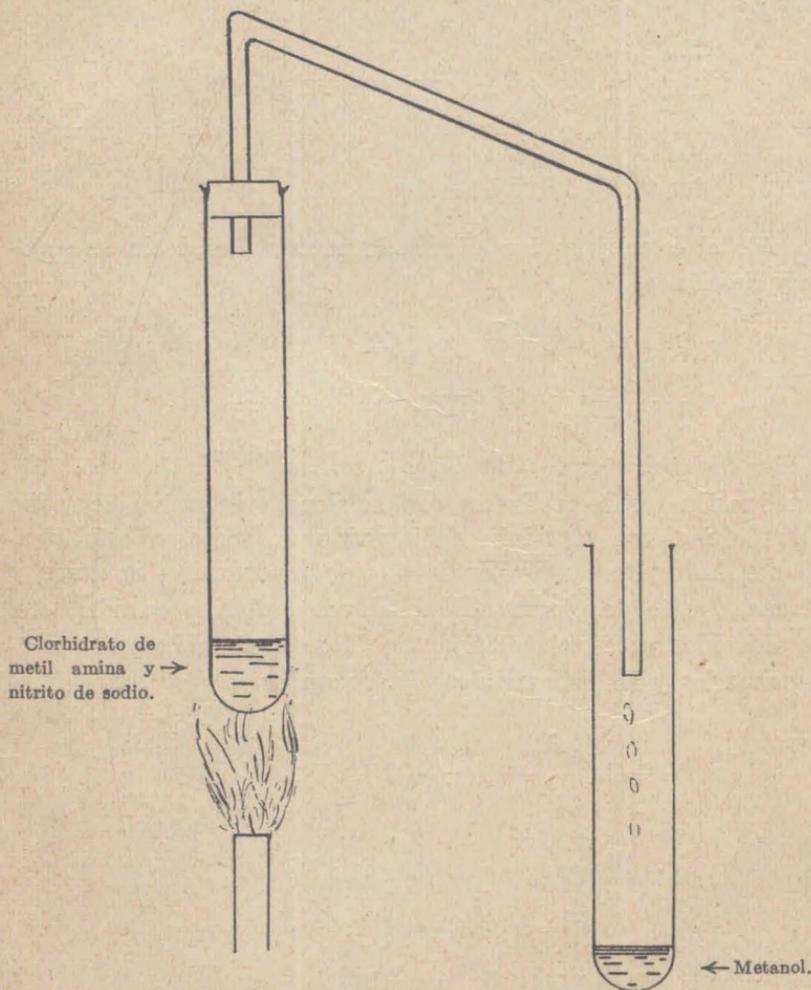
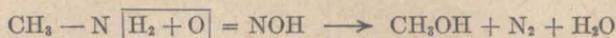


Fig. 61. — Preparación de alcoholes.

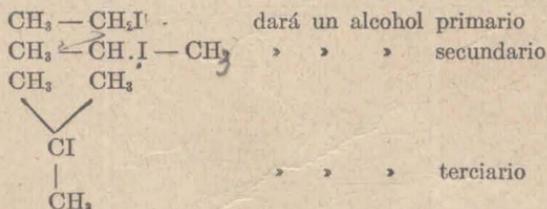
contendrá alcohol metílico, que se puede separar por destilación y reconocerlo, calentando el destilado con ácido salicílico y ácido sulfúrico (olor a salicilato de metilo). (Ver páginas 178 y 188).

Teoría. — Las aminas primarias reaccionan con el ácido nitroso dando productos inestables que se descomponen en nitrógeno, que se desprende y en el alcohol correspondiente.



✓ **Obtención de alcoholes primarios, secundarios y terciarios.** —

Un método de obtenerlos, consiste en saponificar los correspondientes ésteres; o por el método de Canizzaro, partir del respectivo derivado halogenado. Así, por ej.:



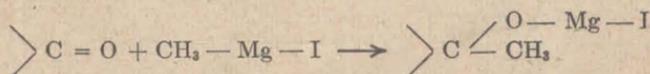
Handwritten notes:
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{I}$
 $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{I}$

Muy práctico es aprovechar la llamada reacción de Grignard, de gran importancia en la síntesis orgánica.

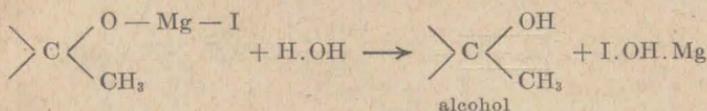
Sobre magnesio en polvo cubierto de éter anhidro, se hace llegar un halogenuro preferentemente un yoduro alcohólico. El magnesio se interpone entre el halógeno y el radical alcohólico, cambiando una valencia con cada uno, y formando un compuesto orgánicomagnésico conocido con el nombre de « compuesto de Grignard ».



Este compuesto tiene la propiedad de adicionarse a grupos carbonilo $\text{>C} = \text{O}$ fijándose el Mg y el yodo al oxígeno, que de este modo rompe su doble valencia con el carbono; mientras que el resto alcohólico se fija al carbono por la valencia que queda libre.

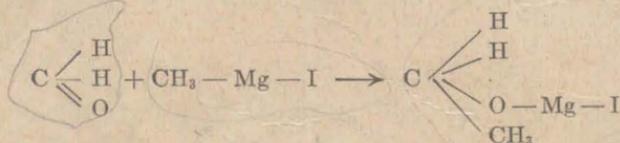


Estos productos de adición son inestables. Por la acción del agua, pierden el Mg y el I, que forma con el OH del agua: yodo hidrato de magnesio, quedando el H que se une al oxígeno, formando una función alcohólica.

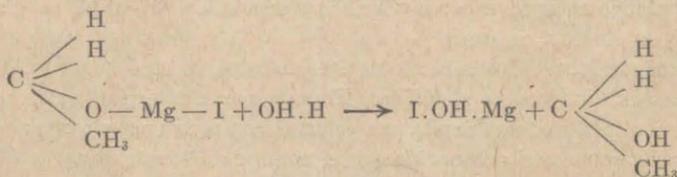


El alcohol formado será primario, secundario o terciario, según la naturaleza de los substituyentes unidos al $\begin{array}{c} & \text{OH} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ > \text{C} & \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{CH}_3 \end{array}$

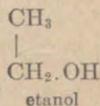
Preparación de alcoholes primarios. — Se hace actuar el compuesto de Grignard sobre el aldehído fórmico, o metanal.



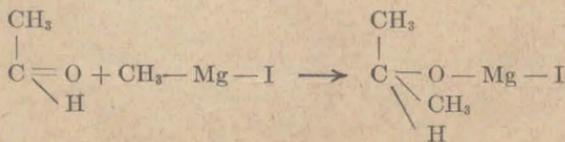
que con agua da:



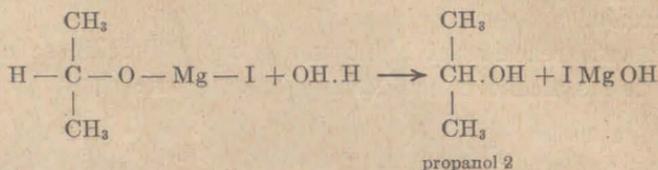
escrito de otro modo



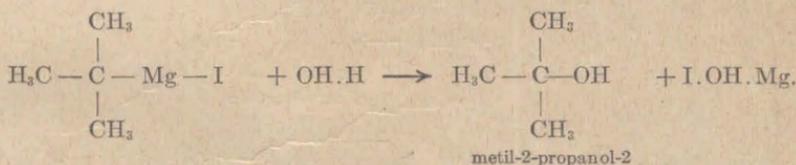
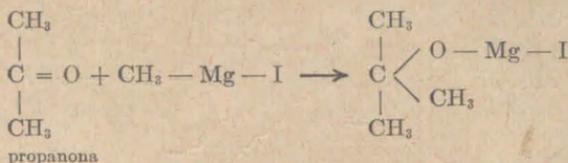
Para obtener alcoholes secundarios. — Se hace actuar el compuesto sobre cualquier aldehído a excepción del fórmico.



que con agua



Alcoholes terciarios. — Se hace actuar sobre las cetonas.



La naturaleza del alcohol formado depende del radical alcohólico del compuesto de Grignard empleado y de la naturaleza del aldehído o cetona sobre la que reacciona.

Propiedades generales de los alcoholes. — En química orgánica, los alcoholes desempeñan un papel parecido al de las bases en inorgánica.

Pero los alcoholes no son verdaderas bases: en muchas reacciones se comportan de un modo semejante a los ácidos.

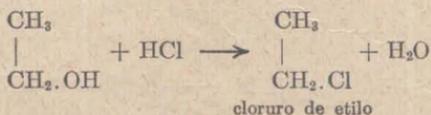
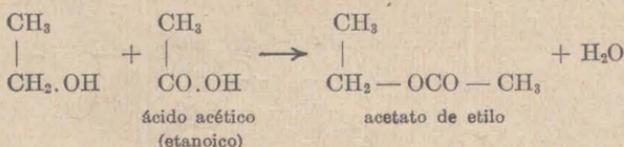
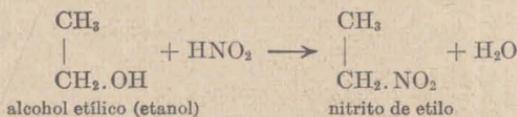
Se parecen, pues, a los hidróxidos de ciertos metales poco metálicos, como por ejemplo el de aluminio, $(\text{OH})_3\text{Al}$ que puede formar sales con los ácidos, funcionando como base, y con las bases fuertes, actuando como ácido, (aluminatos).

Pero esta semejanza está muy lejos de ser una analogía, puesto que los alcoholes *no son electrolitos*: sus soluciones *no contienen iones HO^- ni iones H^+* .

Los alcoholes son, por lo tanto, *cuerpos neutros*. Reaccionan con los ácidos formando compuestos neutros, llamados *ésteres*; la

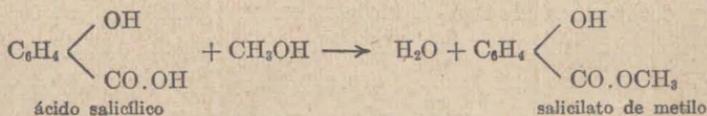
combinación de un ácido con un alcohol recibe el nombre de *esterificación*.

En esta reacción el hidrógeno activo del ácido se une al grupo OH de los alcoholes con formación de agua:

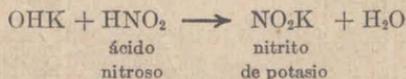


Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca alcohol metílico (2 cm³) y se le agrega ácido salicílico (0,05 gr) y luego 1 cm³ de ácido sulfúrico. Se calienta y se notará un olor idéntico al de la esencia de gualteria.

Teoría. — El ácido salicílico en presencia del ácido sulfúrico reacciona sobre el alcohol metílico formando el salicilato de metilo, que es el componente esencial de esta esencia.

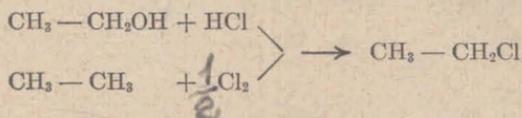


Estas reacciones son semejantes a las de un ácido sobre una base, con formación de una sal:



En ambas reacciones el hidrógeno activo del ácido es reemplazado: por un *radical alcohólico*, y entonces se obtiene un *éter sal* o *éster*, o por un metal con formación en este caso de una *sal*.

Los éteres sales de los ácidos halogenados se diferencian de los otros ésteres, por la ausencia de oxígeno, y son los derivados halogenados de los hidrocarburos correspondientes, que pueden también prepararse por substitución de un átomo de hidrógeno por uno de halógeno:



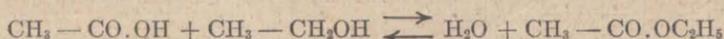
El éter haloideo, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$, de acuerdo a lo que acabamos de decir, podrá llamarse indistintamente: éter monoclorhídrico del alcohol metílico, cloruro de etilo, éter etil-clorhídrico, etano monoclorado.

En estas reacciones los alcoholes se comportan como bases, capaces de formar sales por acción de los ácidos. Sin embargo, existen notables diferencias entre las bases y los alcoholes.

Cuando se mezcla un ácido con una base, la reacción que se produce es fuertemente exotérmica: mezclando un ácido con los alcoholes, el calor desprendido es mucho menor.

Además, la reacción de un equivalente de un ácido sobre un equivalente de una base es *total*, y sensiblemente *instantánea*; toda la base y todo el ácido se transforman en sal. Al contrario, la esterificación de un ácido por un alcohol *no es nunca* completa, y la reacción es *lenta y progresiva*; es decir que la cantidad de éster formado aumenta con el tiempo (hasta un límite); a la temperatura ordinaria, la formación del éster dura mucho tiempo. Elevando la temperatura, aumenta la *velocidad de la reacción* (velocidad de esterificación): o sea, que para un mismo tiempo, la cantidad de éster formado es mayor, cuando la temperatura aumenta. Pero la reacción tampoco es completa: el agua que se forma al mismo tiempo que el éster, actúa sobre éste regenerando el ácido y el alcohol: se trata, pues, de una reacción reversible.

Estudiemus la acción del ácido acético sobre el alcohol etílico: se formará el éster correspondiente: acetato de etilo.



Operando con cantidades equimoleculares, no todo el alcohol se transformará en éster: cuando la reacción haya llegado a un cierto límite llamado *límite de esterificación*, la cantidad producida no aumentará más porque el agua originada en la reacción actúa descomponiendo una cantidad de éster igual a la que se forma en el mismo tiempo. Es decir, que en ese momento, las velocidades de ambas reacciones son iguales. Se trata, pues, de una *reacción reversible*. Estas no son completas, y cuando se ha llegado a un límite, la reacción no avanza: se ha establecido el *equilibrio químico*.

Las reacciones reversibles están, pues, limitadas por el equilibrio químico. El *límite de esterificación*, es la cantidad máxima por ciento de éster que puede formarse en las condiciones experimentales: o sea, haciendo actuar una molécula de alcohol sobre otra de ácido. El límite de esterificación es independiente de la temperatura.

En cambio, sabemos que este agente físico tiene importancia sobre la *velocidad de esterificación*: ésta aumenta cuando aquélla se eleva. La velocidad de esterificación es la cantidad de éster formado en un tiempo determinado. Por lo tanto, la temperatura influye sobre la velocidad, pero no sobre la cantidad de éster que se produce, cuando se opera en condiciones iguales: el límite de esterificación permanece igual.

El límite y la velocidad de esterificación dependen de la naturaleza del ácido y de la del alcohol, y pueden hacerse variar en ciertas proporciones modificando algunos factores de la reacción (aumentando la cantidad de ácido, o la de alcohol, con el empleo de agentes deshidratantes, eliminando el éster o el agua a medida que se forman).

Los ésteres *no son electrolitos*, ésta es una notable diferencia de los ésteres con las sales, que, como sabemos, son electrolitos.

Otras propiedades de los alcoholes.

Práctica. — En un tubo de ensayo (fig. 62) conteniendo alcohol etílico, agréguese lentamente y con cuidado pequeños trocitos de sodio, se desprenderá un gas que se comprobará que es hidrógeno por su poder de inflamación y por formar mezclas detonantes. Agréguese agua y se regenerará el alcohol que puede separarse por destilación.

Teoría. — El hidrógeno hidroxilado de los alcoholes es reemplazable por metales fuertes con formación de compuestos inestables llamados *alcoholatos*, que se descomponen en contacto con el agua.

Los metales alcalinos son los que mejor producen esta substitución :

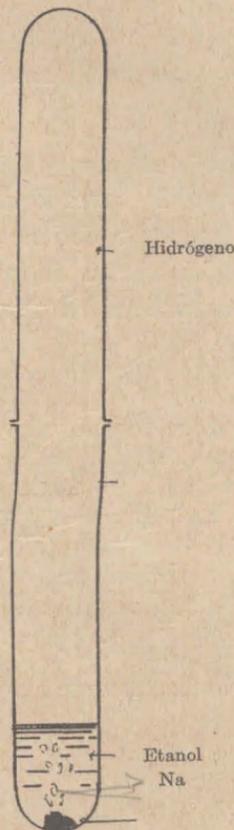
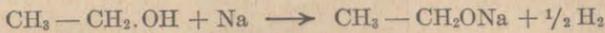
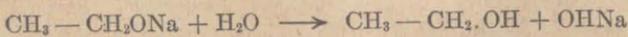


FIG. 62. — Acción del sodio sobre un alcohol.

El agua descompone los alcoholatos con regeneración del alcohol y formación de un hidróxido alcalino :

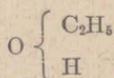


Comó vemos, el carácter ácido de los alcoholes es tan débil que el agua basta para descomponer sus combinaciones con los metales.

Este especial carácter ácido de los alcoholes, los hace aproximar más que a los ácidos, al carácter análogo del agua:



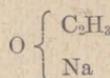
agua



alcohol



hidróxido de sodio



alcoholato de sodio

Diferenciación de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios. — Hemos visto que de acuerdo al átomo de carbono al cual se halla unido el hidroxilo, se obtiene un alcohol primario, secundario o terciario. La distinción de estas tres clases de alcoholes es fácil teniendo en cuenta los distintos cuerpos que se producen en la *oxidación*.

Primarios. — Por oxidación cuidadosa, los alcoholes primarios se transforman en *aldehidos*, por la combinación de los dos átomos de hidrógeno del grupo — CH₂OH, con el oxígeno cedido por el oxidante.

Como agente de oxidación puede emplearse el bicromato de potasio o el permanganato de potasio en presencia de ácido sulfúrico; el oxígeno en presencia de ciertos catalizadores, (platino coloidal, óxido de cobre, fermentos orgánicos), etc.

Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese alcohol etílico (fig. 63), unas gotas de sol. de bicromato de potasio y gotas de ácido sulfúrico concentrado. Tápese con un tubo de desprendimiento y caliéntese muy suavemente recogiendo lo que destila en un tubo de ensayo enfriado con hielo. Agréguese unas gotas de reactivo de Schiff al destilado, se coloreará de violeta. Agréguese el mismo reactivo a unas gotas de alcohol, no reacciona. Se ha formado un aldehido.

Teoría. — El bicromato de potasio, en presencia de ácido sulfúrico, se transforma en anhídrido crómico, (o en su hidrato, ácido

crómico), que pasa a sesquióxido cediendo oxígeno; este oxígeno es el que actúa oxidando el alcohol:

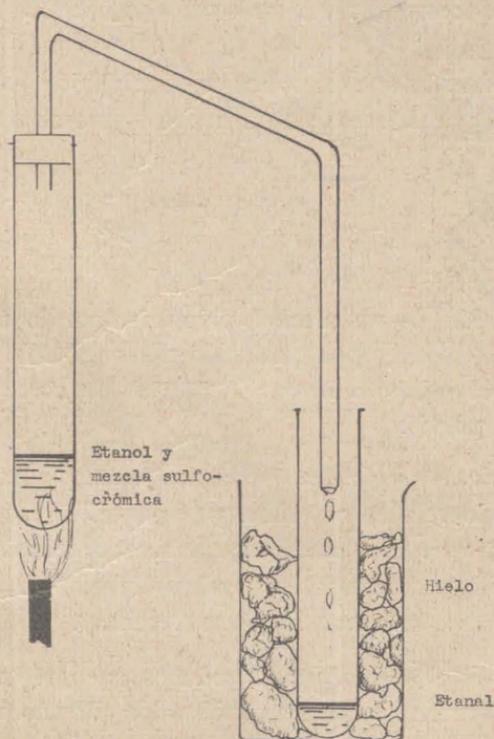
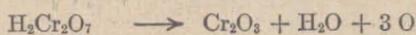
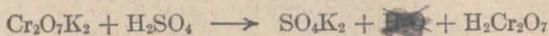
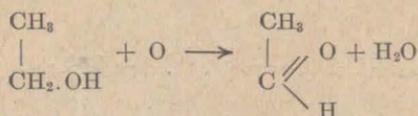


Fig. 63. — Oxidación de un alcohol por la mezcla sulfocrómica.

El óxido de cromo en presencia de exceso de ácido sulfúrico pasa a sulfato crómico:

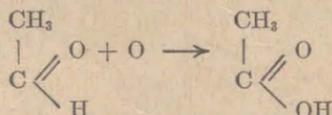


El oxígeno desprendido oxida el alcohol transformándolo en aldehído:



Como veremos al estudiar la función al aldehído, la presencia de éstos se reconoce porque en presencia de reactivo Schiff, lo colorean en violeta.

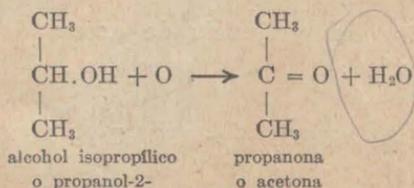
Si la oxidación es más energética, el aldehído es fácilmente oxidado en ácido, por fijación de un nuevo átomo de oxígeno:



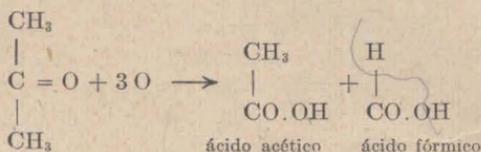
La oxidación de un alcohol primario, por lo tanto, origina primero un *aldehído*, y por oxidación ulterior, un *ácido*: ambos cuerpos tienen el mismo número de átomos de carbono que el alcohol del cual se partió.

Secundarios. — Práctica. — Hágase la misma experiencia anterior substituyendo el alcohol etílico por propílico secundario. El destilado será en este caso acetona y se reconocerá porque con el Reactivo de Deniges formará un precipitado que no produce el alcohol en las mismas condiciones. (Véase Cetonas).

Teoría. — Por acción de los mismos agentes oxidantes, los alcoholes secundarios pierden también dos átomos de hidrógeno, del grupo CH.OH, con formación de cuerpos, llamados *cetonas*, o también *aldehídos secundarios*, del mismo número de átomos de carbono que el alcohol secundario oxidado:



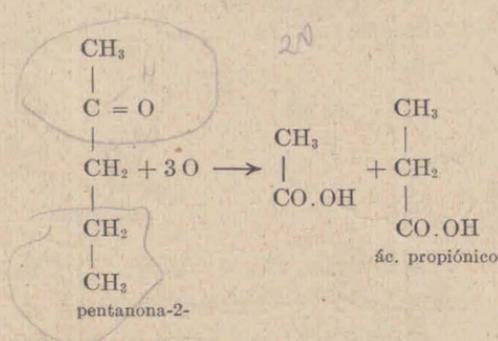
Si la oxidación es más enérgica, la cetona formada es destruída, con ruptura de la molécula y del núcleo carbonado, formándose dos ácidos, los cuales tienen en total, un número de átomos de carbono igual al que tenía el alcohol originario:



Handwritten notes: CH_3 , $\text{C}=\text{O} + 3\text{O} = \text{C}=\text{O} + \text{O} + \text{O} + \text{O}$, CH_3 , CO_2H

Los alcoholes secundarios, producen, pues, por oxidación, primero una cetona, y luego, por oxidación más enérgica y con ruptura de la molécula, dos ácidos, de distinto número de átomos de carbono cada uno de ellos que el alcohol de origen, y que entre ambos tienen el mismo número que el alcohol oxidado.

Por lo general, en la oxidación de las cetonas el grupo >CO queda unido a la cadena más corta de átomos de carbono, especialmente cuando esta cadena más corta está representada por el grupo CH_3 .



Alcoholes terciarios.— Puesto que en los alcoholes terciarios el átomo de carbono al que se halla unido cambia sus tres valencias libres con otros tantos átomos de carbono, la oxidación de estos cuerpos no puede producir aldehidos ni cetonas. La oxidación se realiza, pues, con rupturas de la molécula, y formación de funciones aldehido, cetona o ácida; cada compuesto encierra, por consiguiente, un número de átomos de carbono menor que el alcohol

terciario oxidado. Si la oxidación es lo bastante enérgica, sólo se forman compuestos de función ácida.

Los alcoholes primarios, secundarios y terciarios pueden también diferenciarse por la *velocidad* y por el *límite* de esterificación.

Si se hacen mezclas equimoleculares de un ácido, por ejemplo acético, con diferentes alcoholes: primarios, secundarios y terciarios, se formarán los ésteres correspondientes. Para diferenciar los alcoholes, se compara la velocidad media de esterificación, o sea *el tanto por ciento de ácido acético combinado, durante la primera hora*. Todas las determinaciones se hacen a la misma temperatura: ésta es de 155°. La mezcla de alcohol y ácido se coloca en una ampolla que se cierra a la lámpara, y luego se lleva a un termóstato a la temperatura de 155°. Es natural que no se opera con una molécula de ácido y una de alcohol, sino con submúltiplos de estas cantidades, pero guardando las proporciones equimoleculares.

La cantidad de ácido acético no combinado se determina, concluida la reacción, dosándola con una solución alcalina titulada: los otros cuerpos presentes no tienen acción sobre los indicadores empleados para el dosaje de los ácidos por las bases: (tornasol, fenolftaleína, etc.). La diferencia entre el ácido acético que se colocó en la ampolla, y el que se encuentra no combinado al final de la reacción, que se determina por volumetría, representa la cantidad de ácido acético combinado al alcohol para formar el éster: relacionando a 100 esta cantidad, se tiene un número que representa la velocidad de esterificación.

Menschutkine ha encontrado las siguientes velocidades para los distintos alcoholes:

Alcoholes primarios	44 a 55 %
> secundarios	19 > 26 >
> terciarios	0 > 2 >

En cuanto al límite de esterificación, *que es la cantidad máxima de ácido acético que en esas mismas condiciones es capaz de combinarse con el alcohol*, para su determinación se procede de modo análogo.

La experiencia ha demostrado que a la temperatura de 155°, el equilibrio químico se establece al cabo de las 200 horas: es decir que al cabo de ese tiempo, utilizando una molécula de ácido acético para una de los distintos alcoholes, la cantidad de éster formada es la máxima que puede producirse, y se ha establecido el equilibrio químico: la cantidad de éter no aumentada.

Para los distintos alcoholes, el mismo Autor halló los siguientes límites de eterificación (tanto por ciento de ácido combinado al establecerse el equilibrio):

Alcoholes primarios.	66 a 72 %
> secundarios.	58 > 60 >
> terciarios.	2 > 8 >

La velocidad y el límite de eterificación disminuyen, pues, cuando se pasa de los alcoholes primarios a los secundarios, y de éstos a los terciarios.

ALCOHOL METILICO



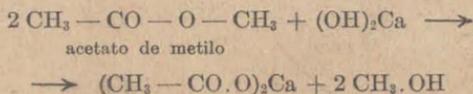
Sinonimia: Metanol - Carbinol - Espíritu de madera

Se le encuentra al estado de salicilato de metilo en la esencia de la *reina de los prados*, (*Gaultheria procumbens*), y salificando numerosos ácidos orgánicos, (en la esencia de naranja, como metil-antranilato de metilo, en los alcaloides, etc.).

Es el alcohol más simple.

Se obtiene en gran cantidad por destilación seca de la madera en retortas de hierro, que se van calentando lentamente hasta la temperatura de 400°, o tratando en caliente la madera por gas de aire, (mezcla de ácido carbónico y de nitrógeno). Los productos de la destilación están constituidos por: una parte gaseosa, una porción acuosa y otra alquitranada, el alquitrán de madera.

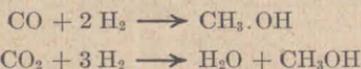
La porción acuosa, llamada *vinagre de madera bruto*, se decanta de la parte alquitranosa: está formada por agua, acetona, ácido acético, alcohol metílico, y el éster del ácido acético y el alcohol metílico: acetato de metilo. Se trata por cal apagada, (hidróxido de calcio), que neutraliza el ácido acético y saponifica la pequeña cantidad de acetato de metilo que existe:



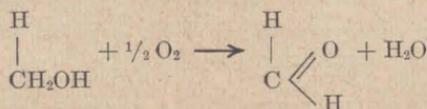
Destilando, pasa el agua, el alcohol metílico y la acetona. El alcohol metílico se separa de la mayor parte del agua que lo acompaña por destilación fraccionada. Se obtiene un alcohol metílico impurificado con acetona. La separación de ambos cuerpos por destilación fraccionada es difícil por cuanto su punto de ebullición es muy cercano: para obtener un alcohol puro, se destila la mezcla sobre hipoclorito de calcio, que oxida la acetona transformándola en cloroformo y en otros productos fáciles de separar del alcohol metílico por destilación.

Otro procedimiento para separar la acetona del alcohol metílico consiste en aprovechar la formación de un producto de combinación de éste con el cloruro de calcio: $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3 \text{Cl}_2\text{Ca}$. Destilando, pasa sólo la acetona, y después se descompone con un chorro de vapor de agua sobrecalentado el producto de adición del alcohol con el cloruro de calcio.

Sintéticamente, el alcohol metílico se prepara en grandes cantidades reduciendo el CO o el CO_2 por el hidrógeno en presencia de ciertos catalizadores:



Propiedades. — Es un líquido incoloro, de olor suave y característico, de densidad 0,7966 a 15° , que hierve a los 65° . Quema con llama luminosa pálida. Haciendo pasar vapores de alcohol metílico mezclados con aire sobre cobre o platino calentados, pierde hidrógeno pasando a aldehído fórmico:



Se le utiliza en la preparación de barnices, de ciertos colorantes de anilina, como disolvente, para la desnaturalización del alcohol etílico, etc.

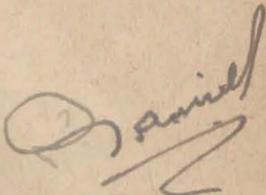
Reconocimiento. — Calentado con ácido salicílico y ácido sulfúrico, da olor a esencia de gualteria, por formarse salicilato de metilo. (Véase pág. 178). Oxidado con mezcla sulfocrónica da lugar a la formación de metanal, que se caracteriza por su olor y reacción con el reactivo de Schiff.

N O T A S

NOTAS

CAPITULO X

✓ FERMENTACIÓN



Concepto. — Evolución del concepto. — *Lavoissier, Gay Lussac, Berzelius, Liebig, Pasteur, Berthelot, Buchner.* — Fermentos o diastasas. — Catálisis. — Nomenclatura. — Clasificación. — Carácter químico de las diastasas. — Actividad diastásica. — Las diastasas como catalizadores. — Fermentos seleccionados. — Fermentación alcohólica. — NOCIONES SOBRE LA INDUSTRIA DEL VINO. — INDUSTRIA DE LA CERVEZA. — *Malta.* — *Molido.* *Maltación.* *Cocido.* *Fermentación.* — Fundamentos científicos de la industria del alcohol. — Grado alcohólico. *Alambique de Salleron.* — Alcohol absoluto. — Etanol. — Caracteres y propiedades. Reconocimiento. — Carburantes. — Desnaturalizantes. — Síntesis del alcohol. — POLIALCOHOLES. — Glicoles. *Glicerol.* *Nitroglicerina.* *Manita.* TIOALCOHOLES.

Concepto. — La fermentación es un proceso químico que tiene por resultado desdoblar productos orgánicos más o menos complejos en otros más simples, mediante la acción de agentes denominados *fermentos* o *enzimas*.

Es conocida desde hace muchísimo tiempo a causa de un hecho de fácil observación. Si se deja una solución de azúcar al aire se produce una descomposición que se manifiesta por la formación de cierta cantidad de espuma, y el despreñamiento de burbujas de gas del seno del líquido. Este fenómeno es más manifiesto si en lugar de una solución de azúcar es el jugo obtenido por la expresión de las uvas (mosto de uva).

Práctica.— En un tubo de ensayo se coloca 1 g. de sacaro-
sa o azúcar común, se disuelve en 10 cm³ de agua, y se adapta al tu-
bo un tapón de caucho atravesado por otro de vidrio que penetra hasta
la parte superior de una campana graduada invertida, de cuya parte

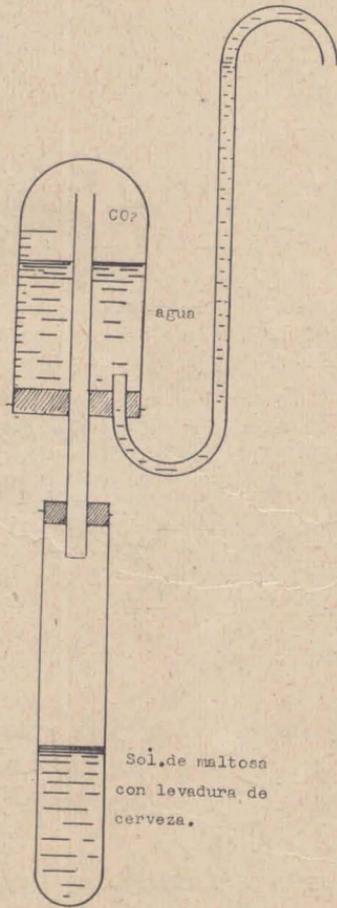


FIG. 64. — Fermentación de una solución de maltosa.

inferior, cerrada por un tapón biperforado sale un tubo en forma
de S con su codo superior corto, para evitar el derrame total (forma-
ción de sifón) del agua que contiene la campana. Se agrega en el

interior del tubo de ensayo levadura de cerveza y se lee el nivel del agua en la campana. Se deja el aparato (fig. 64) a la temperatura ambiente 48 h. y se verá que el nivel del agua ha bajado, y el líquido inferior se ha hecho turbio y espumoso.

Se retira una gota de la parte inferior del líquido y se examina al microscopio colocándola entre un cubre y porta objetos. Se verán los granos del fermento «levadura» con la forma de la figura 65.

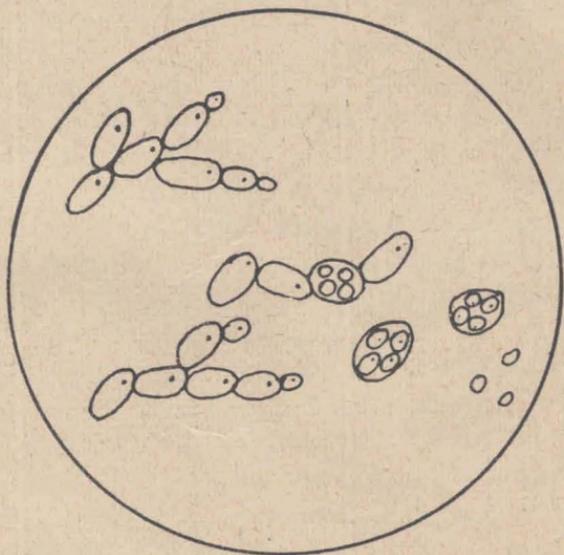


FIG. 65. — Saccharomyces.

Este fenómeno se llamó fermentación en atención a que, la formación de las burbujas en el seno del líquido, para reventar luego en la superficie, hace recordar a la ebullición (*fervere*, del latín hervir). Es de naturaleza química y biológica y su causa fué durante muchísimo tiempo inexplicable; y su estudio ocupa, aún hoy día a muchísimos investigadores, existiendo un gran interés en su estudio, pues constituye la base de importantísimas industrias (viti-vinícola-cervecera, agrícola, enriquecimiento de suelos, etc.).

Explicación. — Por la acción del fermento, la sacarosa que es un azúcar se descompone en un gas que presiona y hace bajar el nivel del líquido contenido en la campana; y alcohol que queda en solución.

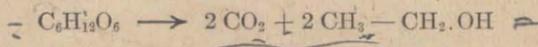
Se puede comprobar que el gas es CO_2 , desarmando el aparato y agregando al agua de la campana unas gotas de agua de cal, se formará un precipitado de carbonato de calcio.

El alcohol contenido en el líquido se puede investigar filtrándolo una parte, recogiéndola en un tubo de ensayo y agregando unas gotas de solución de bicromato de potasio y ácido sulfúrico, el líquido tomará color verde y olor a aldehído etílico (véase aldehídos. pág. 225).

Evolución del concepto. — El primero en estudiar la fermentación desde el punto de vista químico fué Lavoisier, quien en el año 1789 estableció que el azúcar se descomponía dando, por fermentación, anhídrido carbónico — que era el gas que se desprendía — y alcohol, que quedaba en solución. Este proceso era el que permitía obtener bebidas alcohólicas partiendo de soluciones azucaradas provenientes de frutas (sidra, vino, etc.).

Gay Lussac, en el año 1810, lo estudió más detenidamente y estableció la ecuación química correspondiente.

El azúcar que fermenta es la glucosa o su isómero la levulosa, descomponiéndose una molécula, en dos de anhídrido carbónico y en dos de alcohol.



Al agente productor de esta reacción lo denominó « fermento ». Desde esta fecha se trató de explicar la naturaleza del fenómeno. Berzelius en 1833, observando la enorme desproporción existente entre la causa y el efecto, y recordando las acciones catalíticas, consideró a la fermentación como un proceso catalítico.

Estos estudios fueron realizados principalmente con la fermentación alcohólica, la más conocida e importante.

El fermento que la producía ya era conocido desde 1865, año en que fué observado al microscopio y descrito por Leuwenhoek, pero recién en 1837, fué considerado como un ser viviente en forma simultánea por Cagniard de Latour y Turpin en Francia y Schwann y Kützing en Alemania.

El hecho de que se atribuyera el proceso de la fermentación a « un ser viviente » fué combatido violentamente por Berzelius y Liebig. Para el primero no era más que una acción catalítica, semejante a la acción de « contacto » producida frecuentemente por numerosos cuerpos inorgánicos, mientras que para Liebig se debía a una « conmoción » molecular producida por el mismo fermento. Este último, cuerpo inestable él mismo, estaría en perpetuo estado de desagregación. La fermentación parecería, por lo tanto, no poderse producir más que por un compuesto en vía de descomposición y no por un ser viviente capaz de reproducirse y multiplicarse celularmente.

Pasteur destruyó esta última teoría después de una controversia que fué célebre. Aplicó a la fermentación los procedimientos bacteriológicos que había ya usado para rechazar la teoría de la generación espontánea y enseñó así que en toda fermentación existe un ser vivo el fermento o levadura que puede cultivarse, no existiendo ninguna substancia susceptible de entrar espontáneamente en putrefacción, (un estado de desagregación). Durante la fermentación, la levadura en lugar de destruirse como lo afirmaba Liebig se reproduce, recogiéndose al final de la experiencia un peso superior al que se sembró al iniciarla.

Para Pasteur la acción química del fermento es un proceso correlativo de su acción vital.

Sin embargo diversos autores, sin desconocer la naturaleza viviente de la levadura trataron de estudiar el proceso químico de la fermentación, y para demostrar que se debe a una « diastasa soluble » separable de la célula; hicieron numerosas tentativas para obtener esa substancia soluble, sin resultado.

Buchner se ocupaba de la preparación de extractos de levadura triturándolas con arena y agua. En una oportunidad su asistente Martín Hahn le sugirió la conveniencia de mezclar a la arena una pequeña cantidad de tierra de infusorios, a fin de aumentar el rendimiento del jugo celular. Como el líquido obtenido se alteraba, decidieron agregarle azúcar para conservarlo y con la consiguiente sorpresa, constataron que se producía su fermentación y transformación en alcohol, aunque la presión había destruído todas las células vivas. Por consiguiente, la fermentación se producía en ausencia de células vivas.

El jugo obtenido (líquido ligeramente viscoso, opalescente, de reacción ácida) produce directamente la fermentación alcohólica de la glucosa, levulosa, maltosa, no cesando su acción aunque se filtre por bujía de Chamberland o por la adición de antisépticos.

Este descubrimiento causó sensación en los medios científicos, levantando muchas objeciones, pero los reacios a aceptar que la fermentación podía producirse sin células vivas, y solo por los jugos celulares, debieron ceder ante las pruebas experimentales.

Fermentos o diastasas.— *Actualmente se definen a las diastasas o enzimas como catalizadores solubles, coloidales, extraídos de tejidos vivos.* Effront los llamó « catalizadores bioquímicos ».

Nomenclatura.— En la Unión Internacional de química de 1933, se propuso cambiar la denominación de diastasas por la de *enzimas*, designándolas en especial con el nombre de la substancia sobre la cual actúan, terminado en la palabra « asa ». Así por ejemplo, las que atacan al almidón se llaman « amilasas », « sucrasas », las que actúan sobre el azúcar, « lipasa », sobre las grasas « lipodasas » sobre los lipoides, etc.

El cuerpo atacado se designa con el nombre de « abstracto » y el fenómeno en sí, agregando al nombre de la substancia la terminación « lítica ». Así la hidrólisis del almidón por la amilasa es una acción « amolítica ».

Experimento— Tritúrese en un morterito levadura de cervezas con arena limpia y agua destilada. Filtrese el producto obtenido varias veces hasta obtener un líquido límpido. Se agrega 2 ó 3 cm³ de este líquido a una solución de 1 g. de sacarosa en 10 de agua. Se arma nuevamente el aparato de la figura 64 y a las 48 h. se observa que se han desprendido gases e iniciado la fermentación.

Teoría.— La arena rompe las células de las levaduras y permite que las substancias solubles contenidas en su protoplasma pasen al agua; entre otras, se encuentra la « zimasa », la diastasa productora de la fermentación. Este experimento demuestra que no es necesario que la levadura esté viva para que la fermentación se produzca.

Clasificación. — Se distinguen dos grandes grupos: « *hidrolasas* » o diastasas de la digestión que actúan hidrolizando las substancias y « *desmolasas* » o diastasas que actúan en los fenómenos de oxidación y reducción, lo mismo que en la ruptura de las moléculas orgánicas.

Cada grupo es dividido en subgrupos, así las hidrolasas comprenden:

1° Estearasas, que catalizan los fenómenos de esterificación y saponificación; por ejemplo: las lipasas y lipoidasas ya nombradas.

2° Glucidasas, que hidrolizan los osidos; disacarasa, los diholósidos; trisacarasa, los triholósidos, etc.

3° Nitrogenasas que hidrolizan los prótidos: proteasas, que actúan sobre las proteínas; coagulasas, que coagulan los prótidos, etc.

Las *desmolasas* comprenden:

1° Las que efectúan la ruptura de las cadenas de carbono.
Zimasa alcohólica, que actúa sobre el azúcar, etc.

2° Dehidrasas, que activan al hidrógeno.
Reductasas, que son reductores celulares.

3° Oxidasas, que activan al oxígeno molecular.
Fermentos respiratorios.
Oxigenasas y peroxidasas, etc.

4° Catalasas, que descomponen el agua oxigenada dando oxígeno molecular.

Carácter químico de las diastasas o enzimas. — Son substancias coloidales cuyo signo eléctrico varía en muchos casos con la reacción del medio. Son fácilmente adsorbidas por substancias sólidas y especialmente por los coloides.

El signo eléctrico de la micela diastásica explica su comportamiento en los fenómenos de adsorción. Modificando el medio se puede regular, aumentando o disminuyendo, su adsorción por otro coloide. Así la emulsina, una enzima contenida en las semillas de almendras, capaz de hidrolizar un glucósido existente en las almendras amargas, en solución, filtrada por una bujía Chamberland de pH 6.7,

la atraviesa con facilidad, mientras que es totalmente adsorbida por el filtro cuando tiene un pH 3.4.

Esta propiedad ha permitido aislar y purificar las diastasas adsorbiéndolas sobre coloides determinados (caolin, alumina, etc.), y separándolas luego, lavando el producto obtenido con soluciones de acidez adecuada.

Coenzimas. — La actividad diastásica puede modificarse por el agregado de ciertos compuestos químicos, que actúan, ya sea acelerando la acción o paralizándola completamente.

Algunos activadores son específicos para determinadas diastasas y su eliminación del medio implica el cese de la actividad; se designan con el nombre de coenzimas.

La zimasa de la levadura estaría formada por una fracción termolábil: la diastasa propiamente dicha, y por otra fracción termoestable: el cofermento, que es un compuesto fosforado.

Paralizantes. — Las diastasas son coaguladas e inactivadas por todos los precipitantes de sustancias proteicas: alcohol, calor, sales de metales pesados, etc. Los antisépticos en general no actúan sobre las diastasas a excepción del formol y los fluoruros.

Composición química. Según Willstaetter un fermento está constituido por una agrupación química activa fijada sobre un soporte de naturaleza coloidal no específico, susceptible por consecuencia, de ser reemplazado por otro soporte.

Separación de las enzimas. — Una solución de la enzima (por maceración de los órganos en agua con glicerina, rompiendo las células por trituración con arena, etc.), se filtra y trata con exceso de alcohol: la diastasa precipita.

Para purificarlas se siguen los procedimientos de Willstatter fijando la diastasa sobre adsorventes especiales, extrayéndolas luego de ellos por lavados con líquidos de acidez y composición determinada. Con este procedimiento se consigue obtener diastasas biológi-

camente puras, ya que regulando la acidez es posible hacer adsorciones selectivas de las distintas diastasas contenidas en un líquido determinado y así se ha conseguido obtener cristalizada alguna de ellas.

✓ **Actividad diastásica.** — Son en general inactivas a 0° ; entre 35 a 50° , tienen su punto óptimo de acción, elevando la temperatura disminuye su poder hasta cesar a la de 100° .

Su actividad disminuye a medida que los cuerpos que forma se acumulan llegando un momento en que su cantidad es tal que paraliza al fermento.

✓ **Las diastasas como catalizadores.** — Ya dijimos que Berzelius asimiló las diastasas a los catalizadores inorgánicos. Esta teoría combatida por Liebig y Pasteur renació después que Ostwald y los estudios modernos de físico-química precisaron, en química general, la noción de catalizador.

De ser un catalizador la diastasa deberá tener sus propiedades generales: sólo deberán acelerar reacciones termodinámicamente posibles en su ausencia; no se deberán destruir por su acción, no intervendrán energéticamente y no modificarán ni el curso ni los equilibrios eventuales.

Muchas de estas propiedades las tienen, pero el intento de aplicar a las diastasas las leyes de la mecánica química seguida por los catalizadores inorgánicos ha presentado algunos inconvenientes.

En primer término se ha demostrado que no actúan como los catalizadores inorgánicos, y que por lo tanto no es posible aplicar a sus acciones las leyes simples de la acción de las masas. De este modo, no sigue las mismas reglas la inversión del azúcar por los ácidos que por las invertasa. La causa de esas diferencias se deben en primer término a su naturaleza coloidal.

✓ **Fermentos seleccionados.** Son fermentos puros obtenidos por selección cuidadosa. Por ejemplo, la fermentación alcohólica de que trataremos a continuación, es producida por la zimasa segregada por la levadura conocida con el nombre de «*Sacaromices cerevisiae*», de la cual existen muchísimas especies y variedades (figura 66).

La selección de una levadura se realiza tratando de aislar una variedad que permita obtener una fermentación en las condiciones que se desee.

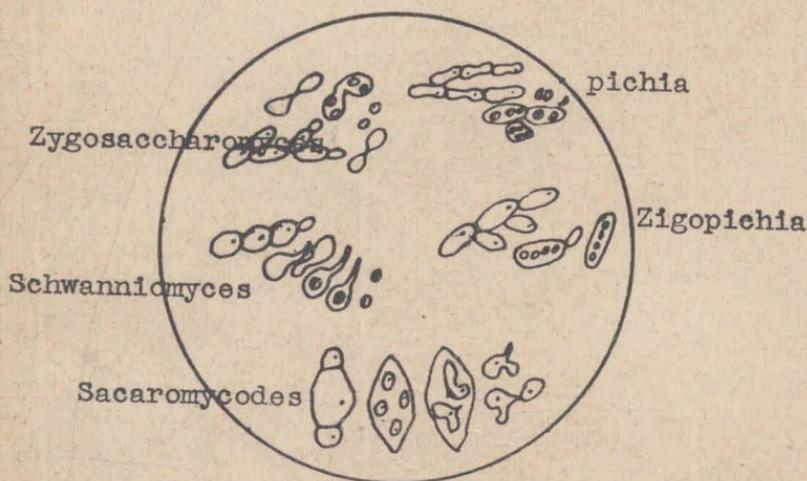


Fig. 66.— Especies del género Sacaromices: (Saccharomycoideae).

Levaduras
Se conoce con el nombre de levadura, a hongos celulares que, cualquiera que sea su propiedad biológica, presentan formas ovales y se multiplican por brotes.

La gran mayoría de los fermentos empleados en la industria del alcohol pertenecen al género *Saccharomyces* (Meyen) Rees, de la clase de las ascomicetas.

Las especies que pertenecen a este género se caracterizan por la ausencia de micelio típico, la esporulación es patológica, produce de 1 a 4 esporos por asco, y el poder fermentativo predomina sobre su poder respiratorio.

Se diferencia esta especie (lo que permite realizar su aislación y selección) por sus condiciones de cultivo en el mosto de cerveza, en el mosto gelatinado, etc.

Industrialmente se clasifican las levaduras en dos grandes grupos, *altas y bajas*, que se distinguen, entre sí, por la temperatura a la cual son capaces de provocar la fermentación alcohólica (6° a 10° para las bajas y de 15° a 20° para las altas), además del hecho que las altas tienen tendencia a reunirse en la superficie de los líquidos que fermentan, mientras que las bajas se depositan.

El método de cultivo de las levaduras, partiendo de una célula única, de acuerdo con el procedimiento de Hansen, ha permitido aislar, en cada uno de estos grupos, toda una serie de tipos que se caracterizan, principalmente, por el aspecto de las fermentaciones que producen en el mosto de cerveza (velocidad de fermentación).

tación, intensidad de la reproducción, ataque de los azúcares, tenuidad de la espuma, aroma de la cerveza, etc.). Muchas de estas levaduras puras, así obtenidas, han sido introducidas en la industria cervecera, donde han prestado grandes servicios, sobre todo en fermentaciones bajas. Su implantación, en fermentaciones altas, ha encontrado más dificultades, necesitándose para este proceso, de preferencia, mezclas de razas diversas. De este modo, aun hoy en día, en la fermentación cervecera alta, se emplean mezclas de levaduras, cuya composición se conserva, con ciertas variaciones cuantitativas, en el curso de fermentaciones sucesivas. Mezclas de esta clase, también se han preparado por selecciones cuidadosas, conociéndose en la industria con el nombre de « levaduras puras compuestas de Henri Van Laer ».

Fermentación alcohólica. Consiste en esencia en la transformación de los azúcares fermentescibles en alcohol y anhídrido carbónico.

Los azúcares fermentescibles son la glucosa y la levulosa, los demás deben ser transformados en éstos, antes de poder sufrir la fermentación alcohólica.

La levadura que actúa recibe el nombre de « sacharomices », presenta la forma de pequeños granos ovoides alargados reunidos en cadenas más o menos largas, como se puede observar en la figura 65 La diastasa productora de la reacción es la « zimasa » extraíble de la levadura por el método de Buchner ya descrito.

Nociones sobre la industria del vino. — El vino es el producto de la fermentación alcohólica del mosto, obtenido por el prensado de la uva fresca o estacionada.

El mosto de uva contiene una mezcla de glucosa y levulosa, dos azúcares directamente fermentescibles.

Expuesto en cubas de gran tamaño sufre la acción de los sacharomices que existen normalmente en el aire y fermenta en forma tumultuosa, transformándose su azúcar, en su mayor parte en alcohol y anhídrido carbónico, formándose al mismo tiempo, productos secundarios de la fermentación: glicerina, ácido succínico, etc.—

Cuando se hace fermentar el mosto solo, se obtiene el vino blanco. El tinto, se prepara por fermentación del mosto mezclado con los pellejos de uva; su color se debe a la « enocianina » colorante en ellos contenido.

Terminada la fermentación tumultuosa se pasa a toneles donde se mantiene a la temperatura de 5 a 10° durante un tiempo variable para que termine la fermentación, en forma lenta, al mismo tiempo que se clarifica el producto por sedimentación, y se forma el *bouquet* que lo caracteriza, dado por distintos esteres y aldehidos (principalmente del ácido caprílico) (éteres enánticos).

Antes de destinarlo a la venta se suele enfriarlos a 0°, filtrarlos y en algunos casos Pasteurizarlos.

Los vinos tintos contienen normalmente de 12 a 13,5° de alcohol y un extracto seco (suma de las sustancias fijas), variable de 20 a 35 g. $\frac{\%}{100}$ de acuerdo con la zona del país en que se producen.

Sólo se considerarán vinos genuinos, en el territorio de la Nación, a los obtenidos por la fermentación alcohólica de la uva fresca o del mosto de la uva fresca, elaborados dentro de la misma zona de producción. En consecuencia, ningún otro líquido, cualquiera sea su origen o composición, podrá designarse con el nombre de vino, precedido o seguido de cualquier adjetivo, excepto los especificados más adelante:

Vino dulce natural es el que proviene de un mosto parcialmente fermentado, cuya riqueza alcohólica natural, adquirida o en potencia, es superior a 14 grados en volumen.

Vino generoso, seco o dulce, es aquel especial, como el tipo Oportc, Jerez, Málaga y análogos, alcoholizados con alcohol vínico y más cuidadosamente elaborado que los vinos comunes.

Se asimilan a los vinos generosos: Los vinos dulces, semidulces o abocados, producto de la fermentación alcohólica detenida por adición de alcohol vínico, con sujeción a la reglamentación respectiva.

Los vinos obtenidos mezclando, en proporciones varias, un vino corriente con una cantidad de mistela, mosto concentrado o vino generoso.

Vino espumoso o Champagne es aquel que se expende en botellas con una presión no inferior a dos atmósferas a 0°, y cuyo anhídrido carbónico proviene exclusivamente de una segunda fermentación alcohólica en envases cerrados. Esta fermentación puede ser obtenida por medio del azúcar natural de la uva o por adición de sacarosa.

Vino gasificado es aquel al cual se ha agregado anhídrido carbónico después de su elaboración definitiva, debiendo hacer constar esta condición en los rótulos adheridos a los envases de venta.

Vino vermouth es el preparado con base mínima de 75 por ciento de vino genuino, alcoholizado o no, y agregado de sustancias aromáticas y amargas, azúcar o mosto concentrado.

Vino quinado o tónico (compuesto), son aquellos comunes o generosos que contengan un 75 por ciento como mínimo de vino genuino, y el resto constituido por sacarosa o mostos concentrados y sustancias aromáticas, amargas o medicinales, beneficiosas a la salud, que determine la reglamentación.

Cognac, aguardiente o pisco se llama solamente el producto proveniente de la destilación especial de vino sano.

Mistela se llama el producto que contenga como base mosto de uva fresca o concentrado al vacío, alcoholizado con alcohol vínico hasta el 18 por ciento en volumen como máximo. El mosto deberá tener, como mínimo, antes de alcoholizarlo, 250 gramos de azúcar por litro.

Grapa o aguardiente de orujo se llama el producto de la destilación de los orujos.

Alcohol vínico se llama el producto rectificado de la destilación de los productos vínicos.

Productos analcohólicos de la uva son: El jugo puro de uva fresca, esterilizado con los tratamientos y adiciones que están de acuerdo con la reglamentación de la presente ley.

El jugo puro de uva fresca, fermentado hasta con 5 por ciento de alcohol en volumen, debiendo indicarse, en los envases de expendio, la proporción de alcohol que contenga.

El mosto de uva concentrado, en sus diferentes grados de concentración.

El vino genuino desalcoholizado hasta con 5 por ciento en volumen, de acuerdo con la reglamentación, debiendo indicarse en los envases de expendio la proporción de alcohol que contenga.

Toda otra bebida, similar a las enumeradas en esta ley, cualquiera que sea su procedimiento de elaboración, no podrá llevar otra designación que la de « bebida artificial ».

Sidras. — La sidra es la bebida obtenida por la fermentación alcohólica normal del zumo de manzanas frescas y sanas.

Las regiones vinícolas más importantes del país son las siguientes: Mendoza que se caracteriza por sus vinos tintos y blancos de mesa. San Juan, con sus vinos licorosos y dulces, tipos marsala y Málaga. Río Negro, con vinos de mesa en general. A estas regiones debe agregarse las menos importantes de la Rioja y Córdoba.

En la Provincia de Buenos Aires se elabora el vino llamado de la Costa, con uva americana, de un aroma característico, de bajo contenido en alcohol, alrededor de 10 % y poco extracto, 20 grs. por mil aproximadamente.

La industria vitivinícola es de enorme importancia como lo demuestran los datos estadísticos que se acompañan.

CIFRAS COMPARATIVAS DE LOS AÑOS 1935-36-37

En hectolitros

	1935		
	Mensuales	Acumuladas	Total móvil 12 meses
Enero	6.315	6.315	350.859
Febrero	15.534	21.849	335.919
Marzo	17.414	39.263	322.790
Abril	13.810	53.073	315.113
Mayo	15.357	68.430	309.156
Junio	16.258	84.688	302.873
Julio	18.625	103.313	297.834
Agosto	23.838	127.151	293.040
Septiembre	24.764	151.915	283.571
Octubre	24.605	176.520	278.627
Noviembre	21.970	198.490	263.119
Diciembre	29.795	228.285	228.285
Promedio	19.024	—	—

	1936		
	Mensuales	Acumuladas	Total móvil 12 meses
Enero	29.792	29.792	251.672
Febrero	25.191	54.983	261.419
Marzo	27.106	82.089	271.111
Abril	22.206	104.295	279.507
Mayo	22.148	126.443	286.298
Junio	23.145	149.688	293.285
Julio	21.992	171.680	296.652
Agosto	27.029	198.709	299.843
Septiembre	26.158	224.867	301.237
Octubre	27.832	252.699	304.464
Noviembre	26.989	279.688	309.483
Diciembre	33.812	313.500	313.500
Promedio	26.125	—	—

	1937		
	Mensuales	Acumuladas	Total móvil 12 meses
Enero	32.625	32.625	316.333
Febrero	28.848	61.473	319.990
Marzo	35.002	96.475	327.886
Abril	24.542	121.017	330.222
Mayo	25.211	146.228	333.285
Junio	29.706	175.934	339.746
Julio	33.010	208.944	350.764
Agosto	30.889	239.833	354.624
Septiembre	33.055	272.888	361.521
Octubre	31.521	304.409	365.210
Noviembre	32.286	336.695	370.507
Diciembre	39.067	375.672	375.762
Promedio	31.313	—	—

El comercio del vino en el interior y para el exterior, está controlado por las Oficinas Químicas Nacionales, que practica los análisis de los productos que le remite Impuestos Internos de la Nación que cuenta, al efecto, con un cuerpo numeroso de inspectores.

El movimiento del vino se indica en la figura 67.

Industria de la cerveza. — La fabricación de la cerveza comprende las siguientes etapas:

1º Fabricación de la malta. Se llama malta al grano de cebada parcialmente germinado, seco.

La industria de la malta se explota generalmente en forma separada de la cervecera.

Los granos de cebada convenientemente seleccionados y limpios se mojan en agua por un tiempo variable de 50 a 72 horas, y luego se colocan en capas delgadas en departamentos especiales donde se mantienen a la temperatura de 15-20° hasta que se inicie la germinación que se vigila cuidadosamente. La germinación provoca la formación, en la cebada, de una diastasa especial: la *maltasa*, cuya importancia veremos.

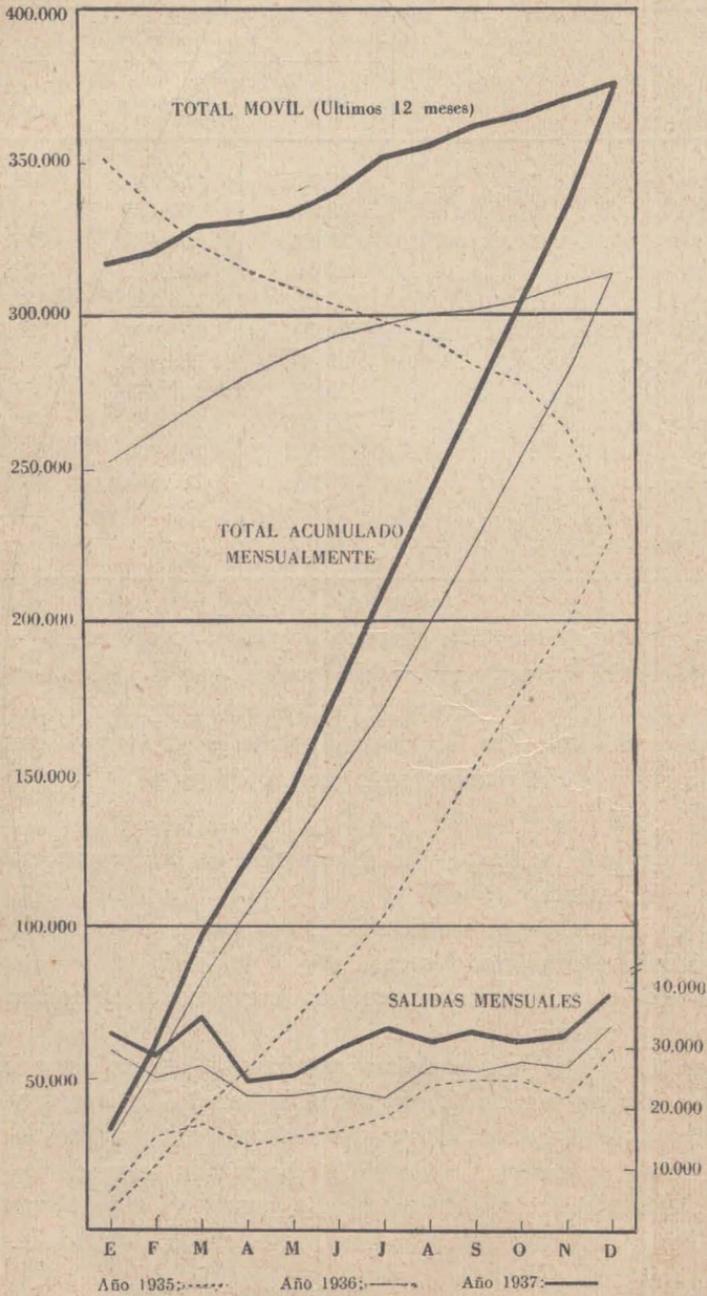


Fig. 67.

El producto obtenido, una vez secado, constituye la malta verde. Según la forma y temperatura como se realiza la desecación se obtienen diversos tipos de malta, necesarios para la preparación de las distintas clases de cervezas: malta verde, malta tostada, malta cristal, etc.

2º *Molido*.—La malta así obtenida, se muele en molinos especiales ajustados para obtener el grado conveniente de finura en el polvo. Si es muy fino se dificultará la filtración posterior. Si es muy grueso la extracción será irregular, etc.

3º *Maltación*.—La malta molida se lleva a tanques especiales que contienen agua calentada a unos 65º, y se agita mecánicamente la mezcla durante unas tres horas. Durante esta operación se producen los siguientes procesos químicos. Al germinar la malta se ha formado una diastasa que tiene la propiedad de disolver el almidón, hidrolizarlo, transformándolo en *maltosa*, esta transformación se inicia en el grano durante la germinación, por lo cual la malta tiene un gusto dulce y agradable muy distinto al gusto de la cebada sin maltear. Durante el malteado se completa la transformación del almidón en ese azúcar soluble, al mismo tiempo que las sustancias nitrogenadas son transformadas en compuestos más sencillos que sirven luego como alimento de las levaduras. El proceso de la transformación se aprecia por la turbidez del líquido.

Todos los principios solubles de la cebada pasan al líquido durante la maltación.

Terminada la extracción, se retira el líquido claro por la parte inferior del recipiente (las partes insolubles sobrenadan) mientras que por la parte superior se hace caer una fina lluvia de agua que lava a estas partes insolubles, arrastrando por completo lo soluble.

4º *Cocido*.—El líquido se calienta ahora a fuego directo o por el vapor que circula en un doble fondo o serpentín interno. Durante esta operación se le agrega a menudo azúcar, a fin de obtener una cerveza de color brillante, y hojas de lúpulo, que le dan el amargor y gusto característicos.

Después de dos horas se pasa el líquido a un recipiente especial,

se lo enfría con corriente de agua y se lo conduce a la vasija de fermentación, previa filtración que retiene las hojas de lúpulo y los principios nitrogenados coagulados por la ebullición.

5º *Fermentación.* — Al líquido se le agrega la levadura, o fermento.

La fermentación cuando es rápida se realiza en 60 horas, tardando 90 en las fermentaciones lentas. La temperatura deberá ser cuidadosamente controlada. Al final de la operación la levadura asciende a la superficie, de donde se la retira.

La fermentación puede hacerse a baja temperatura, lo que es muy largo y costoso (0° a 10°) o a alta temperatura, 15° ó 20°, que es la usual.

Terminada la fermentación, la cerveza permanece aún en las tinajas, durante unos seis días, luego se clarifica con gelatina, que coagula y al depositarse arrastra las partículas en suspensión, junto con las resinas cedidas por el lúpulo, dejando la cerveza con un color limpio y brillante.

La cerveza se hace llegar al público en toneles, que se gasifican con anhídrido carbónico, al usarlas, o en botellas ya preparadas.

Para embotellarla se hace pasar en primer término a depósitos especiales, en los cuales se acumula cierta cantidad de CO₂ de su propia fermentación, se enfría a baja temperatura para que lo disuelva (0°). Se filtra por filtros - prensas y se envasa con aparatos automáticos, en botellas especiales, convenientemente limpias y estériles.

Para facilitar su conservación se pasteuriza.

La cantidad de cerveza que se fabrica en la República Argentina es grande y la materia prima empleada es en su mayor parte de procedencia nacional, excepción del lúpulo que debe importarse aún en parte.

La cerveza es una bebida agradable, existiendo diversos tipos comerciales: la blanca, negra, cristal, etc., que se diferencian por su color (debido a la clase de malta empleada), y la proporción de maltosa sin fermentar que contienen.

La malta líquida es el producto resultante de la maltación sin el agregado del lúpulo, que no se ha hecho fermentar. No debe contener más de 1° % de alcohol.

El extracto de malta proviene de la maltación del grano de cebada y extracción de la malta obtenida por agua a temperatura inferior de 60° para no destruir el fermento (la diastasa) y ulterior concentración del licor hasta consistencia de miel espesa. Es un alimento muy completo, rico en hidratos de carbono, (maltosa) sustancias nitrogenadas, fermentos (diastasa y proteasas) y sales minerales, principalmente fosfatos.

La cerveza blanca contiene alrededor de 5° de alcohol, 50 g de extracto, 14 g de azúcar y 7 g de sustancias nitrogenadas por litro. La negra, 6, 60, 15 y 7, respectivamente.

La malta líquida contiene alrededor de 190 g de extracto, 70 g de azúcar y 12 g de sustancia nitrogenada.

Industria del alcohol. — Tres materias primas principales son las que pueden emplearse para la obtención del alcohol común o etílico:

1° *Amiláceas.* — Granos de cereales, maíz, papas, etc. Es necesario en este caso transformar previamente el almidón en azúcar fermentescible, lo que se consigue por la acción de los ácidos diluïdos o por un método biológico, usando la diastasa extraïda de la malta de cebada.

2° *Substancias sacarinas.* — Son productos ricos en azúcares, fácilmente fermentescibles: melazas, de remolacha, caña de azúcar, etc.

3° *Substancias que ya tienen alcohol formado.* — El vino, la cerveza y los residuos de estas industrias y similares (sidra, etc.).

1° *Productos amiláceos.* — El almidón no es directamente fermentescible (ver página 201). Previamente debe transformarse en glucosa, lo que se consigue por acción de las diastasas como la contenida en la cebada germinada (malta); o mediante calentamiento con ácidos diluïdos.

El almidón (de papas, de granos de maíz, etc.), se mezcla con agua caliente, con lo que se obtiene el llamado *engrudo de almidón*.

En este engrudo, una vez frío, se agrega la malta; o se trata, en caliente con ácido sulfúrico.

Después de un tiempo, el almidón se ha transformado en compuestos capaces de fermentar por acción de la levadura (glucosa y maltosa). El líquido que se obtiene se conoce con el nombre de *mosto*.

Obtenido el mosto se siembra con la levadura a una temperatura de 30°, dejándolo luego enfriar hasta la ordinaria, a fin de obtener el líquido alcohólico, que se somete a la destilación para separar el alcohol.

2° *Melaza*. — La melaza que queda como residuo en la fabricación de la caña de azúcar puede emplearse también para la obtención del alcohol, sembrando levadura en ella. Del mosto de las

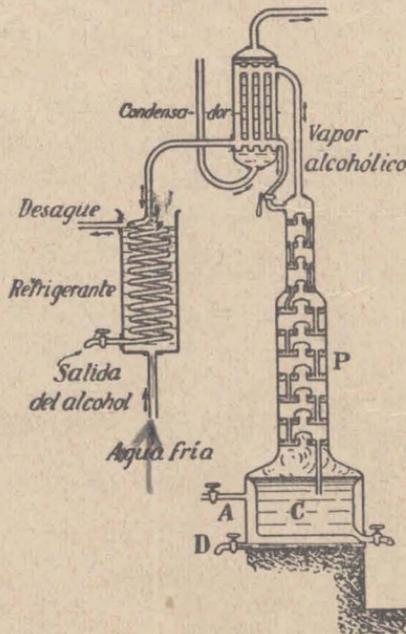


FIG. 68 — Rectificación de alcohol en aparato de columna.

melazas, por la acción del fermento, se obtiene un líquido alcohólico cuya graduación no pasa normalmente de 14°.

El alcohol se separa de este líquido o de los indicados en el punto 3º, por destilación, usándose aparatos de columna que ya describimos en la página 37 o los de marcha continua (figura 68) que permiten obtener directamente tres fracciones que se clasifican del siguiente modo:

1º *Alcoholes de cabeza.* — Son ricos en la parte más volátil: alcohol metílico, aldehídos, etc.

2º *Alcohol de corazón.* — De buen gusto, constituido casi exclusivamente por alcohol etílico, de una graduación de 95º aproximadamente.

3º *Alcoholes de cola.* — Constituidos por alcoholes superiores, furfrol, etc.

Los alcoholes de cabeza se utilizan como desnaturalizantes. Los de cola que se llaman también aceites de fusel se emplean en la industria.

✓ **Grado alcohólico.** — Se llama grado alcohólico, en volumen, a la cantidad de alcohol, en cm^3 que existe en 100 cm^3 de solución. Grado alcohólico en peso, es la cantidad de alcohol en gramos que existe en 100 cm^3 de solución.

La graduación alcohólica puede ser real o aparente. Es real cuando la medida se ha hecho o se ha referido a la temperatura de 15º, y es aparente, cuando se ha realizado a cualquier otra temperatura. El grado aparente se transforma en real por medio de tablas.

La graduación alcohólica se determina, en las soluciones puras de agua y alcohol, enfriándolas a la temperatura de 15ºC y determinando su densidad. Tablas especiales indican el grado alcohólico que corresponde.

DENSIDAD DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCOHOL ETÍLICO

Densidad de 15°	Alcohol % en volumen
1.000	0
0.987	10
0.976	20
0.966	30
0.952	40
0.934	50
0.914	60
0.890	70
0.864	80
0.834	90
0.816	95
0.794	100

En los líquidos que no son solo mezclas de agua y alcohol (vino, cerveza, sidra, etc.) es necesario separar el agua y el alcohol de los cuerpos para determinar el grado alcohólico en solución que modifican la densidad del líquido, lo que se realiza por destilación, empleando el llamado Alambique de Salleron.

Alambique de Salleron. — Consta de una caldera de cobre, estañada interiormente, que se comunica por un tubo de plomo con un refrigerante a serpentina, colocado dentro de una vasija en la cual se hace penetrar agua por un embudo cuyo extremo llega hasta el fondo del recipiente, saliendo el agua fría por un tubo colocado en la parte superior de este recipiente. Este dispositivo tiene por objeto enfriar los vapores que destilan.

El aparato está provisto de una probeta con una marca o enrasedo en la parte superior.

Para determinar el grado alcohólico, se coloca el vino en una probeta que debe estar limpia y bien seca, hasta el enrasedo marcado en ella y se vuelca en el alambique, con mucho cuidado para no derramar nada, usando a este efecto un embudito. Se lava la probeta con agua destilada dos o tres veces, que también se agrega al alam-

bique. Se ajusta el tubo de unión, se hace circular agua fría por el refrigerante, se coloca la probeta debajo del tubo de salida y se enciende la lamparita de alcohol.

El vino comienza a hervir y como el alcohol es fácilmente volátil se transforma en vapor que se condensa en el refrigerante y cae en forma líquida en la probeta. Se continúa la operación hasta que falta una pequeña cantidad para tener un volumen igual al de vino medido. Se apaga el fuego, se retira la probeta y con agua destilada se completa el volumen (hasta el enrase).

Como el alcohol hierve a menor temperatura que el agua, en las primeras porciones destila la totalidad del alcohol contenido en la mezcla hidroalcohólica, al recojer la mitad podemos estar seguros de que todo el alcohol que contenía el vino ha destilado. Si completamos el volumen primitivo, tendremos una solución de agua y alcohol en un todo semejante a la primitiva del vino, pero desprovistas de las sustancias fijas que en aquél existen en gran cantidad (ácidos, colorantes, azúcares, etc.).

La graduación se averigua determinando la densidad, ya sea mediante el uso de la balanza, el picnómetro o un densímetro y recurriendo luego a tabla.

Hay densímetros especiales que dan directamente el grado alcohólico, por ello se llaman alcoholómetros (página 25).

Alcohol absoluto. — Es alcohol de 100°, es decir es el alcohol completamente puro, sin agua.

El alcohol absoluto es muy higroscópico por eso es de difícil preparación y conservación.

Para obtenerlo se pueden seguir dos tipos de procedimientos. En uno se mezcla alcohol de graduación alta con sustancias ávidas de agua: óxido de calcio, sulfato de cobre anhidro, etc., y se destila. Se obtiene así fácilmente alcoholes de graduación superior a 99°.

Actualmente, en atención a que estos procedimientos son caros, ya que el deshidratante pierde rápidamente, por hidratación, su poder, se utilizan otros basados en la formación, con líquidos no miscibles, de mezclas azeotrópicas, cuya destilación se hace a baja temperatura, permitiendo obtener así diversas fracciones, una de

las cuales está constituida por alcohol absoluto. Se sigue frecuentemente el método de Young, que utiliza benceno.

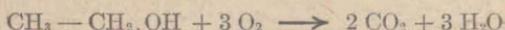
Primero destila una mezcla de alcohol, agua y bencene que hierve a 64°, después, si la cantidad de bencene es suficiente una mezcla de alcohol y bencene que hierve a 68°. Cuando todo el bencene ha sido eliminado queda el alcohol absoluto. Obsérvese que por el agregado de benceno, inmiscible con el agua, ésta destila a una temperatura muy baja (64°) mezclada con benceno y alcohol.

ALCOHOL ETILICO - ETANOL

Caracteres y propiedades.— Es un líquido incoloro, de olor característico, hierve a 78°4 cuando está libre de agua.

En el comercio circula parcialmente hidratado, con una graduación próxima a 95°, es decir, conteniendo 95 cm³ de alcohol cada 100 cm³ de líquido. Se mezcla con el agua en todas proporciones, y tiene fuerte poder disolvente (resinas, esencias, colorantes alcaloides, etc.).

Arde en el aire con facilidad transformándose en CO₂ y agua.



El punto de ebullición de las mezclas de agua y alcohol están comprendidas entre 78° y 100°, lo que permite determinar el grado alcohólico por la temperatura de ebullición del líquido (ebullioscopia).

Las densidades de las mezclas de alcohol y agua están comprendidas entre 1.000 y 0,7938, por lo que se puede determinar su concentración por medio de la densidad.

Reconocimiento.— En un tubo de ensayo se coloca la solución de alcohol, se agregan unas gotas de sol. concentrada de hidróxido de sodio, se calienta hasta unos 60° y luego se añade solución de yodo en yoduro de potasio hasta que el líquido se tiña ligeramente en amarillo, se deja reposar; por enfriamiento se forman unos cristales amarillos y el líquido, adquiere, además, un fuerte olor a yodoformo.

Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca la solución a ensayar, se le agrega unas gotas de solución de bicromato de potasio y con cuidado, por las paredes del tubo 2 ó 3 cm.³ de ácido sulfúrico concentrado. En la línea de separación se forma un anillo verde, que, por agitación, pasa a todo el líquido.

Teoría. — El alcohol reduce al bicromato de potasio que forma entonces con el ácido sulfúrico sulfato de cromo de color verde, transformándose, el alcohol, en aldehído que puede reconocerse destilando el líquido y tratando lo que destila con R. de Schiff coloración violeta — (ver pág. 237).

Práctica. — En un tubo de ensayo caliéntese alcohol con ácido benzoico y ácido sulfúrico. Se formará un éster con olor a frutas.

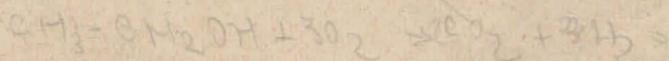
Teoría. — Por la acción deshidratante del ácido sulfúrico el ácido benzoico se combina con el alcohol para formar benzoato de etilo, con olor a frutas.

Carburantes. — El aire mantiene la combustión, pero no es combustible; pero si se mezcla aire con sustancias combustibles al estado de gas, se obtiene una mezcla que arde fácilmente, produciendo calor y gases que al dilatarse pueden originar energía.

Se llaman carburantes a todas las sustancias capaces de permitir esta operación. Se emplea generalmente la nafta, que mezclada con aire al entrar en combustión por la chispa de las bujías dentro de los cilindros de los automóviles, engendra la energía necesaria para su movimiento.

Por razones económicas y en atención a que no todos los países tienen petróleo, se ha tratado de conseguir otros carburantes, fáciles de obtener con las materias primas de que se dispone. Entre ellos los que han resultado en mayor grado, son: el benzol, el alcohol ordinario y el metílico, y los aceites de esquistos.

Para que el alcohol pueda ser empleado como carburante, debe tener una graduación comprendida entre 99.5 a 100°, única forma en que es miscible en todas proporciones con la nafta, aunque



procedimientos modernos permiten utilizar alcoholes de menor graduación. A pesar de que su rendimiento calorífico no sea tan elevado como el de la nafta, muchos países han hecho obligatorio su uso, para dar de este modo salida al exceso de producción de alcohol.

En Francia por ejemplo, es obligatorio su agregado a la nafta, constituyendo la mezcla el « carburante nacional ». El carburante de turismo (para automóviles) debe contener del 10 al 24 % de alcohol en volumen, y el carburante pesado del 25 al 30 %.

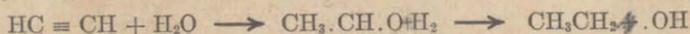
En Alemania también es obligatorio el empleo del alcohol como carburante.

En nuestro país, tarde o temprano deberá llegarse a esta solución para dar salida al exceso de maíz y demás productos transformables en alcohol de que se dispone, y para evitar también, la salida al exterior de grandes sumas de dinero en pago de la nafta que es necesario importar, por no alcanzar la de producción nacional a llenar nuestras necesidades, por el momento.

Desnaturalizantes. — Industrialmente el alcohol etílico es un producto barato, pero está gravado con un impuesto muy alto en atención a sus posibles usos, para la fabricación de bebidas alcohólicas, perfumes, etc.; como también se emplea normalmente y en forma diaria para la calefacción, en la preparación de barnices, y muchos otros usos, a fin de hacerlo más económico y evitar su empleo indebido se lo « desnatura » agregándole substancias que lo hacen de olor y aspecto desagradable y por consiguiente inapto para fabricar bebidas o perfumes.

La desnaturalización se realiza con intervención oficial del Estado, empleándose desnaturalizantes de fórmulas oficiales, a base generalmente de: acetona, alcohol metílico, piridina, mercaptales, etcétera.

Síntesis del alcohol. — De los numerosos métodos que se conocen el que más se aplica consiste en transformar el acetileno en etanal y éste en etanol.



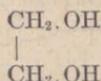
El acetileno se obtiene por la acción del agua sobre el carburo de calcio (véase pág. 116).

La hidratación del acetileno y su transformación en etanal se realiza en presencia de sales de mercurio. El catalizador es una solución de sulfato de mercurio (sulfato férrico y ácido sulfúrico que se mantiene a 70° ó 80°), en la cual se hace pasar una corriente de acetileno. El aldehído es separado luego por destilación.

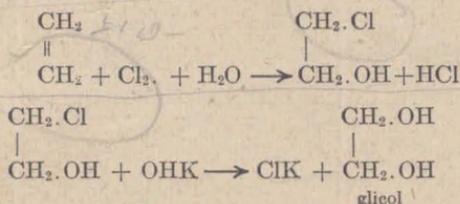
El pasaje del aldehído a alcohol se realiza por hidrogenación en presencia de níquel como catalizador.

POLIALCOHOLES

Glicoles. — Resultan de la repetición de la función alcohólica en la molécula. Los bialcoholes se conocen con el nombre de glicoles. El primero es el glicol etilénico o etanodiol:

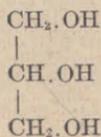


Se le obtiene fácilmente a partir del etileno. Se trata por cloro en presencia de agua, se forma el derivando monoclorado del glicol que saponificado da el glicol.



Son sustancias líquidas, dulces, con las propiedades generales de los alcoholes. El nombre de glicol recuerda su sabor (*glico*-dulce).

Glicerol. — Comunmente llamado *glicerina*. El glicerol es un triol, el propanotriol.



Se encuentra en las grasas *esterificado* (ver pág. 218) con los ácidos grasos constituyendo estearato, oleato de glicerilo, etc.

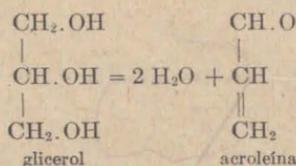
Estos esteres naturales se saponifican, para la obtención del glicerol, por medio de soluciones ácidas (sulfúricas) o alcalinas.

De los líquidos obtenidos en caliente, por enfriamiento se separan los ácidos grasos que forman una capa en la parte superior (saponificación ácida) o los jabones previo agregado de cloruro de sodio (alcalina), quedando una solución que contiene glicerina, la cual se concentra y destila, en aparatos adecuados, de preferencia al vacío.

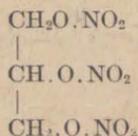
El producto impuro obtenido generalmente se redestila.

Propiedades. — Es un líquido denso, incoloro, neutro, de sabor dulce.

Calentada fuertemente pierde agua, transformándose en acroleína de olor característico e irritante:

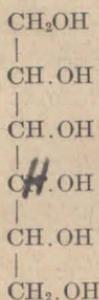


Nitroglicerina. — Se obtiene por acción de una mezcla de ácido sulfúrico y nítrico sobre la glicerina.



Es un líquido oleoso, incoloro o ligeramente amarillo, muy venenoso. Se emplea mucho como explosivo. Para evitar que se produzcan explosiones al transportarlo, y a fin de hacerlo más manuable se mezcla con tierra trípola (75 de nitroglicerina y 25 de tierra), conociéndose entonces con el nombre de *dinamita*.

Manita. — Es un hexanehexol, dos veces alcohol primario y cuatro secundario.



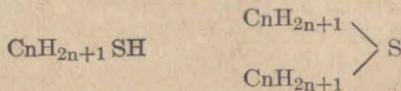
Es un polvo blanco, cristalino, de sabor dulce, fácilmente soluble en alcohol, que se obtiene del exudado seco del fresno, que se llama comunmente maná. Se usa como purgante. Se puede extraer agotando el maná con alcohol hirviendo; filtrando y enfriando el alcohol; la manita se separa cristalizada.

THIOALCOHOLES

Alcoholes sulfurados.— Llamados también *thioles* o *mercaptanos*.

El oxígeno y el azufre, que se hallan en la misma columna vertical de la tabla periódica, presentan grandes analogías en numerosas combinaciones. El azufre puede reemplazar al oxígeno sin que varíen esencialmente las propiedades del compuesto.

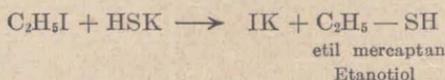
El hidrógeno sulfurado puede formar dos series de ésteres; ácidos y neutros, de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ y $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}$. Los primeros reciben el nombre de *thioles* o *mercaptanes*, y los segundos de *tio-éteres*.



El compuesto oxigenado correspondiente al SH_2 es el agua: ésta puede también originar dos series de cuerpos análogos a los del SH_2 : los alcoholes $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ y los éteres óxidos: $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{O}$.

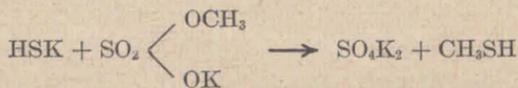
En los mercaptanos se presentan las propiedades de los alcoholes. Un átomo de hidrógeno es distinto de los demás: y es reemplazable por un átomo de un metal monovalente: por consideraciones análogas a las que hicimos al tratar los alcoholes, se deduce que este átomo de hidrógeno se halla unido al azufre, y que es distinto de todos los demás, que se hallan unidos al carbono. Además, el azufre que en este caso funciona como bivalente, se halla unido por su otra valencia al carbono.

La analogía de los mercaptanos con los alcoholes resalta también por su modo de formación: haciendo actuar, sobre los derivados halogenados de los hidrocarburos, en vez de un hidróxido, el compuesto sulfurado correspondiente, un sulfhidrato, se obtiene un mercaptan, alcohol sulfurado o tiol:

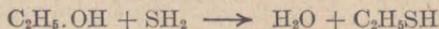


Los mercaptanos son, pues, alcoholes en los cuales el átomo de oxígeno hidroxílico ha sido substituído por uno de azufre.

Las sales alcalinas de los ácidos alcoil-sulfúrico, por ej. metilsulfato de potasio, por acción del sulfhidrato de potasio, o sulfuro ácido de potasio, conducen también a la formación de mercaptanos:



Los mercaptanos se preparan catalíticamente haciendo pasar una mezcla de vapor de alcohol e hidrógeno sulfurado sobre torina anhidra (óxido de torio, O₂Th), calentada a 300-350° (Sabatier y Mailhe).

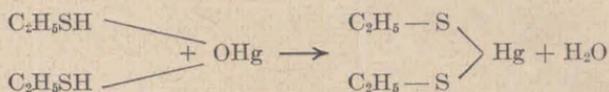


Los mercaptanos se asemejan a los alcoholes por algunas de sus propiedades: así por ej. no se comportan como los ésteres ácidos del ácido sulfhídrico, pues no se dejan saponificar.

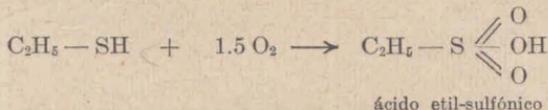
La función ácida es más acentuada en los mercaptanos que en los alcoholes, es más pronunciada la tendencia que tienen a reemplazar el átomo de hidrógeno del grupo SH por átomos de metales.

Son insolubles en agua, solubles en soluciones alcalinas, (diferencias con los alcoholes), por substitución del hidrógeno del grupo sulfhidrilo por el metal alcalino.

Reaccionan sobre ciertos óxidos metálicos y con gran facilidad sobre el óxido de mercurio, (de ahí su nombre *mercurum optum*: que toman o captan le mercurio), formando pseudo-sales bien cristalizadas, llamadas *mercaptidas*:



Oxidados por el ácido nítrico, los mercaptanes se diferencian de los alcoholes en que no se transforman en tio-ácidos, sino en ácidos sulfónicos, por oxidación del azufre que pasa de bi a exavalente :



Los tioalcoholes son líquidos volátiles, cuyo punto de ebullición es muy inferior al de los alcoholes correspondientes, lo que se halla en relación con la volatilidad mucho mayor del SH₂ que la del H₂O.

Los primeros términos están dotados de un olor repugnante y característico de ajo, propiedad general de todos los compuestos sulfurados volátiles.

NOTAS

CH
III +440
CH
C4³
1
C=0
14

CAPITULO XI

✓ FUNCIONES ALDEHIDO Y CETONA

Fórmula general. — **Nomenclatura.** — **Métodos de preparación.** — *Aldehidos. Cetonas.* — **Propiedades físicas.** — **Propiedades químicas: Reacciones de adición y de sustitución.** — **Reacciones diferenciales entre aldehidos y cetonas.** — *Reacción de Schiff. Reacción de Lieben.* — **METANAL Y ETANAL.** — *Preparación. Propiedades.* — **TRICLOROETANAL.** — **HIDRATO DE TRICLOROETANAL.**

Estas funciones están muy relacionadas entre sí. Los aldehidos ⁽¹⁾ resultan de la oxidación de los alcoholes primarios; las cetonas de la oxidación de los alcoholes secundarios.

El grupo funcional de los aldehidos es $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$

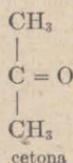
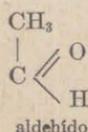
El grupo funcional de las cetonas es $\begin{array}{c} > \\ \text{C} \\ = \\ \text{O} \end{array}$

La función aldehído está siempre en un carbono primario; la función cetona, en uno secundario.

Como grupo funcional característico se encuentra en ambos un carbono unido por doble valencia a un átomo de oxígeno: $\text{C}=\text{O}$, este grupo recibe el nombre de *carbonilo*. En el caso de los aldehidos, las otras dos valencias restantes están saturadas por un hi-

(1) El término aldehído proviene de *al* cohol *deshid* rogenado.

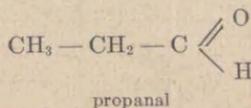
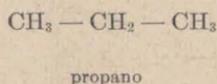
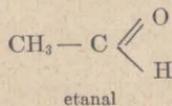
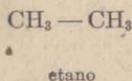
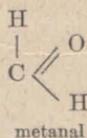
drógeno y por un radical carbonado; en las cetonas, por dos restos carbonados:



La presencia del grupo carbonilo en *estas* funciones, hace que ambas presentes, reacciones semejantes.

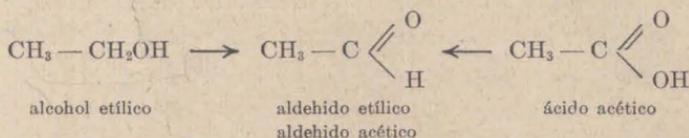
Fórmula general — Es igual para ambas: $C_nH_{2n}O$ por consiguiente los aldehidos y las cetonas de igual número de átomos de carbono son isómeras. Como se ve, su fórmula difiere de la de los hidrocarburos en dos átomos de hidrógeno, substituídos por un oxígeno.

Nomenclatura — Según la nomenclatura oficial de Ginebra, los aldehidos se designan cambiando la terminación *o* del hidrocarburo por la partícula *al*:

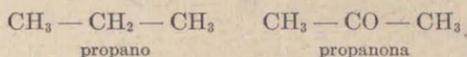


Se acostumbra también a designarlos con el nombre del alcohol de que provienen por oxidación (deshidrogenación), o del ácido que originan por oxidación. Por

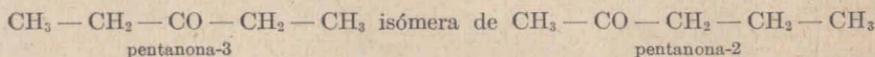
consiguiente, los aldehidos son los términos intermedios de la oxidación de un alcohol a ácido.



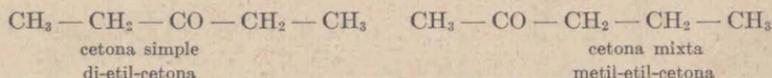
En la nomenclatura oficial, las cetonas se designan cambiando la letra *o* final del nombre del hidrocarburo originario, por el sufijo *ona*:



La función aldehido, siempre en un carbono terminal, no ofrece isómeros que se deban a ella. No ocurre así con la función cetona, que puede dar lugar a la formación de los mismos. En estos casos se señala la posición mediante números:

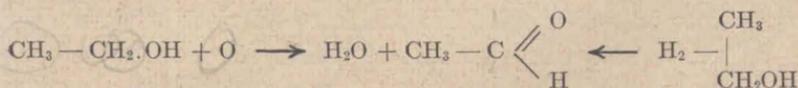


Las cetonas se designan también teniendo en cuenta el nombre de los radicales unidos al grupo carbonilo. Si los radicales son iguales, las cetonas son llamadas *simples*; si son diferentes, *mixtas*.



El aldehido más simple consta de un solo carbono; la cetona más sencilla deriva del propano, primer hidrocarburo con carbono secundario.

Métodos de preparación. — *Por oxidación o deshidrogenación.* —
a) Aldehidos. — Los aldehidos se preparan por *oxidación* de los alcoholes primarios, o lo que es equivalente, por *deshidrogenación* de los mismos.



Práctica. — En el balón de un aparato como el representado en la fig. 69, se colocan 3 gramos de bicromato de potasio en polvo grueso y se carga la ampolla de decantación, colocada sobre el balón,

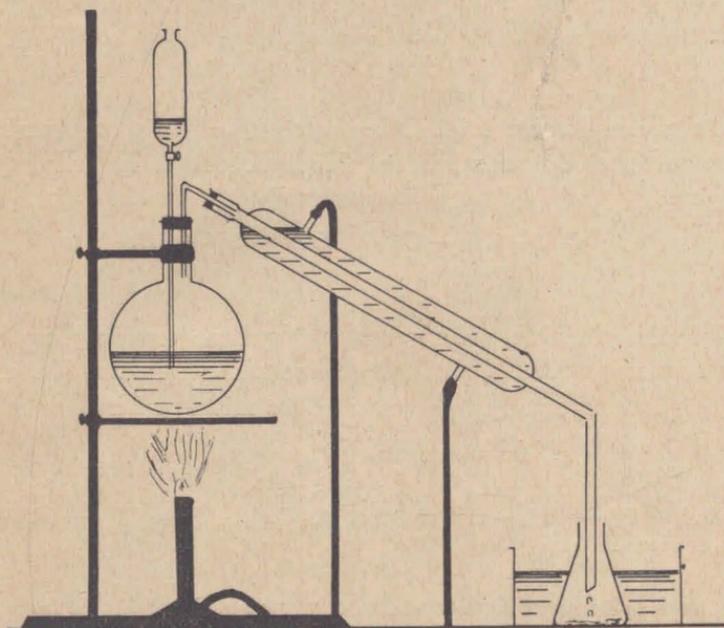


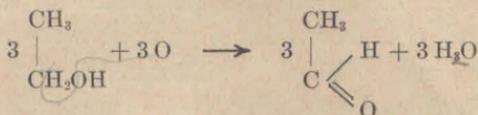
FIG. 69. — Preparación de aldehidos por oxidación de un alcohol con la mezcla sulfo-crómica y destilación.

con una mezcla de 2 p. de alcohol, 12 p. de agua y 4 p. de ácido sulfúrico concentrado. Se hace circular agua por el refrigerante, se coloca hielo en el cristizador, para enfriar el Erlenmeyer destinado a recoger los productos que destilen y se deja caer el contenido de la bola en el balón. Se produce una reacción violenta entrando el líquido en ebullición, destilando un producto constituido en gran parte por aldehído, mezclado con algo de alcohol y agua.

Consérvese para las reacciones.

Teoría. — Por la acción del ácido sulfúrico sobre el bicromato de potasio de acuerdo con la ecuación de oxidación que hemos visto en química mineral, se producen tres átomos de oxígeno naciente,

por cada molécula de bicromato, que oxidan el alcohol transformándolo en aldehido.



La oxidación del alcohol puede hacerse directamente con el oxígeno del aire utilizando como catalizador cobre, níquel o platino, (Bouveault, Sabatier y Senderens).

Práctica. — Se humedece amianto con una solución de acetato de cobre y luego se calienta en cápsula de porcelana hasta que tome color rojizo. Se llena un tubo grueso que lleva en uno de sus extremos un tapón con dos tubuladuras que permiten la entrada, por una de ellas de vapores de alcohol y por la otra de aire. Por el otro extremo comunica el tubo con un refrigerante, (fig. 70).

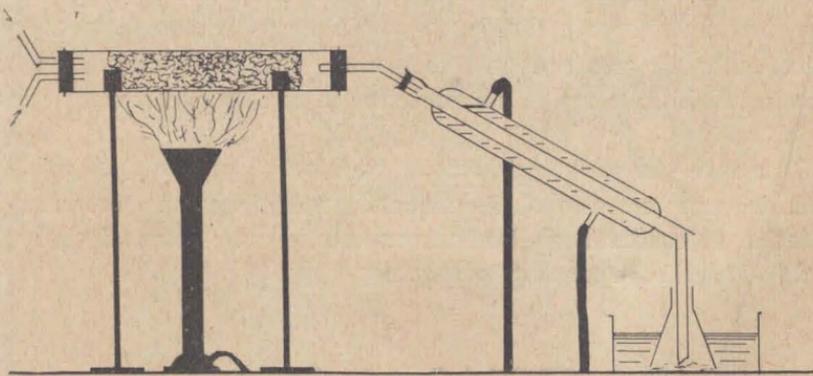
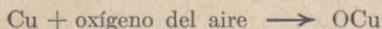
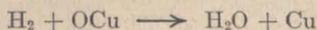
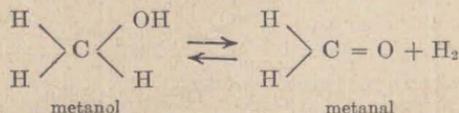


FIG. 70. — Preparación de aldehidos por oxidación catalítica de un alcohol.

Se calienta el tubo al rojo (debe ser poco fusible) y se hace pasar la corriente de vapor de alcohol y aire. En el extremo opuesto del refrigerante se recogerá el aldehido correspondiente al alcohol empleado (hágase el experimento con alcohol metílico).

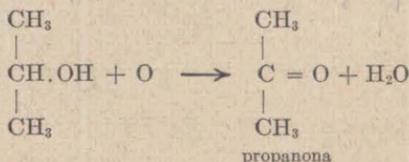
Teoría. — La molécula de alcohol es deshidrogenada por el catalizador, formándose en aldehído metílico, con desprendimiento de hidrógeno, pero este hidrógeno podía actuar sobre el aldehído, dando una reacción reversible, lo que se evita, haciendo pasar la corriente de oxígeno (aire) que forma con el cobre, óxido de cobre, el cual es descompuesto por el hidrógeno formando agua y regenerando el cobre, modificando el equilibrio.



También puede hacerse más simplemente esta deshidrogenación de acuerdo a la siguiente:

Práctica. — En un tubo de ensayo colocar unos 10 cm³. de alcohol metílico, calentar a ebullición, y sumergir luego en el líquido, un alambre de cobre calentado al rojo (fig. 71). Retirar el alambre, calentarlo nuevamente al rojo y volver a sumergirlo en el alcohol metílico. Repetir tres o cuatro veces más. En el líquido se ha originado aldehído, como lo comprobaremos con las reacciones típicas.

Cetonas. — Si en vez de oxidar un alcohol primario, se oxida o deshidrogena un alcohol secundario, se obtiene una cetona. La práctica se realizará en las mismas condiciones; como alcohol utilícese el alcohol *propílico* o *propanol-2*.



Por destilación de sales cálcicas de ácidos orgánicos. — *Aldehídos.*

— Otro método de preparación de aldehídos consiste en destilar una mezcla de las sales cálcicas del ácido fórmico y de un ácido graso

que tenga un número de átomos de carbono igual al del aldehído

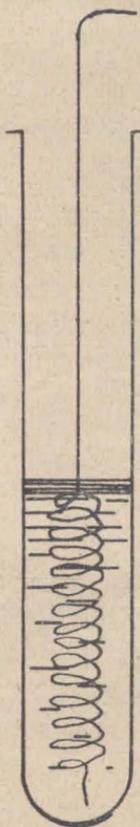
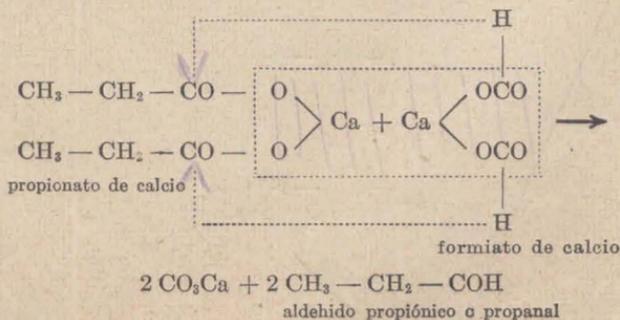
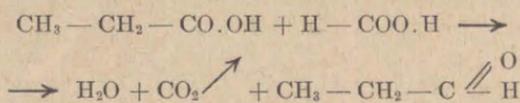


FIG. 71. — Oxidación de un alcohol con cobre al rojo.

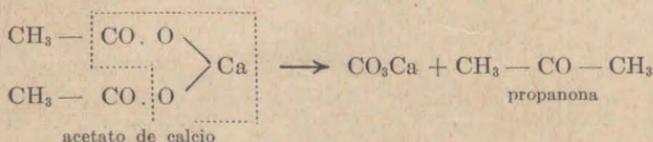
que quiera obtenerse. Sea, por ejemplo, preparar el aldehído correspondiente al propano:



Esta reacción puede efectuarse catalíticamente dirigiendo una mezcla del ácido que quiere transformarse en aldehído con un exceso de ácido fórmico, sobre óxido manganoso OMn o, sobre anhídrido titánico TiO_2 calentados a $300\text{-}350^\circ$ (Sabatier y Mailhe). El aldehído se produce al mismo tiempo que se forma agua y anhídrido carbónico. El aldehído propiónico se formará partiendo del ácido propiónico.



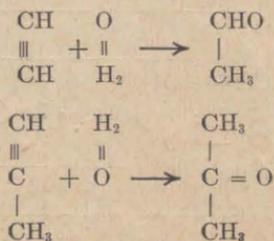
Cetonas.— Por una reacción análoga a la que conduce a los aldehídos, las cetonas se preparan destilando las sales de calcio o de bario de ácidos orgánicos: se obtiene una cetona con un número doble de átomos de carbono, menos uno, que los que tiene el ácido de que se partió.



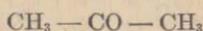
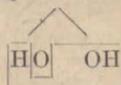
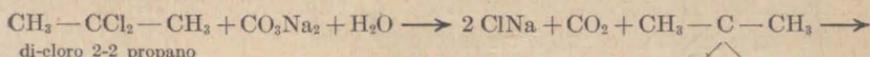
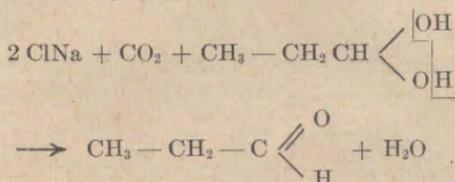
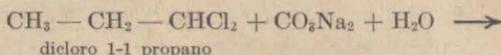
Práctica.— En una retorta colóquense unos 20 grs. de acetato de calcio, y caliéntese fuertemente, sobre baño de arena. Recójense las gotas de líquido que destilen, para hacer reacciones de cetonas.

Teoría.— De acuerdo a la reacción anterior el acetato de calcio por acción del calor se descompone originando *acetona* o *propanona*.

Hidratación de hidrocarburos acetilénicos.— Los hidrocarburos etilénicos, en presencia de sales mercúricas que actúan como catalizadores, fijan una molécula de agua. Si se trata de acetileno, se obtiene aldehído acético; los otros hidrocarburos acetilénicos originan cetonas.



Por saponificación de derivados halogenados. — Por saponificación de compuestos dihalogenados que llevan los dos átomos de halógeno en un mismo carbono, se obtienen *aldehidos*, si se hallan en un carbono primario, y *cetonas*, si es secundario. La saponificación se realiza fácilmente calentándolos con solución de carbonato de sodio. Se forma transitoriamente un derivado dihidroxilado en un mismo carbono, compuesto que, como sabemos, es inestable y pierde una molécula de agua:



Propiedades físicas generales. — *Aldehidos.* — El primer término, el adehido fórmico es gaseoso, los otros términos son líquidos hasta C₁₅, luego son sólidos. En general su punto de ebullición es inferior al de los alcoholes correspondientes, como se observa en la siguiente tabla:

H CH ₂ OH	alc. metílico	P.E. 65°
CH ₃ — CH ₂ OH	> etílico	> 78°
CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ OH	> propílico	> 98°
H CHO	ald. fórmico	P.E. — 21°
CH ₃ — CHO	> etílico	> + 20
CH ₃ — CH ₂ — CHO	> propílico	> + 49

Los primeros términos son solubles en agua; a partir de C₃, son poco o insolubles en ella. Los primeros cinco adehidos tienen olor

pronunciado más o menos desagradable; los términos superiores algunos son aromáticos y forman parte de esencias.

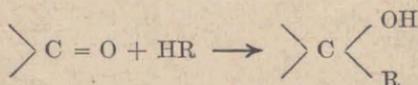
Cetonas. — Por sus propiedades físicas las cetonas son semejantes a los aldehidos. Los primeros términos son líquidos de punto de ebullición superior a los aldehidos isómeros, pero inferior a los alcoholes de igual número de carbono.

Propiedades químicas. — Los aldehidos y las cetonas presentan muchas reacciones comunes a causa de la presencia, en ambos, del grupo carbonilo. En general son cuerpos dotados de gran actividad: la doble ligadura del carbono al oxígeno tiende a simplificarse por adición. En otras reacciones, los aldehidos y cetonas reemplazan su oxígeno por otros átomos o radicales.

Dividiremos las reacciones *comunes* que presentan los aldehidos y cetonas en dos grandes grupos:

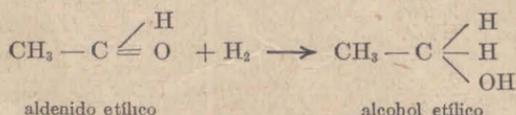
- 1) *Reacciones de adición.* 2) *Reacciones de sustitución.*

1) *Reacciones de adición.* — Los aldehidos y cetonas reaccionan con una serie de cuerpos de fórmula general HR, el H se une al oxígeno del carbonilo, simplificando su doble unión al carbono, y el resto se une a la valencia que ha quedado libre a éste:



a) *Hidrógeno.* — Es un caso especial en que R es hidrógeno.

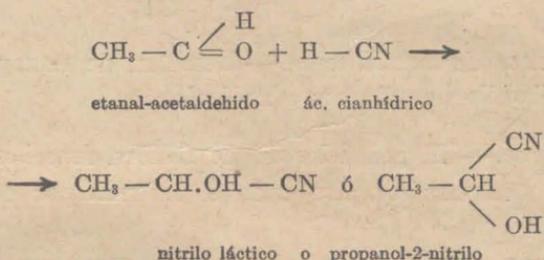
El hidrógeno naciente, (amalgama de sodio en presencia de agua, aluminio en soluciones alcalinas fuertes, etc.), o el hidrógeno en presencia de catalizadores (níquel, platino, paladio), transforma los aldehidos en alcoholes primarios.



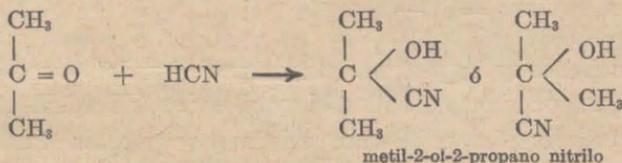
En iguales condiciones, las cetonas se transforman en alcoholes secundarios.



b) *Acido cianhídrico.*— Los aldehidos fijan los elementos del ácido cianhídrico dando compuestos llamados cianhidrinas, de función mixta alcohol secundario y nitrilo. Esta reacción descubierta por Gautier, es de gran importancia en la síntesis orgánica.



De manera análoga, las cetonas forman nitrilos de alcoholes terciarios:

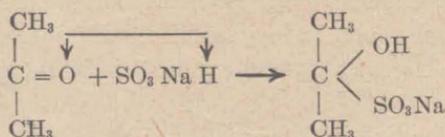


c) *Bisulfito de sodio.*— *Reacción de Bertagnini.*— Todos los aldehidos y las metil-cetonas, es decir solamente las cetonas que tienen los grupos $\text{CH}_3 - \text{CO} -$, agitados con solución concentrada de bisulfito de sodio, dan productos de adición bien cristalizados, poco solubles en agua, que sirven para reconocer estos cuerpos. La dietil-cetona: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, que no tiene el grupo $\text{CH}_3 - \text{CO} -$, no dá la reacción.

Práctica.— En un tubo de ensayo colóquense unos tres centímetros de acetona, agrégúense unos diez centímetros cúbicos de solu-

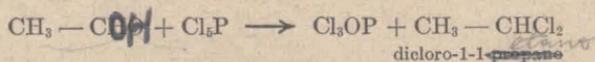
ción de bisulfito de sodio al 40 % y agítese enérgicamente: se observará la formación de un compuesto cristalino, y elevación de la temperatura.

Teoría. — Los aldehidos o las metilcetonas, reaccionando con el bisulfito de sodio, forman compuestos de adición sólidos, bien cristalizados. Con la acetona, la reacción que ocurre es la siguiente:



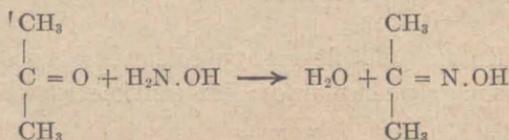
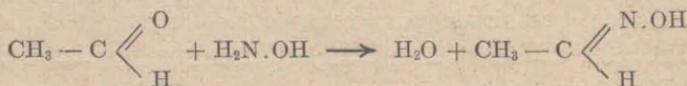
2) *Reacciones de sustitución.* — Resultan de reemplazar el oxígeno del carbonilo por átomos o radicales.

Por halógeno. — El pentacloruro de fósforo reacciona con los aldehidos o las cetonas substituyendo el oxígeno por dos átomos de cloro:

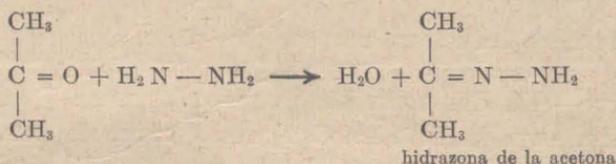
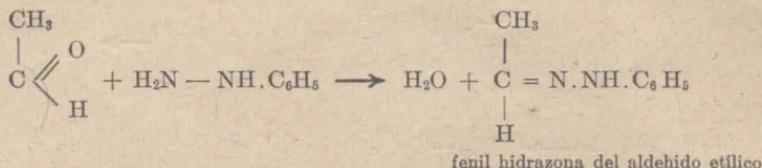


b) *por el radical = N —*

Una reacción muy importante y característica del grupo $\text{C} = \text{O}$, es la que se produce con la *hidroxilamina* H_2NOH . Actuando este reactivo sobre los aldehidos, origina compuestos llamados *oximas*, y para diferenciarlos de las oximas que dan las cetonas, cuerpos en los cuales también se halla presente el grupo $\text{>C} = \text{O}$, se designa con el nombre de *aldoximas* a las primeras, y de *cetoximas* a las derivadas de las cetonas:



A menudo se emplean derivados de la hidroxilamina, por ejemplo la *hidracina* $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, o la *fenilhidracina*: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2$, por reaccionar con los grupos carbonilo originando compuestos sólidos, bien cristalizados. La obtención de estos derivados permite reconocer, en el cuerpo que se hizo reaccionar, la presencia de una función aldehído o cetona.



Tendremos ocasión de estudiar las aplicaciones de este último reactivo al tratar los hidratos de carbono. -

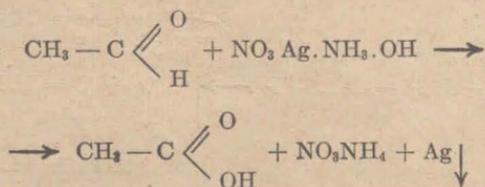
Reacciones diferenciales de aldehídos y cetonas. — 1) **Los aldehídos se diferencian netamente de la cetonas por sus propiedades reductoras.** Los aldehídos tienen gran tendencia a oxidarse, transformándose en ácidos, en cambio las cetonas son mucho menos oxidables.

Esta diferencia puede ponerse en evidencia mediante dos reactivos: la *solución amoniacal de nitrato de plata*, y el *bicór de Fehling*.

Práctica. — En un tubo de ensayo colóquense unos 10 cm³. de solución de nitrato de plata al 10 %, y luego agréguese gota a gota amoníaco hasta disolver el precipitado que se forma al principio. El líquido límpido final es el reactivo. Divídase en dos tubos: a uno de ellos agréguese gotas de solución de formol, o del aldehído preparado y al otro, de acetona, o de la obtenida en la práctica. Caliéntese a baño maría durante cinco minutos.

El tubo al que se agregó acetona permanece límpido; el que contenía formol presenta el aspecto de un espejo, por precipitación de plata sobre las paredes del tubo.

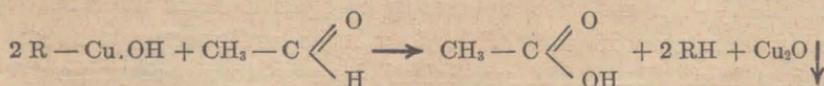
Teoría. — El nitrato de plata amoniacal es un cuerpo oxidante: el aldehído, reductor, se oxida pasando a ácido, mientras que precipita plata metálica:



La cetona, no reductora, no precipita plata.

Práctica. — En dos tubos de ensayo colóquense 5 cm³. de licor de Fehling, cuyo color es azul intenso. Háganse hervir y agréguese, en uno de ellos, tres o cuatro gotas del aldehído preparado o de formol, y en el otro, la misma cantidad de acetona. Hágase hervir nuevamente y obsérvese que en el tubo con formol, aparece un precipitado rojo ladrillo, y por reposo, este precipitado se deposita, sobrenadando un líquido incoloro. El tratado con acetona queda azul.

Teoría. — El licor de Fehling se halla formado por una solución alcalina de sulfato de cobre, en presencia de ácido tartárico que impide la precipitación del óxido cúprico. La solución tiene el color del ión cúprico: azul intenso. En presencia de aldehídos, reductor, el óxido cúprico pasa a cuproso, de color rojo, que precipita, mientras que el aldehído se oxida a ácido.



Reacciones de condensación. — Los aldehídos se condensan, ya fácilmente, o por acción de los álcalis. La cetonas tienen mucho menos tendencia a condensarse.

Práctica. — Caliéntese una solución de glucosa con solución de hidrato de potasio al 40 %: Se observará la formación de una coloración amarilla, y luego una resina insoluble.

Reacción de Schiff. — Es una reacción de coloración muy importante; es propia de los aldehidos; las cetonas no dan esta reacción

Práctica. — En dos tubos de ensayo colóquense unos centímetros cúbicos de reactivo de Schiff, que es una solución incolora. Agregar a cada uno de ellos por separado gotas de formol y de acetona. Pueden utilizarse los productos preparados. Los tubos tratados con aldehidos se colorean en rojo violeta intenso, los otros no se colorean.

Teoría. — El reactivo de Schiff está formado por una solución de fucsina, (un colorante rojo-violáceo, sintético), que ha sido decolorada con anhídrido sulfuroso. Esta solución incolora reacciona con los aldehidos formando compuestos íntensamente coloreados, y no reacciona en general con las cetonas.

Reacción de Lieben. — Es una reacción muy importante, permite reconocer el aldehido etílico y a todas las cetonas que tienen el grupo $\text{CH}_3 - \text{CO}$. Por consiguiente no lo presentan ningún otro aldehido que el acético, y tampoco las cetonas que carecen del grupo $\text{CH}_3 - \text{CO}$.

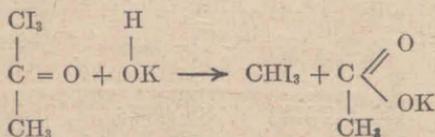
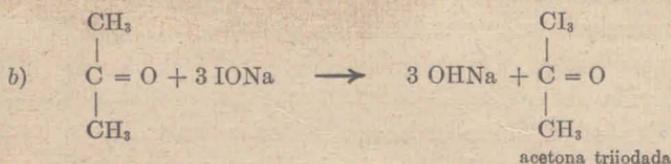
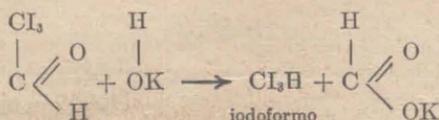
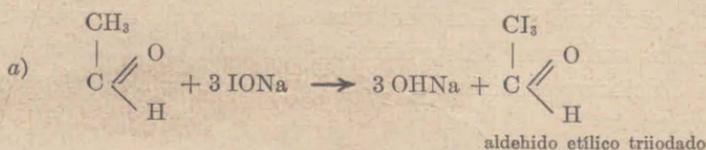
Así por ejemplo las siguientes cetonas:

$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	da la reacción de Lieben
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	» » » » »
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	» » » » »
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	no da la reacción
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	» » » » »

Práctica. — En tubos de ensayo colóquense 1 cm^3 . de acetona, y unos 5 cm^3 . de agua, 3 cm^3 . de solución de hidróxido de sodio al 10 %; y después, gota a gota, una solución (hecha con 5 gramos de iodo, 10 grs. de ioduro de potasio en 100 cm^3 de agua) hasta color

pardo persistente. Se apreciará olor típico a iodoformo, y se depositan cristales amarillos, que observados al microscopio aparecen como exagonales.

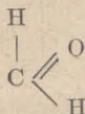
Teoría. — En el caso del aldehído se produce iodoformo y formiato de potasio; en el caso de la acetona, iodoformo y acetato de potasio. Primeramente se forma un derivado trihalogenado por acción del iodo en presencia del álcali, que luego es descompuesto por el hidróxido alcalino:



Comparación de las propiedades de las aldehídos y de las cetonas

	Reactivo de Fehling	Reactivo de Schiff	HSO ₂ Na	Acción de los álcalis
Aldehídos	Reducen	Dan coloración violeta	Dan productos de adición	Se polimerizan
Cetonas	No reducen	No lo colorean	Reaccionan si tienen el grupo CH ₃ CO	No se polimerizan

METANAL



Sinonimia: **Aldehído fórmico - Aldehído metílico formaldehído.**

Primer término de la serie homóloga de los aldehídos forménicos.

Preparación. - 1º Su síntesis a partir del óxido de carbono y del hidrógeno ha sido realizada, sometiendo la mezcla de ambos gases a la acción de descargas oscuras o de los rayos ultravioletas.

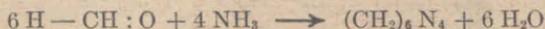


2º Por oxidación del alcohol metílico mediante el oxígeno del aire en presencia de catalizadores (platino, cobre, coque, calentados al rojo).



Propiedades. — Gas incoloro, de olor característico, muy irritante, provoca el lagrimeo. Muy soluble en agua; su solución acuosa al 35-40 % recibe el nombre de *formol* o *formalina*. De las soluciones de mayor concentración se deposita un sólido blanco pulverulento que es un polímero del metanal denominado *polioximetileno*, el que por la acción del calor se despolimeriza desprendiendo metanal. Las llamadas « pastillas de formalina » son comprimidos de trioximetileno, otro polímero del metanol que se utilizan para la desinfección de locales.

El metanal reacciona con el amoníaco dando lugar a la formación de *hexametilentetramina* o *urotropina*:



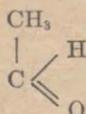
Cristales incoloros, solubles en agua. Se utiliza como antiséptico urinario.

Usos. — Antiséptico poderoso propuesto por Trillat. Se utiliza el metanal gaseoso proviene del trioximetileno de lámparas formógenas para la desinfección de locales. Después de la desinfección su olor picante y tenaz puede ser suprimido por el amoníaco (formación de urotropina inodora).

El metanal tiene enorme aplicación en la industria de las materias plásticas. Transforma la caseína de la leche en una materia (galalita) susceptible de reemplazar en sus aplicaciones a los huesos, astas y marfil, etc.

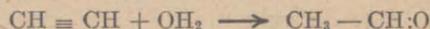
Con el fenol proporciona resinas sintéticas (bakelitas, etc.) sucesdaneos del carey, celuloide, etc.

ETANAL

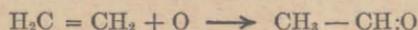


Sinonimia: Aldehido acético - Aldehido etílico - Aldehido ordinario.

Preparación. — 1° Una síntesis muy importante desde el punto de vista industrial es la obtención de etanal por fijación de agua sobre el acetileno que se logra merced a la acción catalítica de sales de mercurio:



2° El ácido crómico con solución concentrada es capaz de oxidar el etileno convirtiéndolo en etanal:

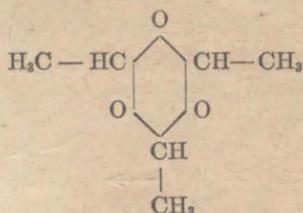


3° El procedimiento comúnmente usado en los laboratorios consiste en oxidar el etanol por la mezcla crómica. La preparación es en realidad difícil: el aldehido formado puede oxidarse transformándose en etanoico, o polimerizarse o reaccionar con el alcohol restante dando un acetal; es además una substancia muy

volátil y muy inflamable. La operación se realiza como se indicó en la página 226.

Propiedades. — Líquido volátil ($P \varepsilon = 21^\circ$), olor fuerte característico más bien agradable. Muy soluble en agua, alcohol y éter.

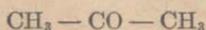
Por hidrogenación da etanol, y por oxidación ácido acético. Espontáneamente, durante su conservación, o por acción del ácido sulfúrico, cloruro de cinc, etc., el etanal se polimeriza a la temperatura ordinaria transformándose en *paraldehido*: $(C_2H_4O)_n$, líquido incoloro, de igual olor que el aldehído pero más atenuado.



Posee acción hipnótica. Se depolimeriza por destilación con ácido sulfúrico.

Los mismos agentes, actuando a temperaturas inferiores a 0° , conducen a la formación de otro polímero, el *metaldehído*, sólido, blanco, sublimable, que comprimido en tabletas constituye el llamado *alcohol sólido* o *meta*, combustible bastante tóxico.

PROPANONA



Sinonimia: **Acetona común - Dimetilcetona.**

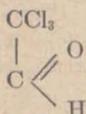
En el laboratorio se prepara destilando acetato de calcio, como se indicó (pág. 230).

El mismo método se emplea industrialmente y también por fermentación especial del almidón, con ciertos bacterios (cultivos de Fernbach).

Es un líquido móvil, incoloro, de un olor característico. Miscible al agua, al alcohol, al éter, en todas proporciones. Disuelve un gran número de substancias.

Utilizado en gran cantidad en la industria como disolvente del celuloide, de barnices, de acetileno, etc.

TRICLOROETANAL



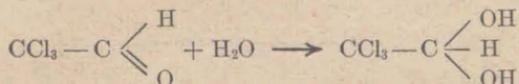
Sinonimia: Cloral - Tricloroacetaldehido.

Preparación. — Por acción del cloro sobre el etanol. Se hace pasar una corriente de cloro seco a través de alcohol de 96° primero en frío, luego a 60°-70°, hasta que cese el desprendimiento de ácido clorhídrico. El proceso se cumple en varias fases:

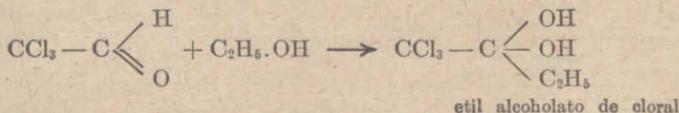


Propiedades. — Líquido incoloro, de olor especial picante. Por larga conservación se polimeriza convirtiéndose en un sólido blanco: *paracloral* o *metacloral*, el cual por destilación se convierte nuevamente en cloral ordinario.

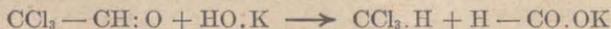
Con el agua forma un dialcohol especial, el hidrato de cloral, estable:



De manera semejante se une con los alcoholes monoatómicos dando alcoholato de cloral:

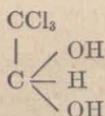


El cloral, así como también el hidrato y otros derivados, por la acción de los álcalis se convierten en cloroformo y formiato:



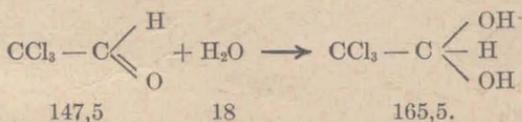
Usos. — Obtención del hidrato y otros derivados.

HIDRATO DE TRICLOROETANAL



Sinonimia: **Hidrato de cloral - Tricloroetilidenglicol.**

Preparación. — Se ponen en contacto las cantidades teóricas de cloral y de agua que se deducen de la ecuación. Hay gran desarrollo de calor, y por enfriamiento se separa el hidrato de cloral en una masa cristalina.



Propiedades. — Cristales incoloros. Olor penetrante, característico. Sabor amargo y cáustico. Soluble en agua, alcohol, éter, etc.

Su estabilidad química, a pesar de poseer dos oxhidrilos unidos a un mismo átomo de carbono, se debe a la presencia del elemento cloro fuertemente electro-negativo.

Usos. — El hidrato de cloral, como muchos de sus derivados, se emplean por sus propiedades hipnóticas.

NOTAS

CAPITULO XII

HIDRATOS DE CARBONO

(GLUCIDOS)

Definición. — **Constitución y clasificación.** — Osas y osidos (*mono y polisacáridos*). — **Propiedades físicas y químicas.** — **Origen de las osas.** — **Glucosa.** — **Sacarosa.** — **Almidón.** — **Celulosa.** — **Gomas.** — **Heterósidos o glucósidos.** — **Metabolismo de los glúcidos.**

Con el nombre de *hidratos de carbono*, o *azúcares*, se designaba una serie de cuerpos de fórmula $C_6H_{12}O_6$ y $C_{12}H_{22}O_{11}$ que presentaban como carácter común el de poseer un sabor más o menos dulce, (azucarado, por lo cual se les llamaba azúcares). El nombre de hidratos de carbono provenía de que en estas sustancias el hidrógeno y el oxígeno se hallan unidos en la misma proporción que en el agua; la fórmula bruta de estos compuestos viene a corresponder a una hipotética combinación del carbono con moléculas de agua: $C_n(H_2O)_x$.

Los azúcares de fórmula $C_6H_{12}O_6$ se agrupaban bajo la denominación de *glucosas*, los de fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$, constituían los azúcares propiamente dichos.

El nombre de hidratos de carbono, sin embargo, no corresponde a la realidad, y cada vez se halla más en desuso: ciertas sustancias químicas tienen una fórmula bruta que corresponde a la de los hidratos de carbono, y sin embargo, por sus propiedades generales se apartan notablemente de los cuerpos que al principio se agruparon por

su fórmula bajo ese nombre: por ej. el ácido láctico $C_3H_6O_3$. Otros, en cambio, a pesar de que en su composición el hidrógeno y el oxígeno no se hallan en la relación de 2 a 1 como en el agua, por sus propiedades deben considerarse con los comprendidos primeramente bajo esta denominación; tal ocurre, por ejemplo, con la ramnosa $C_6H_{12}O_5$.

Vemos, pues, que la fórmula bruta no nos da un criterio exacto para agrupar a estas substancias: el sabor tampoco es un criterio suficiente: en el grupo de los hidratos de carbono deben comprenderse substancias insípidas: almidón, celulosa, etc., y excluirse otras de sabor pronunciadamente dulce: sacarina, dulcina, etc.

La definición moderna de los antiguos hidratos de carbono, hace abstracción de su composición centesimal y de su sabor, y tiene en cuenta su composición y ciertas funciones características: se les define diciendo que son: *aldehidas o cetonas de polialcoholes de cadena carbonada acíclica*.

Los hidratos de carbono se clasificaban antiguamente en tres grupos: *glucosas o monosacáridos*, que respondían a la fórmula general $C_6H_{12}O_6$; *sacarosas o disacáridos*, de fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$, cuerpos que resultan de la condensación de dos moléculas de glucosas con pérdida de una de agua, y *celulosas o polisacáridos*, de fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$, y que resultan de la unión de n moléculas de glucosas con pérdida de n moléculas de agua.

Nomenclatura. — Las convenciones internacionales reunidas con el objeto de unificar las nomenclaturas de química orgánica, adoptaron el nombre de *glúcido* para designar el grupo de substancias comprendidas anteriormente bajo la denominación de azúcares o hidratos de carbono.

Clasificación. — Los glúcidos se dividían primitivamente en *mono* y *polisacáridos*; los primeros tienen por fórmula $C_6H_{12}O_6$ y son incapaces de dar por desdoblamiento, con fijación de agua, otros glúcidos más simples.

Los polisacáridos resultan de la unión, en una sola molécula, de dos o más monosacáridos, iguales o distintas; esta unión se hace

con pérdida de agua. De estos polisacáridos es posible regenerar, por hidrólisis, con fijación de agua, los monosacáridos constituyentes; se dice que los polisacáridos son *hidrolizados* desdoblándose en monosacáridos.

Según se hallen oenstituídos por dos, tres, cuatro o más moléculas de monosacáridos, (con pérdida de una, dos, tres, etc., respectivamente, moléculas de agua), los polisacáridos se designaban con el nombre de *bi-tri-tetra* y *polisacáridos* propiamente dichos; los primeros son solubles en agua, y poseen un sabor dulce; los polisacáridos son insolubles en agua e insípidos.

La nomenclatura moderna ha cambiado estos nombres (Convención reunida en Varsovia en 1927).

Los glúcidos se dividen en dos grupos: *osas* y *osidos*. —

Las osas corresponden a los monosacáridos o glucosas: son *glúcidos reductores no hidrolizables*. (Ver más adelante).

Los osidos comprenden los polisacáridos: son *glúcidos que dan por hidrólisis completa una o varias osas*.

Ahora bien: en la hidrólisis de los osidos, pueden formarse únicamente moléculas de osas, o formarse al mismo tiempo otras substancias que no son glúcidos.

De ahí que el grupo de los osidos se divide en **holosidos**: *osidos que dan por hidrólisis únicamente osas*, y **heterosidos**: *osidos que dan una o varias osas, acompañadas de otras substancias*. Corresponden estos últimos al antiguo grupo de los *glucósidos*.

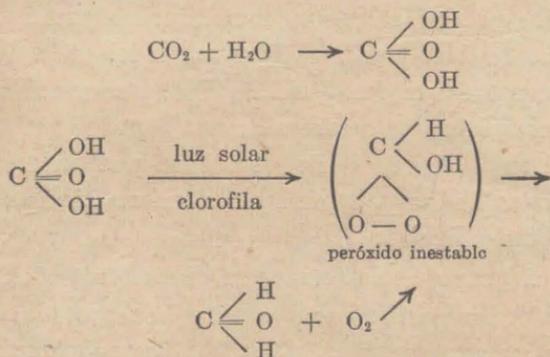
Constitución. — Las propiedades generales de los glúcidos se explican muy bien después de los trabajos fundamentales de Rischer, Armstrong, Hudson, Kiliáni, Tollens, etc., quienes demostraron que son cuerpos que poseen varias funciones alcohol y una función aldehídica o cetónica. La cadena carbonada es recta. *(ver 251)*

ORIGEN DE LOS GLUCIDOS

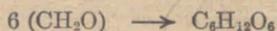
Las osas se originan en las partes verdes de las plantas a expensas del anhídrido carbónico del aire y del agua, absorbido del suelo o del ambiente. La síntesis de glúcidos es provocada por la

acción del pigmento vegetal conocido con el nombre de clorófila; y el proceso recibe el nombre de *síntesis clorofiliana* o *función clorofílica*. En el capítulo referente al anhídrido carbónico (tomo I), nos hemos referido a la importancia de este proceso.

El anhídrido carbónico y el agua se unen formando ácido carbónico. Bajo la influencia de la luz solar, la clorófila transforma el ácido carbónico, pasando por intermedio de un peróxido, en un compuesto que muy probablemente es el aldehído fórmico (Bayer). Al mismo tiempo se pone en libertad un volumen de oxígeno igual al contenido en el anhídrido carbónico combinado, de modo que esquemáticamente podría decirse que el carbono se ha combinado al agua, por influencia de la luz solar actuando por intermedio de la clorófila.



El aldehído fórmico (CH₂O), inmediatamente de formado se polimeriza formando las hexosas.



las cuales se transforman a su vez en sustancia de reserva (almidón) o de sostén (celulosa).

OSAS

Son azúcares incapaces de originar otros más simples por hidrólisis. Corresponden a los cuerpos designados anteriormente con el nombre de monosacáridos o glucosas.

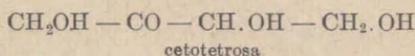
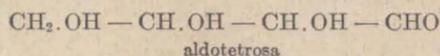
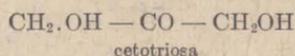
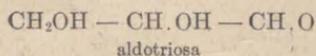
Presentan como caracteres comunes, las siguientes propiedades: Las osas son cuerpos sólidos, incoloros, inodoros, de sabor más o menos dulce, químicamente neutros, solubles en agua, poco en alcohol, insolubles en éter, y otros disolventes orgánicos. Por calentamiento se descomponen, a veces sin fundir, y no destilan ni aún en el vacío.

Todas las osas son *activas a la luz polarizada*, desviando el plano de polarización a la derecha o a la izquierda; *reducen el licor de Fehling, forman osazonas* y pueden sufrir la *fermentación alcohólica*. (Ver más adelante).

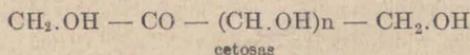
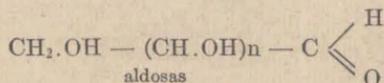
Nomenclatura.— Las osas se denominan según el número de átomos de carbono que constituyen su cadena: triosas tetrosas, pentosas, hexosas, etc.

En general se designan anteponiendo a la partícula *osa* un prefijo que indica el número de átomos de carbono que forman la cadena.

Las osas se dividen en dos grandes grupos, según encierren en su molécula, además de la función alcohol, un grupo *aldehídico* o *cetónico*, en *aldosas* y *cetosas*, *respectivamente*. La partícula *aldo* o *ceto* se antepone al nombre que indica el número de átomos de carbono de la osa. Existen, pues, aldotriosas, cetotriosas, etc.



La fórmula general de las osas es, pues:



En todas las cetosas, el grupo cetónico se halla unido a uno de los carbonos terminales que lleva una función alcohólica primaria, y por lo tanto todas tienen el grupo funcional $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} -$.

Las aldohexosas y las cetohexosas constituyen el grupo más importante de las osas y es el único que estudiaremos.

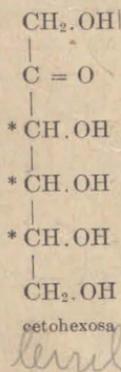
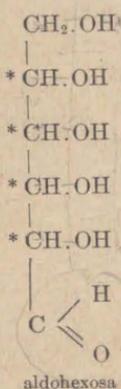
HEXOSAS

Las hexosas de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, llamadas antiguamente glucosas, constituyen un grupo de gran interés desde el punto de vista fisiológico e industrial.

Sus propiedades generales son análogas a las de las otras osas.

Constitución. — Las hexosas derivan del hidrocarburo fundamental hexano normal: poseen cinco funciones alcohólicas y una función ácida o cetónica.

En el caso de las aldohexosas, existen cinco funciones alcohólicas: una primaria y cuatro secundarias; en las cetohexosas, hay dos funciones alcohólicas primarias y tres secundarias. *cetohexosas*

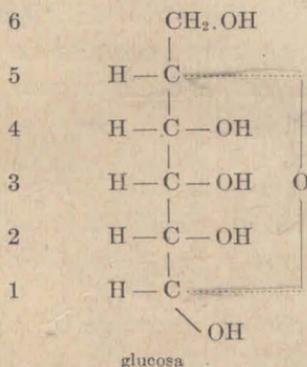


FORMULAS CICLICAS

Se ha comprobado, desde hace ya mucho tiempo, que las hexosas con función aldehído (aldohexosas) como por ejemplo la glucosa, no se comportan exactamente como los aldehídos típicos; así, no dan combinaciones estables

con el bisulfito de sodio, y no colorean el Reactivo de Schiff. Además, los derivados pentasustituídos de la glucosa, en los cuales se han bloqueado las cinco funciones alcohólicas transformándolas en ésteres acéticos, pierden su poder reductor lo que no debería suceder de estar libre la función aldehído.

Para interpretar estos hechos se han atribuido a las osas fórmulas cíclicas.

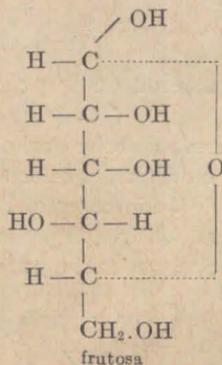


La función del carbono 1 es pseudo aldehídica. Forma un OH alcohólico, capaz de ser esterificable por el ácido acético, pero, también capaz de comportarse como una función aldehído, en ciertos casos.

Evidentemente esta transformación no es posible si previamente se bloquean los cinco exhidrilos alcohólicos (derivando pentaacetilado) lo que explica la desaparición del poder reductor en estos cuerpos.

Esta fórmula también explica el poder reductor de la levulosa, que no debería tenerlo por ser una cetona (no reductoras).

La fórmula cíclica de ésta sería la siguiente:



Acción de las osas sobre la luz polarizada. — Como puede observarse en la fórmula de las hexosas (pág. 250), los carbonos señalados con asteriscos son *asimétricos*, pues cambian sus cuatro valencias con átomos y agrupaciones atómicas distintas, lo que hace ver el gran número de osas que pueden existir teniendo la misma fórmula, puesto que cada átomo de carbono asimétrico da origen a dos isómeros.

Para conocer las propiedades generales de las monosacáridas u osas, estudiaremos como tipo las de la *glucosa* — empleando una solución de ésta al 2 % en agua.

Propiedades reductoras. — Las osas tienen acción reductora, propia de la función aldehído o cetónica, *en este caso especial en que la función cetona se encuentra vecina a una función alcohólica.*

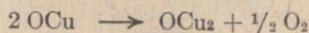
Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca una solución de nitrato de plata, y se agrega amoníaco hasta que se disuelva el pp. blanco que al principio se forma. Se le añade una pequeña cantidad de glucosa y se calienta en bañomaría durante unos 15 m. El tubo de ensayo se cubre de una capa de plata metálica, adquiriendo el brillo y el aspecto de un espejo metálico.

Teoría. — Por ser un aldehído, la glucosa reduce el nitrato de plata amoniacal.

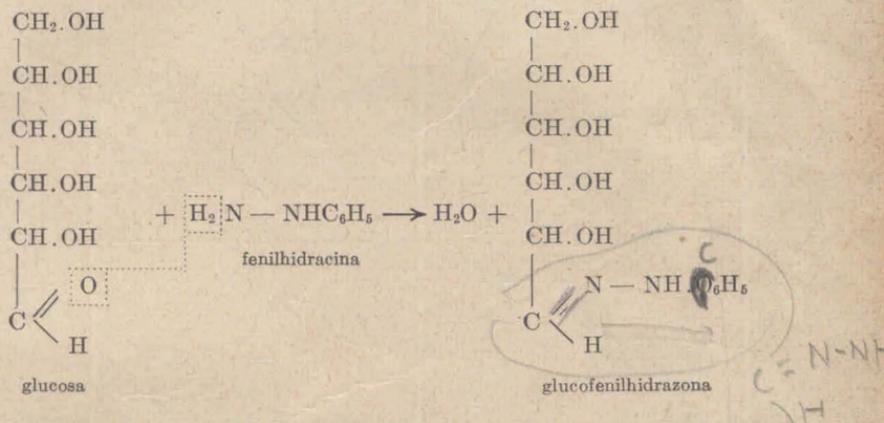
Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca Licor de Fehling. Se agrega una solución de glucosa y se hace hervir. Se notará que el líquido se enturbia, cambia de color y se forma un abundante pp. de color rojo ladrillo.

Teoría. — Es una confirmación de la práctica anterior.

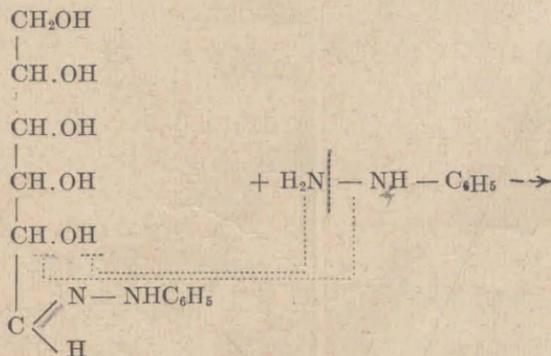
El licor de Fehling tiene un hermoso color azul oscuro: cuando se le calienta con una hexosa (u otro cuerpo reductor), el color azul desaparece, y se produce un precipitado amarillo rojizo de óxido cuproso. En medio alcalino, la hexosa, dotada de propiedades reductoras debido a la presencia de la función aldehídica ha sido *oxidada* por el óxido cúprico, que es el agente oxidante de licor de Fehling, al mismo tiempo que se *reduce* a óxido cuproso:

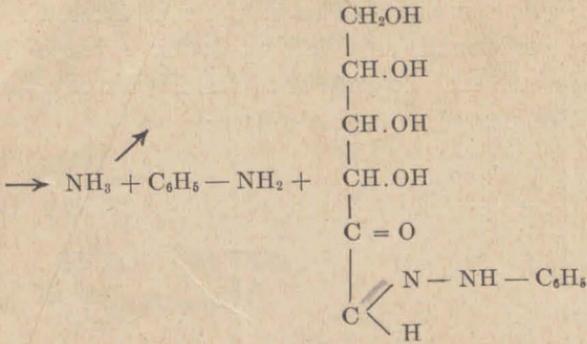


Formación de osazonas.—Por su función aldehídica o cetónica, las hexonas reaccionan, en frío, con la hidrazina o derivados de ésta, (el más empleado de éstos es la fenilhidrazina), formando una *hidrazona*. Sea por ejemplo una aldosa:

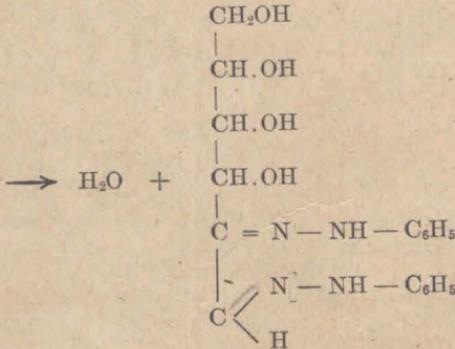
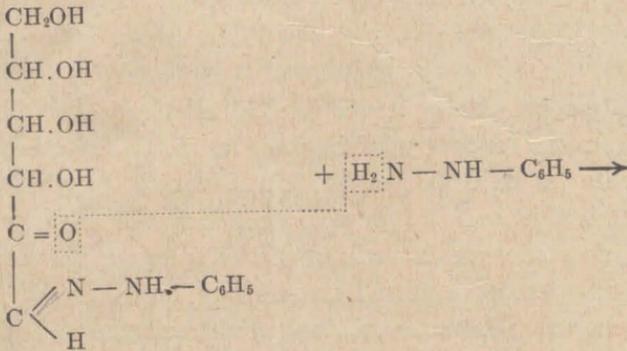


Estas hidrazonas son generalmente solubles en agua. Calentando la aldosa con exceso de fenilhidrazina, la hidrazona que se forma primeramente, es oxidada por la fenilhidrazina, y pierde los dos átomos de hidrógeno de la función alcohólica vecina de la función hidrazona, de modo que la función alcohol secundario pasa a cetona. Al mismo tiempo se forma amoníaco y fenilamina, por acción del hidrógeno sobre la molécula de fenilhidrazina.





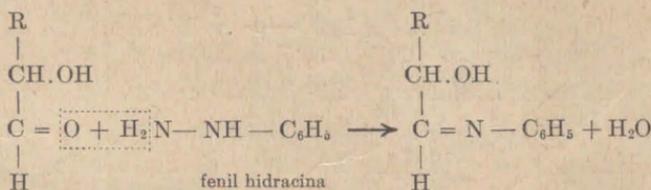
Sobre esta cetona actúa otra molécula de fenilhidrazina formándose una nueva función hidrazona:



Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca una solución de clorhidrato de fenilhidrazina, (0.50 g. en 10 cm³ de agua), se agrega una cantidad igual de acetato de sodio, se disuelve en agua, y luego se agrega glucosa (0,20 g.). Se calienta en bañomaría 30 minutos, se deja enfriar, se observa la formación de cristales amarillos que pueden examinarse al microscopio. Se verán agujas finas reunidas en forma de haces constituídas por fenilglucosazona.

Teoría. — La osazona se forma en tres tiempos:

1° La fenilhidracina da una hidrazona por substitución del oxígeno aldehídico por el radical C₆H₅—NH—N = (véase aldehidos).



2° Se produce una oxidación del alcohol secundario del carbono 2.

3° Sobre la cetona formada se fija otra molécula de fenilhidracina (ver más arriba).

GLUCOSA



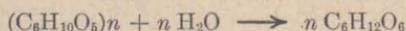
Sinonimia: **Dextrosa - Azúcar de uvas.**

Es la más importante de las hexosas desde el punto de vista industrial. Se encuentra en un gran número de plantas, en cantidad considerable en el jugo de uvas y en otros frutos, en los cuales se halla acompañado de otra osa: la levulosa o d-fructosa. La glucosa es una aldohexosa, la levulosa es una cetohehexosa. La glucosa se halla también en la orina de los diabéticos.

Puede obtenerse partiendo de un gran número de osidos (ver levulosa). Industrialmente se prepara partiendo de un polisacárido: el almidón. (Véase éste).

El almidón, insoluble, es transformado por la acción de enzimas especiales, en compuestos más simples, solubles. Estas enzimas existen en los granos vegetales que contienen almidón: la planta utiliza

el almidón como alimento, para lo cual previamente debe solubilizarlo. Lo mismo ocurre con los animales que aprovechan para su alimentación los granos y tubérculos de vegetales ricos en almidón, el cual es también atacado por enzimas que se encuentran en el tubo digestivo. Este proceso de solubilización del almidón recibe el nombre de *sacarificación*, y mediante ésta, el almidón es transformado totalmente en glucosa. La sacarificación puede representarse por la ecuación siguiente, puesto que la composición del azúcar sólo se diferencia de la del almidón en los elementos de una molécula de agua:



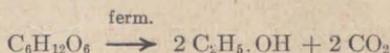
La hidrólisis del almidón puede efectuarse también por la acción de los ácidos minerales, que actúan como catalizadores hidratantes.

Industrialmente se prepara la glucosa hidrolizando el almidón por ácidos minerales fuertes: el almidón se calienta en autoclaves a dos o tres atmósferas de presión con ácido sulfúrico al 2 %, durante unas horas.

Propiedades. — Pura es un polvo blanco, de sabor dulce poco pronunciado, soluble en agua y poco en alcohol. Su solución acuosa desvía la luz polarizada a la derecha, siendo su poder rotatorio específico $[\alpha] = + 53,39$.

En el comercio existe la llamada glucosa industrial, obtenida por sacarificación del almidón. Se presenta bajo la forma de una masa blanca, viscosa, muy densa.

La glucosa fermenta fácilmente, formando como productos principales alcohol etílico y anhídrido carbónico:



Usos. — La glucosa pura se emplea en medicina para preparar sueros glucosados. La industrial se emplea como aglutinante, para fabricar alcohol por fermentación, por los confiteros para fabricar dulces, licores, etc.

LEVULOSA



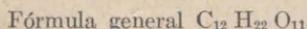
Sinonimia: *d*-fructosa - Azúcar de frutas.

Su nombre de levulosa proviene de que desvía la luz polarizada a la izquierda (levógira). Acompaña a la glucosa en la mayor parte de los frutos, y es la hexosa más repartida en la naturaleza.

En la hidrólisis del azúcar de caña (inversión), se obtiene una mezcla equimolecular de glucosa y de *d*-fructosa. Por inversión de la inulina, heterósido que se encuentra en los tubérculos de tупinambur, se produce exclusivamente levulosa.

Es muy soluble en agua, poco en alcohol. Su grado de desviación polarimétrica es α_D ; = $-91,4$ a 20° , que, como vemos, es mayor, en valor absoluto, que la de la glucosa. Sufre la fermentación alcobólica y reduce el licor de Fehling.

OSIDOS O POLIOSAS DISACARIDOS



Los disacáridos resultan de la unión de dos moléculas de osas con pérdida de una de agua. Se les designa de acuerdo al número de átomos de carbono que contienen las osas que la forman: pentabiosa, hexabiosa, etc.

Por fijación de una molécula de agua sobre el disacárido, éste se desdobra, (se hidroliza), en las dos moléculas de osas que lo forman. Las osas que consituyen el osido pueden ser idénticas o diferentes.

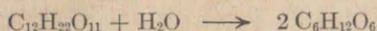
La manera de unirse de las dos moléculas de osas no es siempre la misma. Algunos disacáridos no tienen poder reductor, y como éste se debe a la presencia de la función aldehida o cetónica, la falta de esa propiedad prueba que en esos cuerpos, estas funciones de las dos osas intervienen en la ligadura de las dos moléculas: se dice de los disacáridos que no presentan poder reductor, *que no tienen función aldehídica ni cetónica libre*.

En otros disacáridos el poder reductor de las osas se conserva: se deduce que una función aldehídica o cetónica persiste en la molécula del diosido.

Como hemos dicho, la condensación se hace con pérdida de una molécula de agua; si ésta se forma a expensas del hidroxilo alcobólico o cetónico de una sola de las dos moléculas de hexosa, una

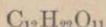
de las dos funciones carbonilo $C = O$ se conserva, y el disacárido que resulta tiene propiedades reductoras. Al contrario, si son las dos funciones aldehído o cetona las que intervienen para formar la molécula de agua, ambas funciones desaparecen, y con ellas el poder reductor: es lo que ocurre en el caso de la sacarosa o azúcar de caña, que se halla formada por una molécula de glucosa y otra de d-fructosa o levulosa.

Cuando se los calienta con ácidos diluídos, los disacáridos experimentan el desdoblamiento hidrolítico: por fijación de una molécula de agua, se transforman en dos moléculas de hexosas:



Los ácidos actúan catalíticamente por su ión H^+ , y la velocidad de la hidrólisis es proporcional a la mayor o menor ionización del ácido.

SACAROSA



Sinonimia: **Azúcar de caña o de remolacha - Azúcar común.**

Se encuentra en numerosos vegetales, pero los únicos que se prestan para la extracción industrial en condiciones económicas convenientes, son la caña de azúcar, (*saccharum officinale*), y la remolacha, (*beta vulgaris*).

La sacarosa forma cristales monoclinicos, muy solubles en agua, la que disuelve dos veces su peso a la temperatura de 20° . Su solución es dextrógira: $[\alpha] = +66.5^\circ$ a 20° .

Calentada con los ácidos diluídos, que actúan catalíticamente fijando una molécula de agua, se desdobra en una molécula de glucosa y otra de levulosa. Observando la solución al polarímetro, antes y después de la hidrólisis, se nota que la luz polarizada, primitivamente desviada hacia la derecha, lo es después hacia la izquierda, lo que se explica porque el poder rotatorio de la levulosa es mayor en valor absoluto y de sentido contrario al de la glucosa, y ambos compuestos se forman en cantidades equimoleculares. Por esta propiedad de cambiar el sentido de la desviación, la hidrólisis de la sacarosa recibe el nombre de *inversión*.

Ciertas enzimas provocan también la inversión de la sacarosa: entre ellas recordamos la *invertinā*, secretada por la levadura de cerveza.

El azúcar de caña carece de poder reductor. Calentado a 160° funde, y por enfriamiento se transforma en una masa vítrea. Calentada hasta a 200°, la sacarosa se transforma en caramelo.

Obtención de la sacarosa. — A partir de la caña de azúcar.

La caña de azúcar, (*Saccarum officinalis*), es la planta más rica en sacarosa: su jugo contiene de un 18 a un 20 %. En la industria no se consigue extraer toda la cantidad contenida en el jugo.

Las operaciones a que se somete la caña para obtener la sacarosa son las siguientes:

Trapichado: Tiene por objeto separar el jugo contenido en la caña. El aparato usado recibe el nombre de *trapiche*; está formado por cilindros, huecos y calentados con vapor, entre los cuales cae la caña, llevada por un conductor continuo. De este modo, la caña es exprimida, pasando sucesivamente por dos trapiches: la distancia entre los cilindros va disminuyendo. Se obtiene así una parte leñosa, que recibe el nombre de *bagazo*, y una parte acuosa, que lleva el azúcar en solución, llamada *guarapo*.

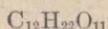
Sulfitado: Tiene por objeto detener la fermentación que pueda sufrir el guarapo; se le hace caer bajo forma de lluvia, haciendo llegar al mismo tiempo por la parte inferior una corriente de anhídrido sulfuroso, que destruye los fermentos.

Defecación: En el guarapo, además de la sacarosa existen numerosos compuestos en solución: albúmina, sales diversas, etc. La defecación tiene por objeto eliminar esas sustancias, que dificultan la cristalización de la sacarosa.

El guarapo se trata con un 5 % de cal viva: se forma un precipitado de las sales cálcicas de los distintos ácidos presentes, libres o salificados: sulfatos, malatos, pectatos, etc., arrastrando consigo las sustancias albuminoideas, materias gomosas, etc., que se reúnen en la superficie del jarabe o guarapo formando una espuma que se

separa mediante espumaderas. Se recoge el líquido inferior y se somete a la acción del anhídrido carbónico: se produce, con el hidróxido de calcio que hay en solución, carbonato de calcio insoluble. Se separa de este precipitado y el guarapo se somete a la filtración sobre carbón animal que lo decolora. El líquido filtrado se concentra en aparatos de vacío, llevando el líquido a una densidad determinada, y se deja luego cristalizar en grandes recipientes especiales, agitando para obtener cristales pequeños. Por último, los cristales obtenidos se separan en turbinas, aprovechando la fuerza centrífuga. La parte líquida, separada de la sacarosa, recibe el nombre de *melaza*, y puede dar por mayor concentración un azúcar de calidad inferior. La melaza últimamente obtenida, no cristaliza por la presencia de ciertas sales; se aprovecha para producir alcohol por fermentación.

LACTOSA



Sinonimia: **Azúcar de leche.**

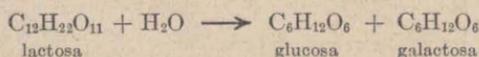
Existe en la leche de los diferentes mamíferos.

Se obtiene de la leche, dejando reposar ésta para separar la materia grasa, que constituye la crema, y provocando luego la coagulación de la caseína mediante cuajo o ácidos minerales.

La parte líquida que se separa, constituye el *suero*. Se concentra éste por el calor, se decolora con negro animal, se filtra y se deja enfriar: la lactosa cristaliza. Se purifica por repetidas cristalizaciones.

Es un cuerpo blanco, formado por cristales microscópicos, de sabor dulce pero menos que el de la sacarosa. Soluble en agua, más en caliente, insoluble en alcohol y en éter.

Su solución acuosa desvía la luz polarizada hacia la derecha. Por hidrólisis da dos moléculas de hexosas, distintas entre sí y de las que produce la sacarosa: se forma *glucosa* y *galactosa*.



Usos. — Se emplea en medicina como laxante y diurético.

POLISACARIDOS

Los polisacáridos propiamente dichos carecen de sabor dulce, y no cristalizan: en ellos las funciones aldehídicas y cetónicas de las osas que los forman intervienen en la condensación, y carecen por lo tanto de poder reductor. Derivan de la condensación de n moléculas de osas con pérdida de n moléculas de agua. Por fijación de agua se transforman, con mayor o menor dificultad, en osas.

Los polisacáridos derivan de las pentosas o de las hexosas, (algunos de ambas a la vez). Las fórmulas generales, son pues, $(C_5H_8O_4)_n$ y $(C_6H_{10}O_5)_n$. El valor de n es desconocido, aunque en general se admite que es elevado y que la magnitud molecular es grande.

Los polisacáridos se designan agregando la terminación *ana* al nombre de las osas de que derivan. Cuando provienen de la condensación de las pentosas, (por ejemplo la goma arábica), reciben el nombre de *pentosanas*, y cuando provienen de la condensación de las hexosas (ej. almidón), el de *hexosanas*.

HEXOSANAS

Almidón — $(C_6H_{10}O_5)_n$

Se encuentra en los vegetales en cantidades más o menos importantes, abundando sobre todo en los órganos de reserva: semillas, tubérculos, granos, etc. Cuando proviene de los tubérculos, se le designa con el nombre de fécula.

Se produce en las partes verdes de las hojas que contienen clorófila; el almidón se origina a expensas de las hexosas que se forman a partir del anhídrido carbónico y del agua, bajo la influencia de la energía solar, y por la actividad clorofiliana.

Obtención a partir de la harina.— Existen dos métodos: el procedimiento químico, o por fermentación, y el procedimiento mecánico, o por amasado.

En el primero, hoy en desuso, se aprovecha la destrucción del gluten, (materias nitrogenadas que se encuentran en la harina), mediante la fermentación de los azúcares que se hallan presentes.

La harina se suspende en 4-5 veces su peso de agua, agregando *agua agria*, que proviene de una operación anterior. Los azúcares que existen en la harina se disuelven en agua, y fermentan, transformándose en alcohol, ácidos, (láctico, butírico, acético, etc.), y el gluten se descompone dando los productos generales de toda destrucción pútrida. El almidón no es atacado.

Se deposita en el fondo del recipiente, y se recoge y lava sobre tamices. Se seca al aire y luego en estufas.

El inconveniente de este método reside en la producción de olores fétidos y malsanos, y en la pérdida del gluten, sustancia nitrogenada de valor comercial. Es por eso que hoy sólo se utiliza el método mecánico.

La harina se empasta con la mitad de su peso de agua, y colocando la masa obtenida envuelta en un paño, sobre un tamiz de mallas finas, se somete a la acción de un chorro de agua, amasando la masa al mismo tiempo: el almidón es arrastrado y pasa el tamiz, recogiéndose en la parte inferior, mientras que el gluten queda retenido dentro del paño. El almidón se separa del agua por decantación.

PROPIEDADES. — El almidón es polvo blanco, insípido, insoluble en agua, en alcohol y en éter. Al microscopio aparece constituido por gránulos de forma variable, según la planta de la cual proviene. Estos gránulos están formados por capas superpuestas de distinta refringencia, reunidas alrededor de un punto llamado *hileo*.

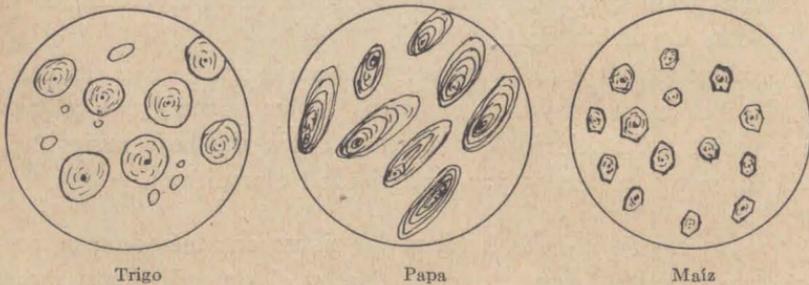


FIG. 72. — Almidones.

Destléida en agua, la fécula da un líquido turbio; calentado éste a 100°, se aclara, pero no tarda en volverse viscoso a causa de la

hinchazón de los granos: este líquido constituye lo que se llama *engrudo de almidón*.

La estructura química de la fécula de papa, que es probablemente la de todas las féculas, ha sido estudiada por Maquenne y por Maquenne y Roux. La fécula se halla formada por dos sustancias: 80 % de *amilocelulosa*, o *amilosa*, y por 15-20 % de *amilopectina*.

La amilosa es soluble completamente en agua caliente y en soluciones alcalinas, mientras que la amilopectina es un cuerpo mucilaginoso, que en contacto del agua caliente se hincha sin disolverse. El engrudo de almidón está formado por una solución perfecta de amilosa espesada por la amilopectina. La amilosa y la amilopectina han sido separadas una de otra por la Sra. Gatin-Gruzenwska. Esta autora ha demostrado que la amilopectina forma la cubierta del grano de fécula. Haciendo actuar sobre la fécula de patatas crudas cierta cantidad de solución alcalina en presencia de mucha agua, la envoltura del grano se hincha, después se rompe: la sustancia interior se solubiliza y sale al exterior. Neutralizando el álcali, la envoltura se retrae, lo que contribuye a la separación de ambas sustancias. Las envolturas vacías, formadas por la amilopectina, se precipitan, y el líquido que sobrenada, contiene la amilosa disuelta.

La amilosa da con las soluciones de iodo, un color azul franco, mientras que las envolturas toman una coloración azul violácea. Cada envoltura del grano de fécula está formada por una serie de sacos metidos unos dentro de otros, de amilopectina, insolubles en agua fría, que se hinchan en agua caliente. En el interior se halla la amilosa.

La amilosa obtenida por el procedimiento indicado, después de la desecación, se presenta como un polvo blanco, fino, soluble en parte en agua fría y totalmente en el agua a 100-120°, dando soluciones opalescentes.

Por la *amilasa*, fermento cuya presencia es constante en la mayor parte de los órganos vegetales, la fécula se fluidifica fácilmente y puede pasar del lugar donde se ha formado a otro sitio de la planta: y también se convierte en azúcar soluble necesario para la germinación de nuevos brotes.

La amilasa transforma primero la fécula en *amilodextrina*, y por hidrataciones sucesivas, pasando por una serie de compuestos intermedarios (cuerpos de peso molecular de menos en menos elevado y solubles en agua), en *maltosa*. Esta sufre la acción de una nueva enzima, la *maltasa*, que la convierte en glucosa.

Mientras que la acción de la amilasa conduce en último término a la maltosa, la acción de los ácidos diluídos a 100° nunda da maltosa, sino sucesivamente fécula soluble, *eritrodextrina* (que se colorea en rojo por el iodo), *acrodextrina*, (que no se colorea por el iodo) y finalmente glucosa.

El almidón tiene la interesante propiedad de colorearse en azul intenso por la acción del iodo: esta coloración desaparece por calentamiento y reaparece por enfriamiento.

CELULOSA

La celulosa forma las paredes celulares y de las fibras de todos los tejidos vegetales, y es el hidrato de carbono más abundante. Sería más exacto hablar de celulosas, porque existen varias clases.

Es insoluble en agua y en los disolventes orgánicos, en los ácidos y en las bases. Es soluble en la solución amoniacaal de óxido cúprico, (reactivo de Schweizer), de la cual la precipitan los ácidos y las bases. Es también soluble en sulfuro de carbono en presencia de álcalis (viscosa).

Las fibras de cáñamo, de lino, de algodón, el papel, etc., están constituídos por celulosa casi pura. Esta puede ser hidrolizada, tratándola primero con ácido sulfúrico concentrado, y haciéndola hervir luego con ácido sulfúrico diluído: en esas condiciones la celulosa del papel, del algodón, etc., da exclusivamente d-glucosa.

Cuando se sumerge por breves instantes celulosa, (por ejemplo papel de filtro, que cuando es de buena calidad se halla constituído por celulosa pura), en ácido sulfúrico concentrado, y luego se lava rápidamente con agua, para quitarle el exceso de ácido, se observa que el papel se ha hecho impermeable y mucho más tenaz: de este modo se obtiene el *papel pergamino*.

La celulosa y el almidón derivan de la condensación de la misma materia inicial, la glucosa. Pero, mientras que el almidón por hidrólisis produce maltosa, la celulosa, en ciertas condiciones, da un isómero de ésta, la *celobiosa*.

La *celosa* no ha sido encontrada en los vegetales.

El *Bacterium Xylinum* tiene la propiedad de transformar la dextrina en celulosa.

La celulosa es un polialcohol: si se la trata por el anhídrido acético y el ácido sulfúrico concentrado, se obtiene un derivado octoacetilado de una biosa llamada *celobiosa*, por hidrólisis de ésta mediante ácidos se obtiene glucosa. Se ha encontrado una enzima, la *celasa*, que hidroliza la *celobiosa*.

Con otros ácidos se obtienen distintos ésteres: de éstos, los más importantes son los ésteres nítricos que se obtienen por la acción del ácido sulfúrico y nítrico sobre el algodón. Los cuerpos que se obtienen son verdaderos ésteres nítricos, cuya composición varía de acuerdo a la concentración de los ácidos, a la temperatura y al tiempo durante el cual actuaron. A pesar de tratarse de verdaderos nitratos de celulosa, se les designa con el nombre incorrecto de *nitro-celulosas*, como si se tratase de nitro-derivados. Se les conoce en general con el nombre de algodón pólvora.

Este algodón pólvora, disuelto en alcanfor fundido, da por enfriamiento el producto conocido con el nombre de *celuloide*.

Una mezcla de mono y dinitrato de celulosa, disuelto en una solución alcohólico-etérea, se emplea en medicina con el nombre de *colodión*. Por evaporación del disolvente, el colodión deja una fina película transparente que sirve para detener pequeñas hemorragias.

El colodión es también aprovechado para transformarlo en *seda artificial*: haciéndolo pasar a través de orificios muy estrechos, y provocando la evaporación rápida del disolvente con una corriente de aire: se obtienen filamentos brillantes, blancos, con el aspecto de la seda.

El trinitrato de celulosa constituye el algodón pólvora propiamente dicho, tiene el aspecto de algodón, aunque es más rudo al tacto: gracias a su fuerza explosiva al quemarse, es la base de un gran número de explosivos, de pólvoras sin humo, etc.

Seda artificial. — Una de las diferencias que presentan los tejidos de seda y de algodón es debida a la diferente estructura mecánica de las fibras que respectivamente los constituyen. Observadas al microscopio, las fibras de seda están constituídas por tubos largos, lisos y continuos; en cambio, las de algodón lo están por tubos cortos e irregulares. El problema de la fabricación de la seda artificial consiste en transformar la estructura mecánica de las fibras de algodón. Este puede hacerse por una serie de métodos, basados todos en el mismo principio. Consisten en disolver el algodón, (o sea su constituyente, la celulosa), con lo cual la estructura mecánica típica desaparece, y hacer pasar la solución a través de finos agujeros de modo de formarse chorritos sumamente delgados; evaporándose el disolvente, los hilos de celulosa que resultan se hilan. Los tejidos que con estos hilos se obtienen presentan el aspecto de la seda.

Gomas. — Son substancias complejas, próximas a los hidratos de carbono.

Unas son solubles en agua, comunicando a la solución una gran viscosidad, (tipo: la goma arábiga, secretada por varias especies de *Acacias*), otras se hinchan en contacto de ella formando un mucílago muy espeso, (tipo: la goma tragacanto, obtenida de diferente *As-tragalus*).

Sometidas a la acción del ácido sulfúrico diluído y caliente, se transforman en pentosas y hexosas, pero no integralmente. Se puede decir que se hallan formadas principalmente por *arabana* y *galactana*, es decir, holosidos que por hidrólisis dan arabinosa y galactosa. Contienen, además, la sal cálcica de un ácido particular: el ácido gúmico.

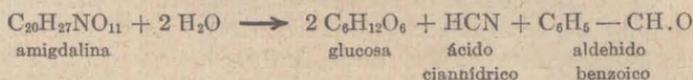
HETEROSIDOS O GLUCOSIDOS

Son cuerpos que abundan en el reino vegetal, y que tienen la propiedad de descomponerse, por la acción de los ácidos, de las bases o de ciertas enzimas o fermentos, en una o varias osas y en compuestos de otra naturaleza.

Por lo general son cuerpos bien cristalizados. La hidrólisis de los glucósidos es análoga a la saponificación de los ésteres, y la

fijación de los elementos del agua está catalizada por la acción de los iones H y OH.

Por lo general, junto al glucósido existe, en las células vegetales, un fermento capaz de hidrolizarlo. El más conocido de los glucósidos es la *amigdalina*, $C_{20}^{12}H_{27}NO_{11}$, que se encuentra en las almendras amargas, y que por la acción de los ácidos diluïdos o de un fermento contenido en las almendras, la *emulsina*, es desdoblada en glucosa, ácido cianhídrico y aldehida benzoica:



Aunque existiendo simultáneamente, en el vegetal el heterósido y el fermento, se hallan contenidos en células diferentes, y sólo se ponen en contacto durante la vida vegetativa, cuando las necesidades fisiológicas de la planta lo requieren, o después de muerta, ya sea naturalmente o por medios físicos: contusión, división, etc.

Metabolismo de los hidratos de carbono. — El metabolismo es el estudio de la transformación de los alimentos a través del organismo y las modificaciones que sufren para ser absorbidos, asimilados y luego descompuestos y expulsados.

Los alimentos tienen por objeto llenar las necesidades esenciales del individuo, a saber:

1° Suministrar la cantidad de energía mecánica necesaria para el trabajo muscular.

2° Suministrar la energía necesaria para mantener la temperatura normal del cuerpo.

3° Suministrar las materias necesarias para reparar el desgaste normal de las células y asegurar la composición fija de los órganos y humores del organismo.

4° Asegurar las materias necesarias para el crecimiento, y en la mujer, durante la época de la gestación, las que necesite para el desarrollo del feto, y luego para alimentar al hijo.

Los alimentos, para ser completos, deben estar constituidos por:

- a) Agua.
- b) Substancias minerales.
- c) Grasas.
- d) Hidratos de carbono.
- e) Prótidos.
- f) Vitaminas.

Estas últimas, si bien no constituyen un alimento, deben formar parte de ellos, por ser factores esenciales, dentro de ciertas cantidades.

Estudiaremos en este capítulo el metabolismo de los glúcidos o hidratos de carbono.

Son importantes porque suministran al organismo una parte grande de la energía calorífica que necesita y la mayoría de la energía mecánica.

Proviene en general del reino vegetal y comienzan su transformación en la boca, donde sufren la acción de la ptialina de la saliva, siendo atacados después por los fermentos amilolíticos del jugo pancreático e intestinal.

Los óxidos son desdoblados, previa hidratación, y transformados principalmente en glucosa, que es absorbida por la vena porta, que los conduce al hígado, donde son detenidos, deshidratados y transformados en un producto de reserva, el glucógeno. Del hígado pasan a la sangre, donde se mantiene una concentración en glucosa constante (alrededor del 1 %) para el hombre, en virtud de la acción reguladora de una serie de hormonas hiperglicemiantes, las segregadas por el lóbulo anterior de la hipófisis, controlada o frenada por otra hipoglicemiante segregada por los islotes de Lagherhans del páncreas llamada insulina.

De este modo la glucosa llega a los tejidos, donde es oxidada, libera la energía que posee y se transforma, finalmente, en CO_2 y H_2O , el primero de los cuales es eliminado por los pulmones.

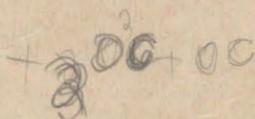
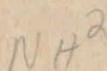
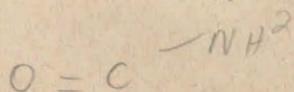
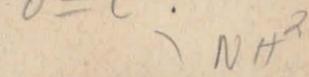
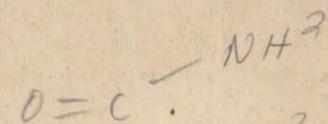
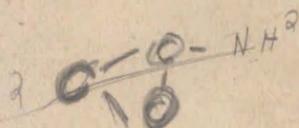
En realidad este procedimiento no es tan sencillo; intervienen distintos catalizadores de oxidación (glutation), y se forman distintos productos intermedios, entre ellos el ácido láctico. Este producto se acumula en los músculos como consecuencia del cansancio muscular, pudiéndose observar en el cuerpo, bajo la forma de pequeñas manchas rojizas, que son, con el descanso, fácilmente eliminables.

1 g de glucosa aporta aproximadamente 4,1 calorías. Un individuo de peso medio, ejerciendo un trabajo normal, consume alrededor de 450 g de glucosa por día.

Cuando hay exceso de alimentación a base de hidratos de carbono el organismo la acumula en el hígado bajo forma de glucógeno o la transforma en grasa.

La diabetes es una enfermedad en la cual las hormonas re reguladoras de la glucemia sanguínea no funcionan debidamente; el exceso de glucosa que pasa a la sangre, es filtrada por el riñón y llega a la orina. Se combate con un régimen adecuado o mediante las inyecciones de insulina, que actúa como frenadora de la hormona hiperglicemiante de la hipófisis, disminuyendo de este modo la glucemia.

NOTAS



NOTAS

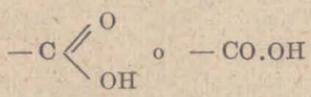
Handwritten scribbles and a signature-like mark at the top of the page.

✓ CAPITULO XIII

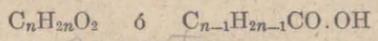
ACIDOS

Nomenclatura. — Métodos generales de preparación. — Propiedades generales de los ácidos. — ACIDO FORMICO. — *Preparación. Propiedades.* — ACIDO ACETICO. — *Preparación. Propiedades.* — VINAGRE. — SERIES ACRILICAS. — SERIE PROPIOLICA. — POLIACIDOS: Acido oxálico. — *Preparación. Propiedades.* — CUERPOS DE FUNCIONES MIXTAS: Acidos alcoholes. — *Nomenclatura.* — ACIDO LACTICO. — *Preparación y propiedades.* — ACIDO TARTARICO. — *Obtención y propiedades.* — ACIDO CITRICO. — *Obtención y propiedades.* — ACIDOS AMINADOS.

Los ácidos se caracterizan por tener el grupo funcional:



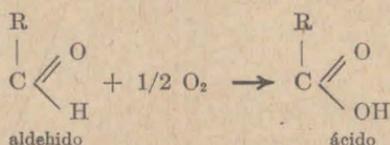
Responden a la siguiente fórmula general:



Handwritten word "monotérico" with an arrow pointing to the C atom in the formula above, and a question mark to the right.

El grupo funcional $-\text{CO.OH}$ recibe el nombre de *carboxilo*, y su hidrógeno es ionizable en solución acuosa (lo mismo que los ácidos inorgánicos) siendo por lo tanto reemplazable por un metal, formando sales.

Resultan de la oxidación de los aldehidos,



Enrojece la tintura de tornasol, tienen sabor ácido, decoloran las soluciones alcalinas (rojas) de fenolftaleína, descomponen los carbonatos desprendiendo anhídrido carbónico, y sus soluciones acuosas tienen iones H^+ .

Nomenclatura.—Se nombran reemplazando la terminación *ano* de los hidrocarburos correspondientes por el prefijo *oico*. Los primeros términos tienen nombres especiales que el uso ha consagrado, son los más usados, y recuerdan por lo general su origen. El primer término, metanoico, es conocido más comúnmente con el nombre de *ácido fórmico*, llamado así por obtenerse primitivamente de las hormigas, el segundo etanoico, $\text{CH}_3\text{CO}.\text{OH}$ con el de *ácido acético*, por producirse por la fermentación acética del alcohol.

En el caso de utilizarse la terminación *oico*, no es necesario emplear el término *ácido*, por ser una redundancia. A veces se emplea éste, pero entonces se utiliza la terminación *ico*: *ácido acético*, *ácido butírico*, etc.

MÉTODOS GENERALES DE PREPARACION

1º *Por oxidación de los alcoholes primarios o aldehidos correspondientes.*— Como oxidante se emplea la mezcla sulfocrómica.

Práctica.— En un tubo de ensayo mézclese formol con una gota de solución de bicromato de potasio y ácido sulfúrico (fig. 74). Destílese y hágase reaccionar el líquido destinado sobre el papel de tornasol, al que enrojecerá por haberse formado un ácido el fórmico. El ácido recogido resérvese para realizar, con él, la reducción de la solución de nitrato de plata amoniacal (ver pág. 235).

Teoría. — El oxígeno atómico cedido por el oxidante, se fija so-

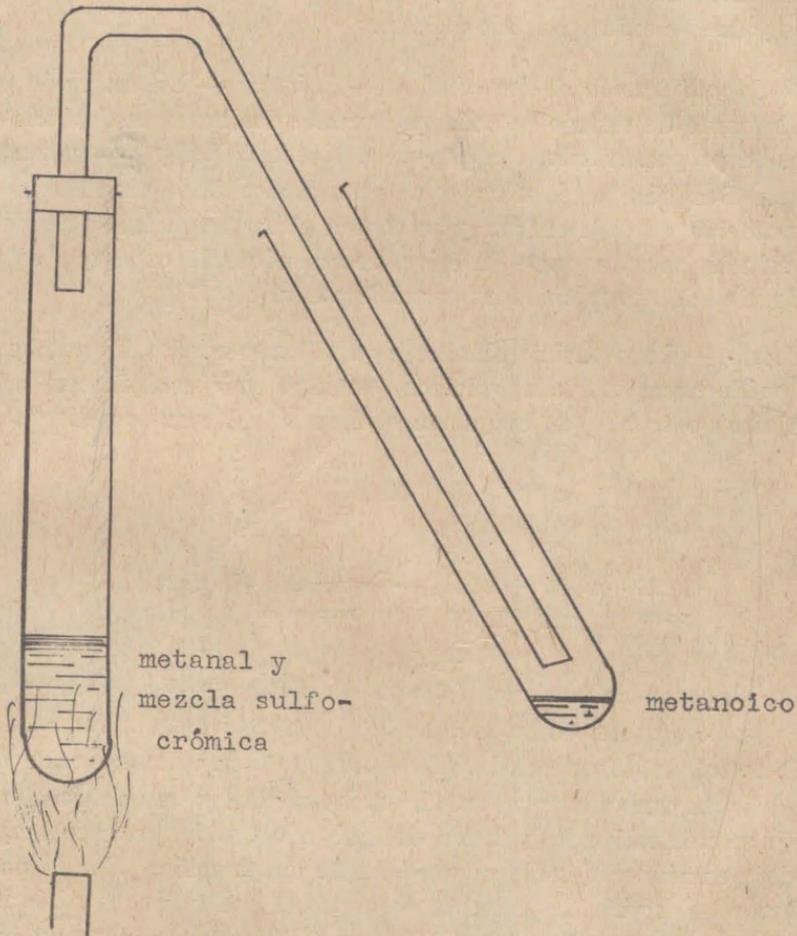
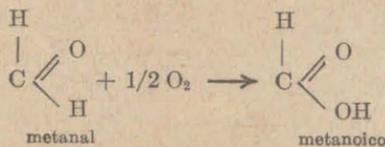


FIG. 74. — Preparación de ácidos

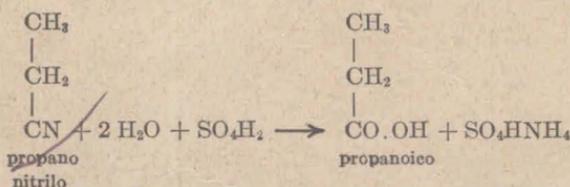
bre el hidrógeno de la función aldehído, originando un oxidrilo, transformándola así en ácido.



Si en lugar de aldehído se emplea alcohol, la reacción se produce de modo idéntico, el alcohol se transforma previamente en aldehído y éste se oxida pasando a ácido.

2º *Saponificación de los nitrilos.* — *Práctica.* — En un balón con refrigerante de reflujo se calienta durante dos horas una mezcla de 1 p. de propanonitrilo, con 1 p de ácido sulfúrico y 2 partes de agua. Después de ese tiempo, se pasa el líquido a un embudo de decantación, se deja enfriar y se separa el agua con las sustancias en solución por la parte inferior, recogién dose la capa que sobrenada, de ácido propiónico, reconocible por su olor.

Teoría. — La saponificación de los nitrilos se realiza fijando agua. Se puede hacer empleando ácidos (en cuyo caso se obtiene el ácido orgánico) o bases, (en el que se obtiene la sal correspondiente).



3º *Saponificación de los ésteres.* — *Práctica.* — En un balón con refrigerante a reflujo se colocan 30 g. de aceite de olivas más 15 cm³. de sol. de hidróxido de sodio al 30 % y 45 cm³. de alcohol de 95°. Se calienta durante una hora, se deja enfriar, y con ácido clorhídrico se neutraliza la solución del jabón obtenido, se hace hervir, se deja enfriar y se pasa a una bola de decantación. Por la parte inferior se retira la solución acuosa de las sales y glicerina, quedando en el embudo, una capa aceitosa constituida principalmente por ácido oléico, mezclado con algo de palmítico y esteárico.

Teoría. — Las grasas son ésteres del glicerol con ácidos grasos esteárico, palmítico y oléico, etc. (véase pág. 327). Por la acción del calor y el álcali, el éster se saponifica desdoblándose en el ácido y el alcohol. Como el ácido está en presencia de un álcali se combina con él para formar la sal correspondiente (jabón). Esta sal que es soluble, se descompone con el ácido clorhídrico, quedando así el ácido graso en libertad. Insoluble y menos denso que el agua, se separa en la parte superior del líquido.

(Para formación de jabones y saponificación de las grasas, véase más adelante).

La saponificación puede hacerse también con agua sola (a presión) o con ácidos, en cuyo caso se forma directamente el ácido orgánico.

La saponificación de cualquier otro éster es análoga. Así por ejemplo el acetato de etilo se saponifica dando:



4º *Destilación de la sal de un ácido orgánico volátil con un ácido inorgánico fijo* — Es un caso de aplicación de las leyes de Berthollet.

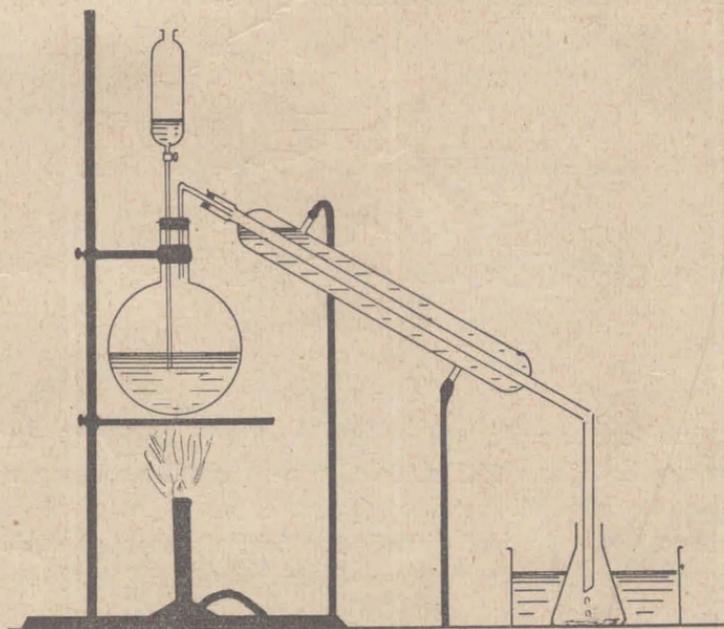
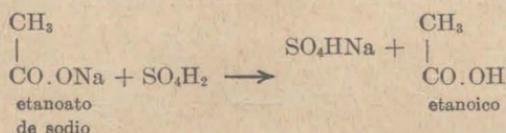


FIG. 75. — Preparación de ácido acético con acetato de sodio y ácido sulfúrico

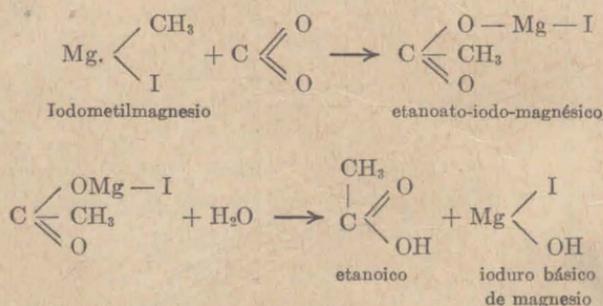
Práctica. — En un balón provisto de un refrigerante se coloca una mezcla de acetato de sodio y ácido sulfúrico diluido. Se destila y recoge el líquido destilado que estará constituido por una solución de ácido acético, reconocible fácilmente por su olor característico (fig. 75).

Teoría. — De acuerdo con las leyes generales que estudiamos en química inorgánica el ácido más fijo desaloja de su combinación salina al ácido menos fuerte, y como éste es volátil, puede separarse de la mezcla, por destilación.

La reacción es la siguiente:



5° Con el compuesto de Grignard. — Se hace actuar sobre el derivado órgano-halógeno-magnésico de Grignard, anhídrido carbónico. Se forma en primer término un compuesto de adición (en medio anhidro), que luego se descompone por la acción del agua:



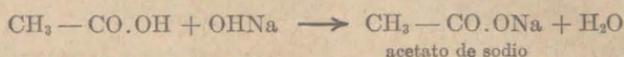
Propiedades generales de los ácidos. — Los primeros términos de la serie son líquidos volátiles, de olor penetrante, no desagradable, miscibles al agua. A medida que crece el número de átomos de carbono, el punto de fusión de los ácidos aumenta, volviéndose fijos, y su solubilidad en agua va disminuyendo. Los términos de C₅ a C₈ son líquidos poco solubles en agua, dotados de olor repugnante, (ácido valerianico). Los términos superiores son sólidos e insolubles en agua.

El punto de fusión para los ácidos de una misma serie, presenta una curiosa variación: los ácidos que encierran un número *impar* de átomos de carbono funden a *menor* temperatura que el corres-

pondiente homólogo *superior*, de *número par* de átomos de carbono.

H — CO.OH	Acido fórmico	+ 8° 6
CH ₃ — CO.OH	> acético	+ 16° 5
CH ₃ CH ₂ — CO.OH	> propiónico	— 36°
CH ₃ CH ₂ CH ₂ — CO.OH	> butírico	— 4°
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ — CO.OH	> valeriánico	— 59°

Los ácidos orgánicos como los minerales, reaccionan sobre las bases, con formación de una sal y de agua; el átomo de hidrógeno hidroxílico del ácido es reemplazado por el metal de la base:



Los ácidos minerales fuertes descomponen estas sales por ser más ionizables que los ácidos orgánicos, o más fijos.

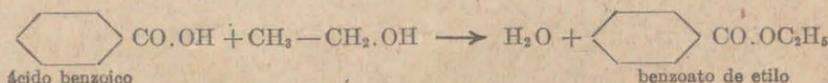
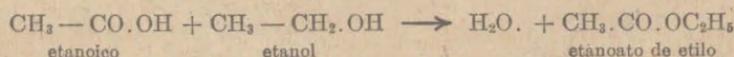
Con los alcoholes, los ácidos orgánicos forman éteres-sales o ésteres, con eliminación de agua, a expensas del hidrógeno básico de los ácidos y de hidroxilo alcohólico:



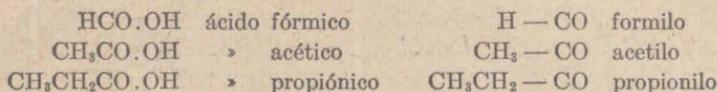
Esta reacción se puede utilizar para reconocer a los ácidos en atención a que los ésteres formados tienen olor característico.

Práctica. — En dos tubos de ensayo colóquese alcohol (1 cm³) y agréguese a uno de ellos ácido acético y al otro ácido benzoico (1 gramo aproximadamente) y a los dos ácido sulfúrico (1 cm³). Caliéntese y obsérvese el olor que se desprende de ambos tubos. En el primero de ellos olor a esencia de vinagre y en el otro a frutas.

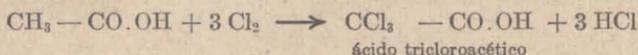
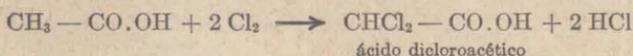
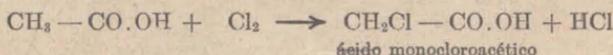
Teoría. — Por la acción deshidratante del ácido sulfúrico el ácido se ha combinado con el alcohol formando, en el primer caso acetato de etilo y en el segundo, benzoato de etilo.



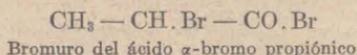
El radical R-CO que resulta de la pérdida del hidroxilo de los ácidos, no se conoce al estado libre; se le denomina con el nombre del ácido de que deriva, reemplazando la terminación *ico* de éstos por la partícula *ilo*:



El cloro y el bromo, actuando sobre los ácidos grasos, forman derivados halogenados. El azufre y la luz solar son catalizadores de la reacción

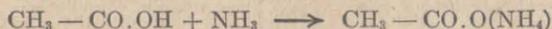


En el caso del bromo, en presencia de fósforo rojo como catalizador, se forma simultáneamente un derivado halogenado y el bromuro del ácido. El bromo se substituye siempre con un carbono vecino al que lleva la función ácida; el carbono vecino recibe el nombre de alfa = α .

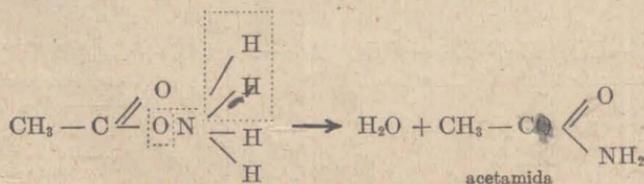


Estos ácidos halogenados son más fuertes que los ácidos grasos de que derivan debido a la presencia de los átomos de elementos electronegativos.

Los ácidos grasos se unen al amoníaco o reaccionan con las soluciones de amoníaco formando las sales de amonio correspondientes:



Calentando cuidadosamente estas sales amoniacaes pierden agua transformándose en *amidas*:



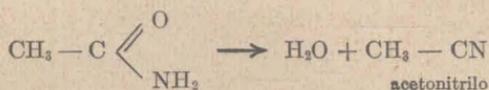
La acción del PCl_5 de cloruro de ácidos:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$

trifosforato

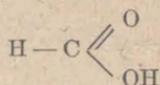
ácido de acetilo

Las amidas, a su vez, pueden perder una molécula más de agua, transformándose en *nitrilos*:



(Véase más adelante).

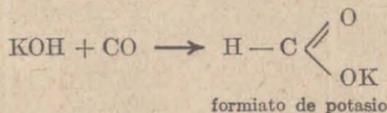
ACIDO FORMICO



Sinonimia: **Metanoico**.

Debe su nombre al hecho de haber sido obtenido primeramente por Scheele, destilando hormigas rojas con agua.

Preparación. — a) Se fabrica industrialmente sometiendo a presión una mezcla de óxido de carbono e hidróxido de potasio (Berthelot).



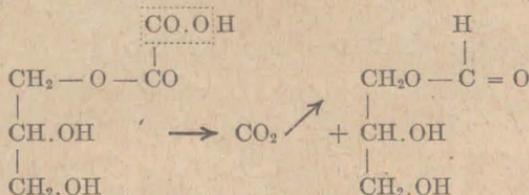
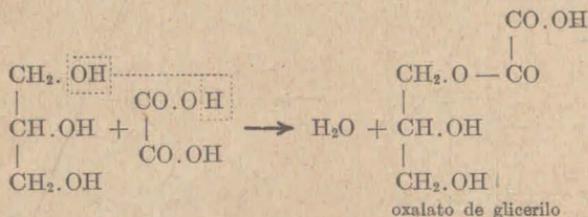
La sal potásica es descompuesta por un ácido mineral.

b) Bajo la acción del efluvio eléctrico, el agua se une al óxido de carbono, y el hidrógeno al anhídrido carbónico, con producción de ácido fórmico:



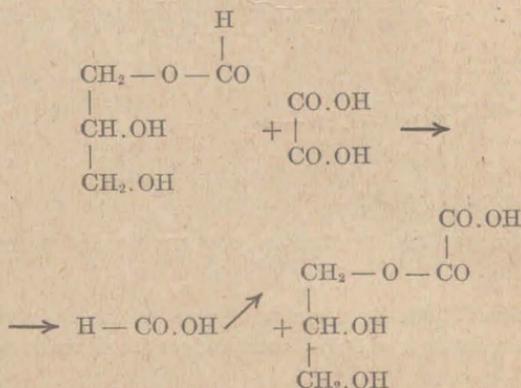
c) Calentando en una retorta a unos 100° una mezcla de ácido oxálico y de glicerina, se forma primero oxalato ácido de glicerilo, que se descompone perdiendo

anhidrido carbónico y produciéndose formiato de glicerilo, o monoformina de la glicerina:



El ácido oxálico en exceso descompone la monoformina en ácido fórmico y regenera el oxalato ácido de glicerilo, es decir, desaloja al ácido fórmico de su combinación ocupando su lugar. La reacción se repite y continúa mientras haya ácido oxálico; la glicerina actúa, pues, como catalizador, pero interviniendo en la reacción.

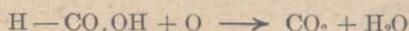
El ácido fórmico liberado de su combinación, destila



Propiedades. — Es un líquido incoloro, móvil, de olor penetrante, que hierve a los 99°. Soluble en agua, alcohol y éter.

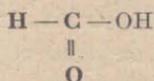
El ácido fórmico se diferencia de sus homólogos superiores por su gran poder reductor, a causa de su tendencia a oxidarse y trans-

formarse en anhídrido carbónico y agua:

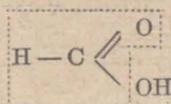


Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca solución de nitrato de plata amoniacal, se le agrega unas gotas de ácido fórmico y se calienta en baño maría 10 minutos, se forma un espejo de plata.

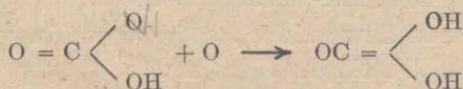
Teoría. — El ácido fórmico es el único ácido reductor a causa de que por su composición, encierra el grupo típico de los aldehidos:



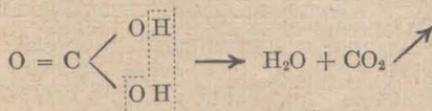
Podría pues considerársele como un hidroxialdehido.



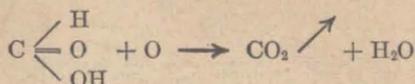
Esta agrupación es ávida de oxígeno, pasando a función ácida, como los aldehidos, por oxidación.



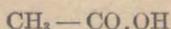
El cuerpo resultante, (ácido carbónico), por tener dos hidroxilos en un mismo carbono, es inestable, y se descompone en anhídrido carbónico y agua:



Por oxidación, pues, el ácido fórmico pasa a anhídrido carbónico y agua, propiedad representada por la suma algebraica de esas reacciones parciales:



ACIDO ACETICO



Sinonimia: **Etanoico.**

Es el más importante de los ácidos grasos, y se le conocía desde la antigüedad bajo la forma de vinagre de vino. Se encuentra formando ésteres en ciertas frutas.

Preparación. — En la actualidad, se emplean tres métodos principales para su preparación:

- 1º *Oxidación del alcohol etílico, o de líquidos alcohólicos diluidos:* vino, cerveza, hidromiel, etc.: se obtienen de este modo los *vinagres*;
- 2º *Destilación seca de la madera;*
- 3º *Oxidación del aldehído etílico.*

1º La oxidación del alcohol se efectúa bajo la influencia de ciertos microorganismos, (*Micoderma aceti*, *Bacterium xylinum*), que oxidan el alcohol mediante el oxígeno del aire (1).

La oxidación está favorecida por la aireación y por una temperatura de unos 35°, a lo cual los microorganismos se desarrollan en óptimas condiciones.

Las soluciones de alcohol que se hacen fermentar no deben contener más de 10 % de éste; concentraciones mayores son inadecuadas para la vida del micoderma.

2º De los productos de la destilación seca de la madera (ver pág. 299 y 304) se obtiene el ácido acético agregando cal apagada a la porción acuosa del destilado: se forma acetato de calcio. Destilando este

(1) En realidad, se trata de una deshidrogenación del alcohol.

en presencia de ácido clorhídrico o sulfúrico, se obtiene ácido acético bruto, generalmente muy coloreado, de olor empireumático, que recibe el nombre de ácido *piroleñoso*. Se le purifica destilándolo sobre bicromato o permanganato de potasio, oxidantes enérgicos, aprovechando la estabilidad del ácido frente a los oxidantes, que descomponen las impurezas que acompañan al ácido acético en el ácido piroleñoso, o transformándolo en la sal de sodio, cristalizando ésta y volviendo a destilar en presencia de ácido sulfúrico. Se obtiene un ácido acético muy concentrado, el cual se deshidrata completamente destilándolo sobre ácido sulfúrico concentrado.

3º Pudiéndose obtener fácilmente aldehído etílico por hidratación del acetileno, la oxidación del aldehído constituye un método de preparación que en un tiempo más o menos lejano reemplazará a todos los otros.

El aldehído es oxidado en presencia de ciertos catalizadores, (sales de cerio, sales manganosas, etc.), por una corriente de aire:



Propiedades. - El ácido acético anhidro es un líquido incoloro, de un olor penetrante, picante, de sabor ácido marcado, cáustico, que hierve a los 117° y que cristaliza a los 16°6, tomando el aspecto de hielo, lo que le ha valido el nombre de *ácido acético glacial*.

Su densidad a 15° es 1,055. Cuando se le agrega agua, la densidad *aumentá*, llegando a ser máxima cuando la concentración del ácido es de un 77 %, y es entonces 1,0748 a 15°; después, disminuye al agregarle más agua.

Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese ácido acético, neutralícese con solución de OHNa y agréguese unas gotas de solución de cloruro férrico: se observa la formación de una coloración roja; hiérvase, se formará un precipitado de hidróxido de hierro de color rojo pardo.

Esta reacción permite reconocer el ácido acético.

Práctica. — Prepárense algunos ésteres (pág. 321), usando alcoholes etílico y amílico.

Vinagre. — El vinagre es el líquido que se obtiene por oxidación de soluciones alcohólicas diluídas, tales como vino, cerveza, hidromieles, etc., por acción de ciertos microorganismos (*Bacterium aceti*, *Micoderma aceti*), que determinan la fijación del oxígeno atmosférico sobre el alcohol (Pasteur).

Para la obtención del vinagre, es necesario que los fermentos se hallen en buenas condiciones de vida, lo que se consigue manteniendo el líquido en contacto con el aire y a una temperatura de unos 35°.

Existen varios métodos para la preparación del vinagre. El de Schützembach, *método alemán* o de *acidificación rápida*, que aumenta la superficie de contacto entre el líquido y el aire, haciendo caer gota a gota la solución alcohólica sobre virutas de haya, dispuestas en un tonel vertical. Estas virutas, empapadas en vinagre de una operación anterior, se hallan dispuestas sobre un doble fondo cribado colocado en la parte inferior del tonel (fig. 76). En la parte superior



FIG. 76 — Preparación de vinagre

se halla otro doble fondo, también agujereado en toda su redondez. Se echa por la parte superior del tonel la solución de alcohol diluído al 10 %, y ésta cae, gota a gota, sobre las virutas de haya. En el interior del tonel, a causa de la diferencia de temperatura

con el exterior, se produce una corriente de aire de abajo hacia arriba, es decir, en camino inverso al que recorre el líquido. Las virutas de haya tienen por objeto aumentar la superficie de contacto entre el líquido y el aire, y al mismo tiempo constituyen un medio favorable al desarrollo del micoderma: el alcohol se transforma en ácido acético. El vinagre se recoge por la parte inferior, y haciéndolo pasar varias veces, todo el alcohol se transforma en ácido acético.

Cuando se abandona al aire un líquido alcohólico convenientemente diluido, se observa que después de unos días la superficie se halla recubierta por un velo blanco, llamado *madre del vino*. Este se halla formado por micoderma, y vive en la parte superior del líquido porque necesita el aire atmosférico para desarrollarse en condiciones normales.

SERIE ACRILICA

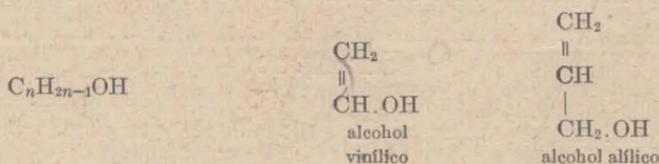
Se distinguen con este nombre a las sustancias orgánicas que se derivan de los hidrocarburos de la serie etilénica, del mismo modo como se derivan los compuestos grasos de la serie forménica.

Contienen dos átomos de carbono unidos por doble ligadura, por lo cual, en la fórmula general, tienen siempre dos átomos menos de hidrógeno.

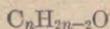
En estos compuestos las dobles ligaduras pueden hacerse desaparecer fijando hidrógeno (en presencia de catalizadores) con lo que el compuesto pasa a la serie saturada.

Pueden existir, en esta serie, alcoholes, aldehidos, ácidos, etc.

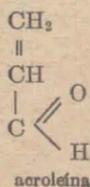
Los alcoholes responden a la fórmula general:



Los aldehidos responden a la fórmula general:



Uno de ellos es la acroleína formada por deshidratación del glicérol o glicerina.



Los ácidos son muy numerosos, encontrándose en la naturaleza libres o combinados. Su fórmula general es $\text{C}_n\text{H}_{2n} - 2\text{O}_2$.

A esta serie pertenece el ácido oléico (véase en grasas) y además los siguientes que citamos como ejemplos:

- ✓ Acido acrílico $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO.OH}$
 » crotonico $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO.OH}$

SERIE PROPIOLICA

Los compuestos de esta serie derivan de los hidrocarburos acetilénicos. Los ácidos se forman por substitución de un átomo de hidrógeno por la función ácido $-\text{CO.OH}$.

Pueden fijar dos átomos de hidrógeno pasando a la serie acrílica o cuatro pasando a la grasa.

Pertenece a esta serie el

- Acido propiólico $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CO.OH}$

La fórmula general de estos ácidos en $\text{C}_n \text{H}_{2n} - 4\text{O}_2$.

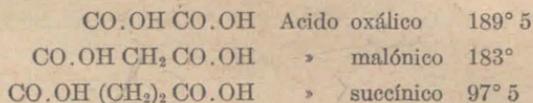
POLIACIDOS

Son aquellos que encierran en su molécula dos o más funciones ácidas.

Los métodos generales de obtención de los ácidos diácidos son análogos a los de los monoácidos. Se forman por la oxidación de los alcoholes bivalentes, o de los di-aldehidos, por saponificación de

los di-nitrilos, etc. Muchos ácidos de esta serie se preparan por métodos especiales.

Los diácidos son cuerpos cristalinos, y su punto de fusión presenta igual particularidad que la observada en los ácidos forménicos monoácidos: los términos de número par de átomos de carbono funden a temperatura más elevada que los correspondientes homólogos superiores de número impar.



El ácido oxálico es el más fuerte de esta serie: en muchas reacciones se comporta como los ácidos minerales.

A medida que los grupos carboxilos de los diácidos se hallan separados por una cadena de más en más larga de grupos metilénicos, los ácidos se hacen tanto más débiles, aún cuando permanecen siendo más fuertes que los monoácidos.

✓ ACIDO OXALICO

Es un cuerpo dos veces ácido, que deriva de la oxidación del glicol:

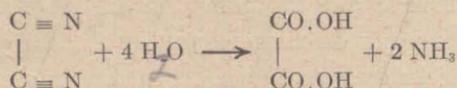


Es uno de los compuestos más repartidos en la naturaleza, existe al estado libre, como sal ácida de potasio, (sal de acedera), de oxalato de calcio, en las células vegetales y constituyendo cálculos renales, en la orina, etc.

Preparación. — Entre el ácido oxálico y el fórmico existe una relación genérica: así como el ácido fórmico puede prepararse mediante el ácido oxálico, éste puede prepararse partiendo de aquél. Calentando rápidamente formiatos alcalinos, la masa funde desprendiendo hidrógeno: y se forma al mismo tiempo la sal del ácido oxálico

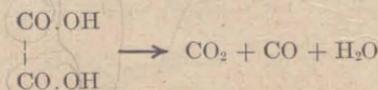


Puede también prepararse tratando el cianógeno por el agua (Woelher), caso especial de la saponificación de los nitrilos, lo que prueba que el cianógeno es el nitrilo del ácido oxálico, y que por lo tanto su fórmula es $CN - CN$.

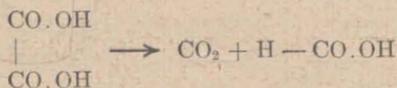


El azúcar común (sacarosa) es oxidado por el ácido nítrico, transformándose en ácido oxálico. Las virutas de madera (compuestas en su mayor parte por celulosa), tratadas por la potasa cáustica en caliente, conducen a la formación de la sal potásica del ácido oxálico. Muchas substancias orgánicas, oxidadas, originan ácido oxálico.

Propiedades. — Cristaliza con dos moléculas de agua, es soluble en agua y en alcohol. Calentado con ácido sulfúrico, se descompone en anhídrido carbónico, en óxido de carbono y en agua:



Calentado bruscamente, se descompone en ácido fórmico y en anhídrido carbónico:



Con las sales de calcio forma un precipitado blanco, característico, de oxalato de calcio, insoluble en amoníaco y en ácido acético, soluble en los ácidos minerales.

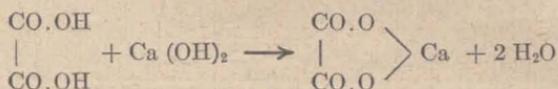
Es un tóxico muy enérgico, por precipitar el ión calcio del suero sanguíneo.

Práctica. — Estos hechos se pueden demostrar con los siguientes experimentos:

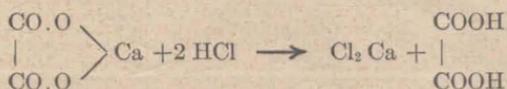
1º *Descomposición en CO_2 y CO .* — En un tubo de ensayo se coloca ácido oxálico y ácido sulfúrico, y se calienta suavemente, ajus-

tando en la boca un tubo de desprendimiento. Se inflama el gas y se verá que arde con llama azulada (presencia de CO). Otra parte del gas se hace burbujear en agua de cal: se forma un precipitado blanco de CO_3Ca , (presencia del CO_2).

2º *Precipitación de las sales de calcio.* — En un tubo de ensayo se coloca agua de cal y se le agrega solución de ácido oxálico, se forma un precipitado blanco de oxalato de calcio:



Se agita y divide la suspensión de oxalato de calcio en tres tubos, a uno de ellos se agrega amoníaco, al otro ácido acético y al tercero clorhídrico. Los tubos con amoníaco y ácido acético permanecen con el precipitado, en el que se agregó ácido clorhídrico se disuelve completamente:

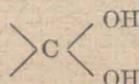
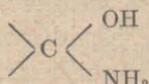
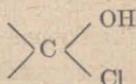


CUERPOS CON FUNCIONES MIXTAS

Normalmente puede hallarse repetida una función varias veces en una misma molécula, y también distintas funciones pueden coexistir en un mismo compuesto. Se dice de éste que posee *función mixta*.

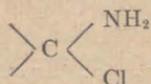
La posición relativa de varias funciones en un molécula es variable: puede hallarse en un mismo átomo de carbono o en átomos diferentes.

La reunión de elementos electronegativos o de varios radicales *inorgánicos* sobre un mismo átomo de carbono, no es posible, cuando entre ellos se encuentra un radical hidroxilo. Las agrupaciones del tipo:

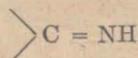


son inestables, tienden a perder, en el primer caso, una molécula de hidrácido en el segundo, una de amoníaco, y en el tercero, una de agua, formando aldehidos o cetonas, según que el carbono considerado sea primario o secundario.

La agrupación:

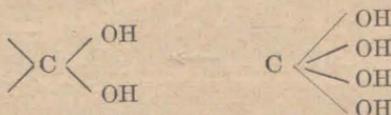


es también inestable; tiende a perder una molécula de hidrácido, transformándose en una aldimina o una cetimina:



En la mayor parte de los cuerpos con funciones mixtas, éstas se hallan localizadas en átomos distintos de carbono.

No obstante, en ciertos casos, la substitución de los hidrógenos de los hidroxilos por radicales orgánicos hace estables los compuestos de funciones múltiples o mixtas en un mismo átomo de carbono. Las agrupaciones:



son inestables; reemplazando los átomos de hidrógenos por radicales orgánicos se obtienen compuestos bien conocidos y perfectamente estables, los acetales o acetoles, en el primer caso, y los ésteres del ácido ortofórmico en el segundo:



En cambio, los halógenos se acumulan en un mismo átomo de carbono formando agrupaciones estables; y se nota que, cuando un átomo de carbono lleva un halógeno, si se reemplaza en la misma molécula otro átomo de hidrógeno por otro de halógeno, llevando más adelante la halogenación, por regla general el segundo átomo

de halógeno va a fijarse al carbono ya halogenado. Esta regla tiene, sin embargo, importantes excepciones.

Las propiedades generales de los compuestos de funciones mixtas, pueden ser iguales a la suma de las propiedades aisladas inherentes a cada función en particular, pero a menudo, las distintas funciones influyen entre sí, resultando un conjunto de propiedades nuevas.

Ácidos alcoholes. — Son ácidos en los cuales un átomo de hidrógeno está substituído por un hidroxilo. Son combinaciones orgánicas que poseen al mismo tiempo el carácter de los ácidos y en parte el de los alcoholes. Pueden también considerarse como hidrocarburos en los cuales se ha substituído al mismo tiempo un átomo de hidrógeno por un grupo CO.OH y otro por un grupo OH.

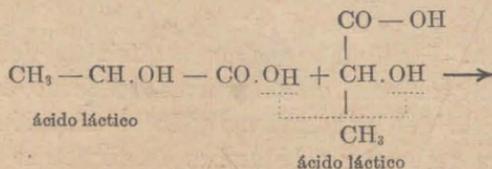
El modo de preparación de estos compuestos depende del que se parte: si éste contiene una función ácida, se aplican los métodos generales que llevan a la formación de los alcoholes, y viceversa.

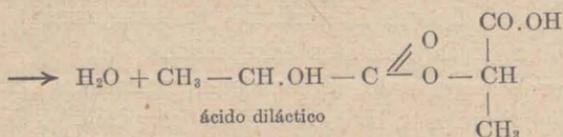
Poseen un conjunto de propiedades que dependen de ambas funciones. Por su grupo alcohólico, se dejan éterificar por otros ácidos; se transforman en éteres óxidos, son oxidados transformándose en ácidos cetónicos, o aldehídicos, y luego bibásicos, según se trate de alcoholes secundarios o primarios respectivamente, etc.

La función ácida en estos cuerpos, es más fuerte que en los ácidos grasos de igual número de átomos de carbono: la proximidad del hidroxilo alcohólico exalta la función ácida, pero en menor grado, sin embargo, que los halógenos.

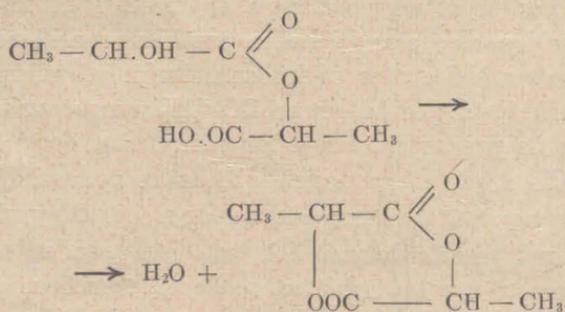
Por su función ácida, pueden esterificar la función alcohólica de otros cuerpos, o la de una molécula idéntica a la suya. En este caso, la esterificación puede ser parcial, o recíproca y total.

Cuando es parcial se forma un éster, que a la vez conserva una función alcohólica y una ácida. Veamos lo que ocurre en el más importante de los ácidos alcoholes: el ácido láctico:

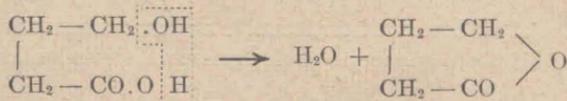




Los cuerpos resultantes reciben en general el nombre de *ácidos dilácticos*.
 En el segundo caso, la reacción se completa, las funciones alcohol y ácido que aun persisten en el ácido diláctico reaccionan a su vez entre sí, formándose una nueva función éster, y desapareciendo la alcohol y la ácido. Se obtiene de este modo cuerpos neutros, dos veces ésteres, que reciben en general el nombre de *lactidas* u *olidas*:



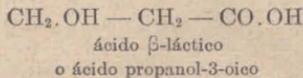
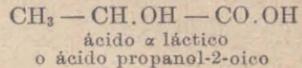
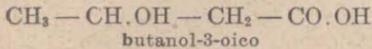
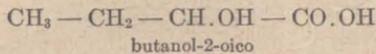
Cuando las funciones alcohol y ácido se hallan separadas entre sí por dos o tres átomos de carbono, las de una misma molécula reaccionan eterificándose entre sí: en este caso se forman ésteres internos que reciben el nombre de *lactonas*. Obsérvese que en esta reacción, son las funciones alcohol y ácido de una misma molécula las que reaccionan entre sí, mientras que en el caso en que las funciones alcohol y ácido se hallan en carbonos vecinos, reaccionan entre sí las funciones de dos moléculas distintas:



Nomenclatura. - Por la nomenclatura oficial se designan los ácidos alcoholes interponiendo en el nombre del ácido, la partícula *ol* entre la desinencia del hidrocarburo y la terminación *oico*.

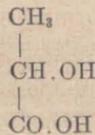
Las posiciones respectivas de ambas funciones se designan me

diante índices numéricos, aunque algunos autores prefieren utilizar las letras del abecedario griego:



A este grupo pertenecen los siguientes cuerpos:

Acido láctico. — Es un compuesto cuyo carbono 2 es asimétrico por lo cual existen dos isómeros (detrógiro y levógiro).

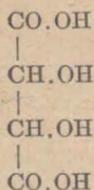


Se obtiene por degradación de los azúcares por procesos de fermentación. Del líquido obtenido se lo precipita como lactato de calcio, que se descompone con ácido sulfúrico quedando el láctico en libertad. Se emplea en solución acuosa concentrada del 80 al 90 %.

Se le reconoce calentándolo con una sal de cinc, se forma un compuesto (lactato de cinc) soluble en caliente pero que cristaliza en frío en forma de tabletas transparentes.

Práctica. — Hágase hervir una solución de ácido láctico con acetato de cinc, déjese enfriar y obsérvese los cristales formados.

Acido tartarico. — Butano-diol-dioico



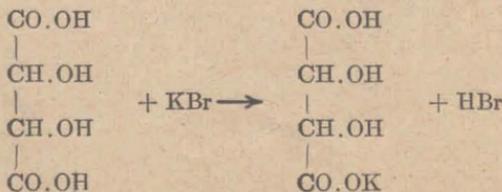
butano-diol-dávicio

Se le encuentra en el jugo de las uvas y durante la fermentación, precipita bajo la forma de bitartrato de potasio (cremor), que es poco soluble en líquidos alcohólicos. Este bitartrato, que impuro, constituye las heces de los vinos, se disuelve en agua caliente y se lo trata con lechada de cal, que forma el tartrato de calcio insoluble, que se descompone con ácido sulfúrico diluído dejando el ácido tartárico en libertad, que se filtra para separarlo del sulfato de calcio que precipitó en la operación anterior y concentrando la solución cristaliza.

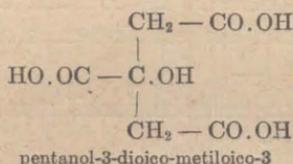
Propiedades. — Tiene dos carbonos asimétricos, siendo varios los estereoisómeros posibles. El ordinario es el de dextrógiro. Se presenta en forma de gruesos cristales, transparentes, de sabor ácido agradable, fácilmente solubles en agua.

Práctica. — A una solución de ácido tartárico colocada en un tubo de ensayo se le agrega solución de bromuro de potasio, ácido acético y alcohol (1 v. igual). Se forman cristales transparentes, de tartrato ácido de potasio.

Teoría. — El ácido tartárico forma con el bromuro de potasio el tartrato ácido de potasio que cristaliza por ser insoluble en las soluciones alcohólicas. Es el mismo fenómeno que sucede en el vino.



Acido cítrico. —



Se le obtiene principalmente del jugo de limones. Actualmente se prepara en grandes cantidades por fermentación del azúcar en presencia de ciertos mohos.

Las soluciones de los citratos, ligeramente alcalinas, no precipitan en frío con una sal de calcio, pero dan, por ebullición, un precipitado de citrato de calcio.

Propiedades. — Forma grandes cristales incoloros, de sabor a, limón fácilmente solubles en agua.

Práctica. — En dos tubos conteniendo agua de cal se introduce al mismo tiempo en uno de ellos un cristalito de ácido tartárico, y en el otro, ácido cítrico. Obsérvese que el ácido tartárico deja en su recorrido una especie de nuvecilla formada por un precipitado blanco y que el ácido cítrico no. Al final el precipitado del tartárico se disuelve. Calentando ambos tubos, el que contiene ácido cítrico se enturbia.

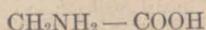
Teoría. — Ambos ácidos forman las sales de calcio correspondientes pero la del tartárico es insoluble en frío, por eso se produce. El precipitado desaparece debido a que la débil alcalinidad del agua de cal no alcanza a neutralizar la acidez del ácido y éste, al disolverse completamente, forma la sal ácida que es soluble. Como el citrato de calcio es menos soluble en caliente, que en frío, cuando se calienta precipita el citrato de calcio.

Práctica. — Se pueden diferenciar ambos ácidos por su densidad.

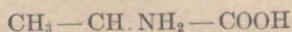
En un tubo de ensayo se coloca tetracloruro de carbono y luego, cristales de ácido cítrico y tartárico, el ácido cítrico sobrenada, mientras que el tartárico se deposita en el fondo.

Acidos aminados. — Llamados también amino ácidos, su importancia es grandísima por ser los constituyentes esenciales de los albuminoides, por lo cual los estudiaremos al tratar aquéllos (ver pág. ...).

Son ácidos que tienen también función amina en el carbono vecino al que lleva la función ácida



ácido amino acético o glicocola



ácido amino propionico o alanina

NOTAS

NOTAS

CAPITULO XIV

✓ DESTILACION DE LA MADERA

DESTILACION DE LA MADERA. — Carboneras. — Industrialización. — Procedimiento moderno. — *Marcha de la operación.* — Acido piroleñoso bruto. — Espiritu de madera: Alcohol metílico y acetona. — Acido acético. — Alquitrán de madera. — Carbón. Carbón activado. — Destilación de la madera: Práctica.

Además de los usos comunes para la construcción, la fabricación del papel, de la pasta de celulosa necesaria para la obtención de la seda artificial, etc., la madera se ha empleado desde tiempos inmemoriales para la obtención *del carbón de leña*.

Esta operación puede realizarse, de acuerdo con los sistemas primitivos, mediante las carboneras, o por los sistemas modernos, en recipiente cerrados, lo que permite aprovechar una gran cantidad de productos, que «destilan», mientras la madera sufre las transformaciones que la llevarán hasta el estado de carbón.

Carboneras. — Son simplemente montones de madera (fig. 77) a los que se les da una forma hemisférica, disponiendo los trozos alrededor de unas estacas, en forma de chimenea, en la parte central, cubriéndolo luego, menos el tiro de la chimenea — con una capa de tierra o polvo de carbón. Las carboneras pueden ser verticales y horizontales, según la forma como se han dispuesto los trozos de leña.

Se enciende la carbonera por conductos que se han dejado abiertos, por debajo, y que llegan hasta la chimenea, terminándose la transformación después de una combustión lenta e incompleta que dura de ocho a cuarenta días.

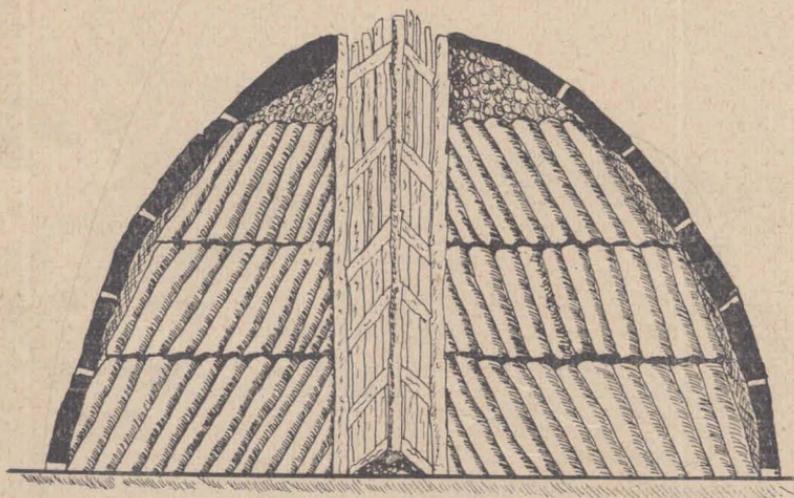


FIG. 77. — Carbonera.

La salida de los primeros gases amarillentos que contienen los productos « pirogenados » indica la iniciación de la descomposición exotérmica de la madera, y es necesario evitar el calentamiento para impedir que continúe la combustión y se quemase completamente la leña, abriendo o cerrando agujeros, según convenga.

Después de la aparición de humo azulado, que indica el final de la operación, se abren agujeros en la parte baja de la carbonera, para que pueda penetrar aire y mantenga un calor suficiente, evitando así que queden trozos de leña « medios quemados », pues éstos forman carbones que dan mucho humo.

Cuando la carbonera solo contiene carbón, se apaga con agua, se libra al carbón de la tierra y del polvo, obteniéndose de este modo un producto de gran uso en la economía doméstica y en la industria metalúrgica.

Ello se debe a que la gran temperatura que se obtiene en el es-

tado final de la operación permite obtener un carbón más rico en carbono, y con menos cantidad de compuestos de hidrógeno y oxígeno, que el que se obtiene en las retortas. Este último sólo puede obtenerse empleando temperaturas de 400°C y da un carbón con 78 % de C y 18 % de oxígeno, mientras que el descrito se obtiene a temperaturas de 1000° , dando un producto con 96 % de C y sólo 3 % de oxígeno.

Hornos de ladrillos. — Entre el procedimiento que hemos descrito, en el cual se pierde la totalidad de los productos volátiles que se desprenden durante la transformación de la madera, y el moderno, que los aprovecha íntegramente, se utilizan otros procedimientos intermedios.

En Michigan se hace la transformación en hornos de ladrillos refractarios provistos de condensadores para recuperar los productos volátiles, en otros casos, estos hornos no tienen condensadores, funcionando simplemente como « carboneras » en las que se puede vigilar y controlar mejor la combustión.

Procedimiento moderno. — La transformación se realiza actualmente en retortas horizontales, en las que puede hacerse penetrar una carga de veinte toneladas, dispuestas sobre carros especiales de acero, que se hacen entrar a las retortas por medio de un sistema de rieles. En cada retorta penetran normalmente cuatro vagonetas metálicas, (fig. 78).

Frente a cada retorta de transformación existen otras para colocar el carbón terminado y permitir su enfriamiento. Todas tienen un cierre perfecto, para evitar la entrada de oxígeno del aire que produciría su combustión total, transformándolo en anhídrido carbónico y agua.

Estas retortas, de unos 15 metros de largo, están dispuestas sobre estructuras de mampostería debajo de las cuales existen los hogares de calentamiento, de uno a tres para cada horno. Los gases de combustión pasan por una bóveda protectora y rodean las paredes del horno.

Los productos que destilan durante la transformación pasan, mediante un cierre hidráulico, a los condensadores, constituídos por tubos de cobre refrigerados con agua fría.

La madera se aprovecha en su totalidad. Se cargan los hornos con trozos de cualquier tamaño, en algunos casos (método americano), previa desecación mediante vapores de escape; mientras que en las fábricas inglesas se utilizan los desperdicios de la madera sin ninguna desecación previa.

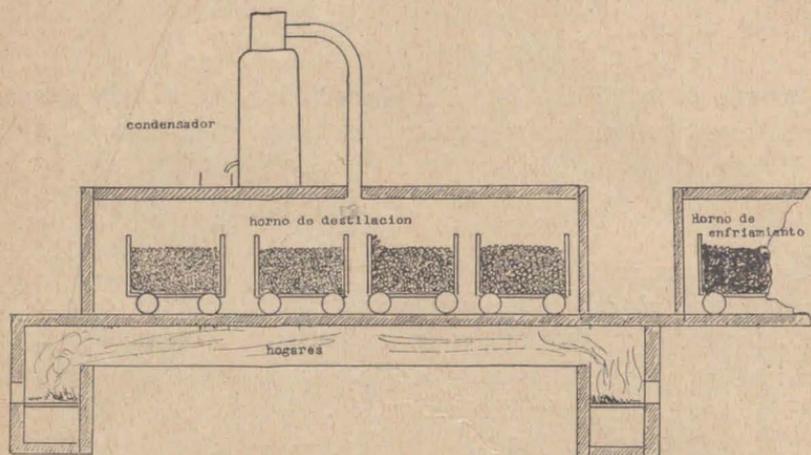


Fig. 78. — Destilación de la madera.

Por la acción del calor, fuera del contacto del aire, en el interior de los hornos, a una temperatura que no debe pasar de 400° , la madera sufre las siguientes transformaciones, en tres etapas:

1^o Hasta 170° pierde agua y sufre una pequeña descomposición.

2^o De 170 a 270° hay un abundante desprendimiento de CO y CO_2 , destilando además algunos productos acuosos.

3^o De 270 a 400° la madera se descompone en hidrógeno, hidrocarburos, breas, desapareciendo por completo los compuestos oxigenados gaseosos y los destilados acuosos.

Estas transformaciones se manifiestan, recogándose, en la condensación las tres fracciones siguientes:

1^o Gases de madera, muy ricos en óxido de carbono 33% , metano $3,5\%$, hidrógeno 3% , conteniendo además anhídrido carbónico, vapores piroleñosos, etc., que se emplean, en la misma fábrica para calentar los hornos de transformación.

- 2º Líquido piroleñoso.
- 3º Alquitrán de madera.
- 4º Carbón, que queda en el horno.

El líquido piroleñoso, por sedimentación deja depositar en el fondo una capa negruzca, que constituye el alquitrán de madera.

Marcha de la operación. — La operación se conduce del siguiente modo: Se carga un horno con cuatro vagonetas llenas de desechos de madera, aproximadamente 20 toneladas, y se calienta gradualmente hasta alcanzar la temperatura de 400°, que se mantiene durante 24 horas. Los gases no condensados se hacen llegar al hogar, donde se queman; la parte condensada se deja reposar separándose en las dos fracciones que dejamos indicadas: líquido piroleñoso y alquitrán de madera (pesado).

Terminada la destilación se abren las puertas del horno (son siempre dobles), y se llevan las vagonetas a la cámara de enfriamiento situada enfrente, hasta que el carbón se enfríe.

Como término medio se obtienen las siguientes proporciones:

Carbón	34,8 %
Agua	24,9 >
Anhidrido carbónico	10,9 >
Oxido de carbono	4,1 >
Acido acético	5,9 >
Alcohol metílico	1,5 >
Brea	17,7 >

Acido piroleñosos bruto. — El ácido piroleñosos bruto, separado del alquitrán pesado por decantación, es un líquido de color amarillento, que contiene en solución, alcohol metílico, acetona, ácido acético, y alquitranes en disolución. Esta parte de alquitrán se separa destilando el ácido piroleñoso bruto; queda un residuo: llamándosele por eso brea de destilación, la que, debido a su mala calidad, se quema luego en los hogares del horno.

El tratamiento del ácido piroleñoso bruto es distinto, según los productos que se deseen obtener, que pueden ser los siguientes:

Pirolíñito de hierro. — Se neutraliza el ácido con limaduras de hierro, hasta que cese el desprendimiento de hidrógeno. Se separa la brea que se deposita en la superficie, y el líquido filtrado se concentra. Se emplea como mordiente en tintorería.

Acetato de cal marrón. — Se neutraliza el ácido piroleñoso bruto con lechada de cal, se separa el alquitrán que se deposita en la superficie, y el líquido que queda se concentra. Es muy impuro debido a las combinaciones que quedan en solución, se emplean principalmente en la industria textil.

Acetato de cal gris. — Es más puro que el anterior, conteniendo hasta el 84 % de acetato de calcio, mientras que el marrón sólo alcanza a tener el 64 %.

Se prepara destilando el ácido piroleñoso para privarlo de alquitrán de destilación que aún contiene, se neutraliza con lechada de cal y concentra por evaporación.

Este acetato se emplea para la preparación del ácido acético, y la acetona.

Espíritu de madera: alcohol metílico y acetona. — Estos productos se separan por destilación, después de neutralizar el ácido piroleñoso con la lechada de cal.

La cal actúa neutralizando el ácido acético, y saponificando el acetato de metilo; al mismo tiempo, contenidos en él.

La forma de conducir esta destilación es semejante a la que se emplea en la destilación de alcohol, separándose, el destilado, en varias fracciones, según los productos que se deseen obtener.

El alcohol metílico puro se obtiene por rectificación cuidadosa. A veces se preparan mezclas de alcohol metílico y acetona muy utilizadas como desnaturizantes para los alcoholes.

Las mezclas de alcohol metílico y acetona son conocidas en el comercio con el nombre de « metileno », utilizadas para desnaturizar el alcohol.

Acido acético. — El ácido acético se obtiene destilando el acetato gris con ácido sulfúrico.

Actualmente se emplean procedimientos muy ingeniosos que permiten obtener con soluciones diluidas de ácido acético soluciones concentradas. El más empleado es el Suida, en el cual el ácido acético que destila (diluído) se hace pasar por columnas rectifica-

doras cargadas con alquitrán de madera, que lo disuelve. Destilando luego este alquitrán de madera se obtiene ácido acético directamente, hasta del 97 %.

Alquitrán de madera. — Es un líquido viscoso de color marrón y olor característico. Su composición química es muy compleja.

Destilándolo se le puede separar en tres fracciones: liviana, mediana y pesada:

Hasta 150° destilan terpenos, hidrocarburos y fenoles.

de 150 a 250°, politerpenos, hidrocarburos no saturados.

De 250 a 300°, ácidos resinosos y resinas.

Este alquitrán tiene muy diversos usos, una parte se emplea para la obtención de fenoles: creosota, guayacol. Cuando se ha destilado madera de haya es destinado a la protección de barcos, recipientes de madera, maderas, cabos, sogas, etc.

Carbón de madera. — Terminado el enfriamiento de las vagonetas se selecciona el carbón, según los empleos a que se le destinará, pero antes de comercialarlo se deja expuesto un tiempo largo para permitirle que absorba oxígeno, lo que realiza siempre con desprendimiento de calor.

Este carbón tiene muchísimas aplicaciones: pólvora negra, fundición de la plata, estaño, etc.

El polvo se comprime obteniéndose así en forma de ladrillos.

Parte se emplea para preparar carbón activado.

Carbón activado. — El carbón de retorta o aún el de carbonera tiene poco poder adsorbente, debido a que sus poros y su superficie están recubiertas por hidrocarburos complejos u otros compuestos de gran uso molecular.

Para aumentar su poder adsorbente, lo que se llama « activarlo », es necesario calentarlo hasta 800°, y tratarlo con vapor de agua o soluciones con las que es impregnado el carbón, antes de activarlo. Como impregnantes se emplea generalmente soluciones de cloruro de zinc o ácido fosfórico, y como activantes el vapor de agua o el óxido de carbono.

Destilación de la madera. - *Práctica.* — En una retorta de hierro se coloca serrín de madera dura (quebracho, algarrobo, cedro, etc.), se adapta un termómetro y se calienta. Una probeta sirve para recoger los productos de la destilación.

Se observará que hasta los 170° para un líquido constituido casi totalmente por agua.

De 170 a 270° se produce un desprendimiento abundante de gases, los que se pueden comprobar que son inflamables, acercando un mechero a la abertura de desprendimiento de la retorta. Destila además un líquido acuoso.

De 270 a 400° se produce una reacción exotérmica, lo que puede comprobarse retirando el mechero y se verá que el termómetro sigue ascendiendo y el proceso de destilación continua. En esta etapa destila un líquido viscoso, de color negro, que se condensa y ocupa la parte inferior del recipiente. Cuando ya no destila más se deja enfriar el aparato, tapando el tubo de desprendimiento de la retorta con un tapón.

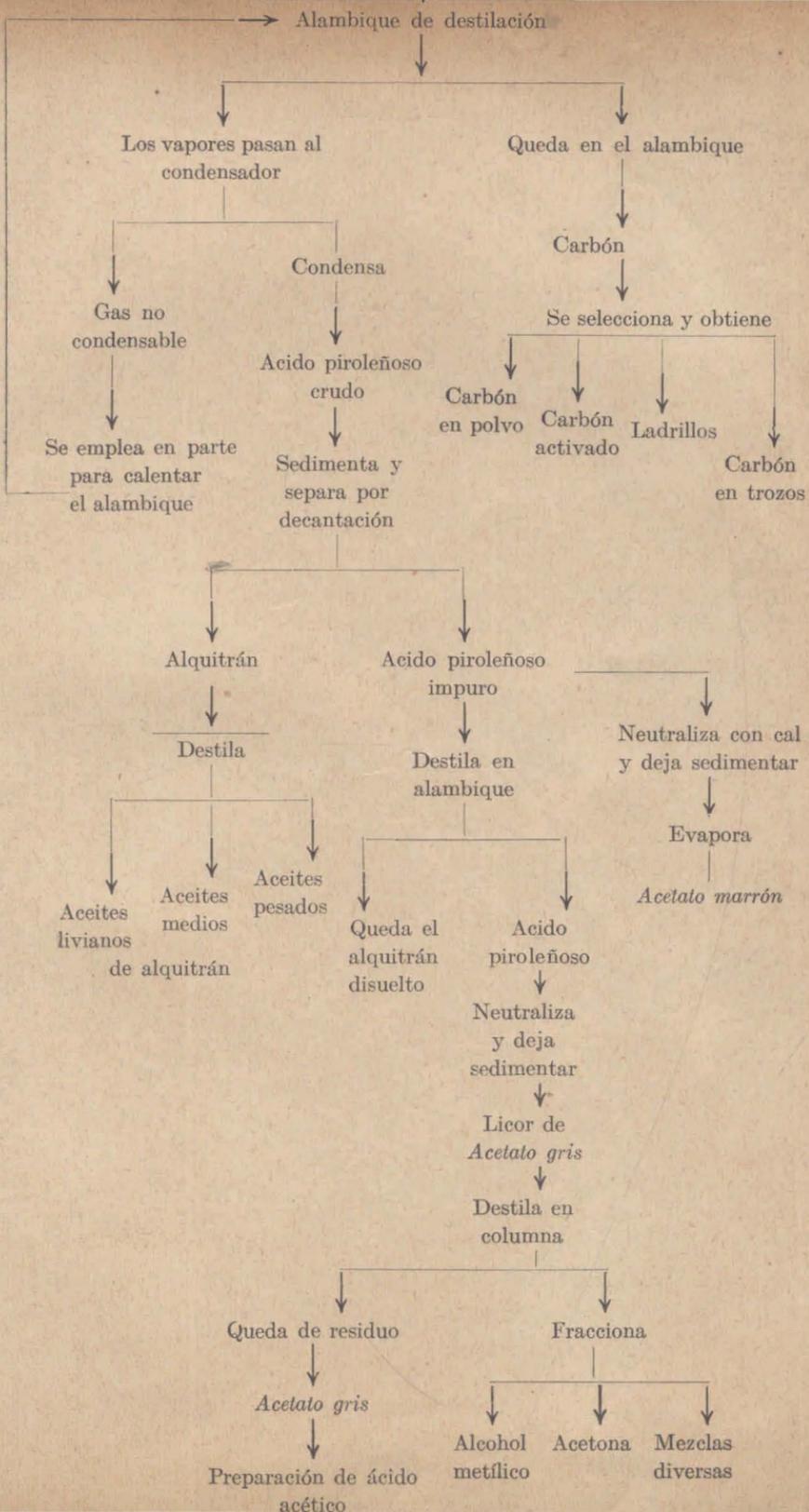
El líquido destilado por reposo se separa en dos capas. Una inferior viscosa y negra que constituye el *alquitrán de madera*. Una superior acuosa, de color amarillo más o menos intenso, de sabor ácido y olor a ácido acético característico que constituye el *ácido piroleñoso bruto*. En la parte superior nada una pequeña cantidad de líquido marrón que constituye el *alquitrán liviano*.

El líquido acuoso separado se comprueba que es ácido con un papel de tornasol. Se neutraliza con hidróxido de calcio, se pasa a un balón con tubo de desprendimiento y se destila. De este modo se recoge un líquido que tiene una mezcla de alcohol metílico y acetona, reconocibles por su olor y reacciones características. A una parte del líquido se le agrega ácido sulfúrico concentrado, ácido salicílico y se calienta, se observará el olor característico de la esencia de gualteria.

Al residuo que queda en el tubo se le agrega ácido sulfúrico y se destila nuevamente. Pasa ácido acético, reconocible por su olor característico y por sus reacciones. A una parte se le agrega ácido sulfúrico y alcohol etílico, se calienta, se observará olor característico de acetato de etilo o esencia de vinagre.

El *alquitrán inferior*, tiene olor característico y reacción ácida que se puede comprobar con un papel de filtro. ~~filtro~~ *humid*

Lo que queda en la retorta está constituido por carbón de retorta.



N O T A S

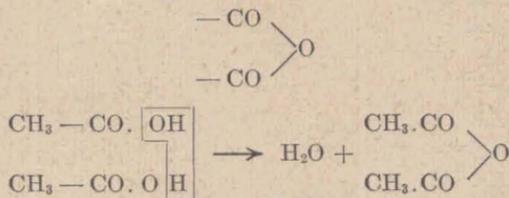
play

CAPITULO XV

✓ ANHIDRIDOS DE ACIDOS

ANHIDRIDOS DE ACIDOS. — Nomenclatura. — Preparación. — Propiedades. — Empleo. — ETERES OXIDOS. — Nomenclatura. — Preparación. Propiedades. — OXIDO DE ETILO. — *Preparación. Propiedades. Usos.* — ESTERES. — Esterificación. — Nomenclatura. — Preparación. — Propiedades. — ACETATO DE ETILO. — ACETATO DE AMILO. — *Propiedades.* GRASAS (LIPIDOS). Grasas y aceites. Constitución. Ceras. — *Grasas animales y vegetales.* — Saponificación de las grasas. — FOSFATIDOS. LIPIDOS.

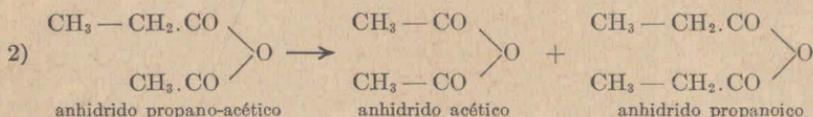
Los anhídridos de ácido resultan teóricamente de la unión de dos moléculas de ácido con pérdida de una de agua. Su grupo funcional es



Por analogía con los anhídridos de ácidos inorgánicos, fijando agua se transforman en ácidos.

Nomenclatura. — Se designan con el nombre del ácido del que provienen. Pueden ser mixtos, es decir, formados por la deshidratación de dos moléculas de ácidos distintos.

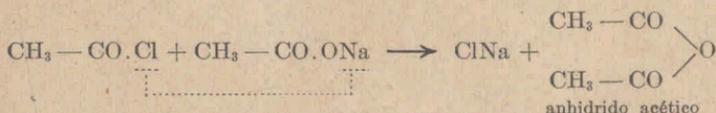
Los anhídridos mixtos son poco estables, ya que tienden a transformarse en mezclas de anhídridos simples por intercambio de sus radicales ácidos.



Preparación. — Se preparan por la acción de un cloruro de ácido sobre la sal alcalina de otro ácido.

Práctica. — En un matraz se colocan 60 g. de acetato de sodio anhidro, y desde un embudo de decantación se deja caer gota a gota cloruro de acetilo, (hasta gastar 42 g.) enfriando con agua. Se agita bien el contenido del matraz y destila el anhídrido acético calentando con poca llama. El líquido obtenido se agita con acetato de sodio (7 g.) y se redestila, recogiendo las porciones que pasan entre 132° y 140°. Se obtiene un líquido incoloro de olor picante que es el anhídrido acético.

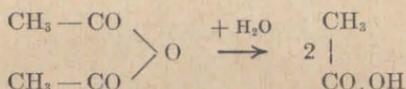
Teoría. — El cloruro de acetilo actúa sobre el acetato de sodio anhidro formando cloruro de sodio y anhídrido acético.



Propiedades. — Son líquidos volátiles que destilan sin descomponerse, de olor picante característico. Son solubles en el agua, que los descompone más o menos rápidamente.

Práctica. — Agítese 1 cm³ de anhídrido acético con 5 cm³ de agua, no se produce reacción ninguna y los líquidos no se mezclan. Calentando, se disuelve el anhídrido transformándose en ácido acético. Obsérvese el cambio de olor.

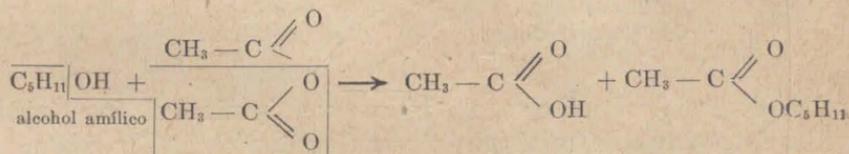
Teoría. — Por la acción del calor o por un contacto prolongado el anhídrido toma una molécula de agua y regenera el ácido.



Con los alcoholes dan directamente el éster correspondiente.

Práctica. — En un tubo de ensayo se calienta 1 cm³ de anhídrido acético con 2 cm³ de alcohol amílico. Se notará inmediatamente el olor característico de la esencia de bananas.

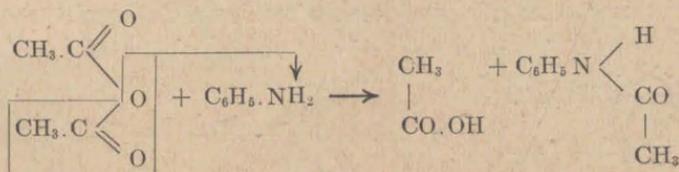
Teoría. — El anhídrido acético se combina con el alcohol formando el éster que en este caso es el acetato de amilo:



Con las aminas forma las amidas correspondientes.

Práctica. — En un tubo de ensayo caliéntese 2 c.c. de anhídrido acético con 2 c.c. de anilina, déjese enfriar, cristaliza un producto que es la acetanilida.

Teoría. — Un hidrógeno del grupo amina de la anilina se une a un carboxilo del anhídrido acético formando una molécula de ácido acético. El resto se une a la amina formándose una amida, en este caso la acetanilida.

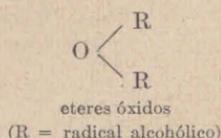
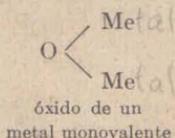


Empleo.— Los anhídros de ácido, principalmente el acético, se emplean en la síntesis química y en la industria.

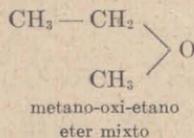
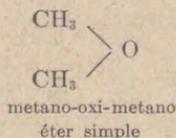
ETERES OXIDOS

Son compuestos que resultan de la substitución del hidrógeno del hidroxilo de los alcoholes por un radical alcohólico.

Así como en química mineral los óxidos resultan de la deshidratación de las bases, los éteres óxidos, análogos a éstos, resultante de la deshidratación de dos moléculas de alcohol. Son, pues, los óxidos de los radicales alcohólicos.

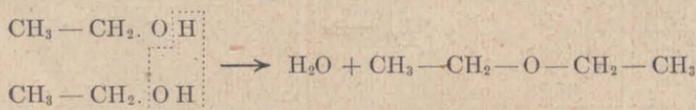


Cuando los dos radicales alcohólicos son iguales, el éter óxido recibe el nombre de *éter simple*, si son distintos, el de *éter mixto*:

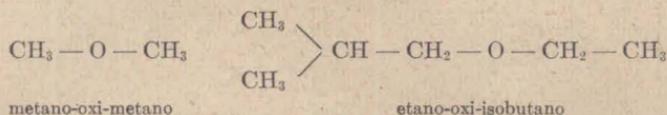


Estos cuerpos, por su génesis y por su fórmula, constituyen los anhídros de los alcoholes monovalentes, pero por sus propiedades, no responden a esta función relacionada a la química mineral.

Se les obtiene por deshidratación de *dos moléculas* de alcohol, (idénticas o no), con pérdida de *una molécula* de agua:

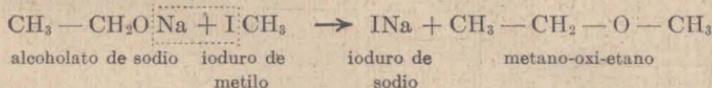


Nomenclatura.—Se designan con el nombre de los hidrocarburos de los cuales provienen los radicales alcohólicos, unidos por la partícula *oxi*. En el caso de los éteres mixtos, se nombra primero el hidrocarburo más simple:

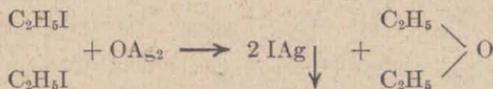


Se acostumbra también designarles como óxidos de los radicales que los forman: los compuestos anteriores se llamarían: óxido de metilo, óxido de etilo y de isobutilo.

Preparación.—Pueden obtenerse de un modo general por acción de los derivados halogenados sobre los alcoholatos. Esta síntesis (Williamson) demuestra y establece la fórmula de los éteres óxidos: el radical orgánico va a ocupar el lugar del sodio en la molécula del alcoholato:



Los derivados halogenados reaccionan también sobre el óxido de plata, o sobre los óxidos alcalinos, formando éteres óxidos:



Práctica.—En un balón de decantación (figura 79), se coloca una mezcla de 9 p. en peso de ácido sulfúrico concentrado y 5 p. en peso de alcohol, se calienta con cuidado a ebullición, el termómetro debe marcar entre 140 a 145°, y mediante un tubo de bromo cuya extremidad inferior se sumerge en el líquido que está hirviendo, se deja caer gota a gota alcohol con el 10 % de ácido sulfúrico concentrado en solución, sin interrumpir la ebullición. El líquido que destila se recoge en un recipiente bien enfriado. Se agita

con agua destilada, se pasa a una bola de decantación, se elimina la parte acuosa inferior, quedando una capa superior constituida por éter con algo de agua en solución.

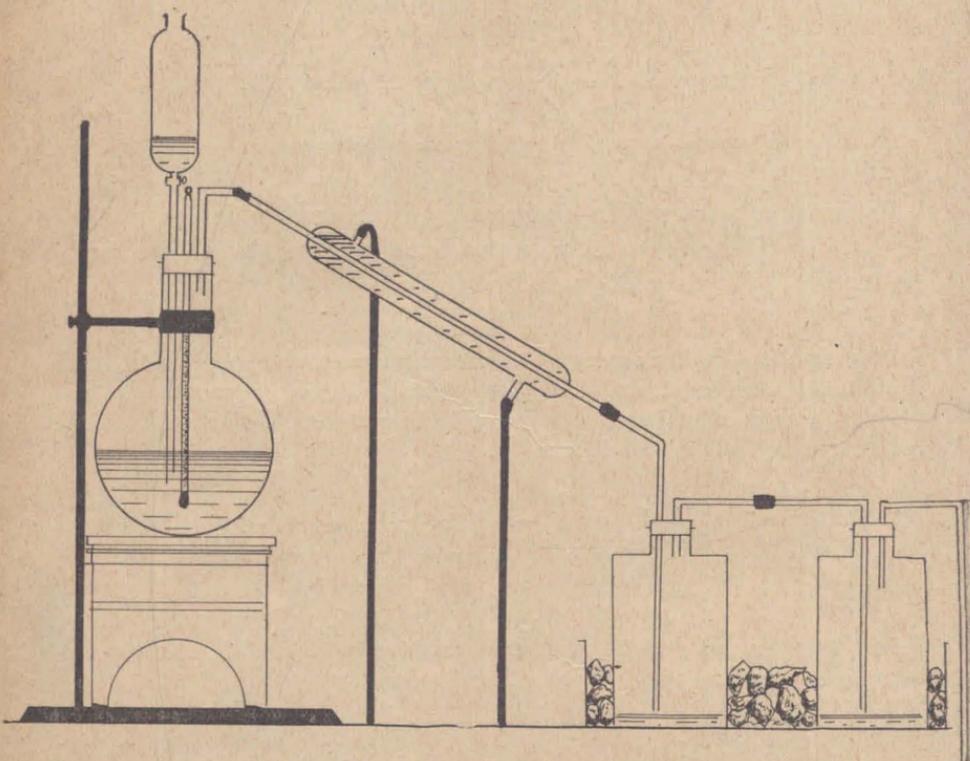
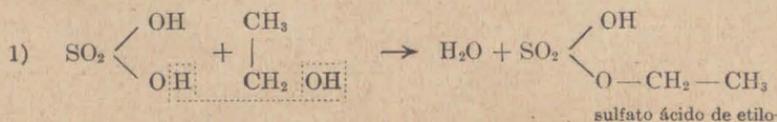
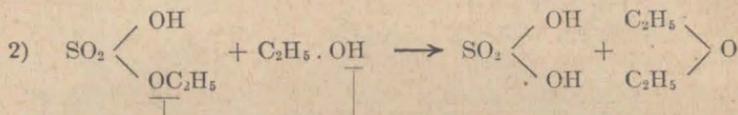


FIG. 79. — Preparación de éter sulfúrico.

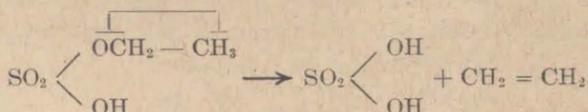
Teoría. — La reacción que conduce a la formación de éter óxido, no es una simple deshidratación, pues como ha demostrado Williamson, se forma primero el sulfato ácido del alcohol empleado. Consideremos la acción con el alcohol etílico.



Una segunda molécula de alcohol reacciona sobre el éster compuesto, con formación de éter óxido, regenerándose el ácido sulfúrico.



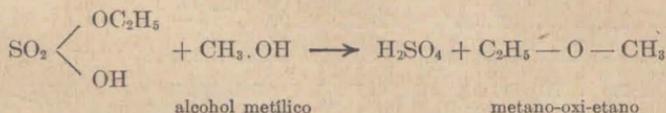
Si la temperatura fuese más elevada, se forma el hidrocarburo etilénico:



Como se observa en la fase (2), el ácido sulfúrico se regenera, y puede volver a entrar en el mismo ciclo de reacciones. Actúa en cierto modo como un catalizador, que interviene en la reacción.

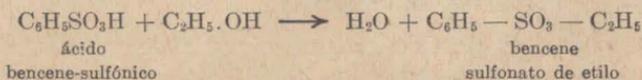
Pero el ácido sulfúrico no transforma en éter óxido más que una cantidad determinada de alcohol, pues el agua formada diluye el ácido y éste no puede actuar entonces como deshidratante.

Este método se utiliza también para preparar los éteres óxidos mixtos, haciendo actuar sobre el éter sulfúrico formado en la primera fase (1), un alcohol distinto al que eterifica al sulfúrico.



Los ácidos sulfónicos de la serie aromática tienen también la propiedad de formar éteres óxidos, cuando se les calienta con los alcoholes, teniendo la ventaja sobre el ácido sulfúrico de poder eterificar mayor cantidad de alcohol (hasta 100 veces su peso, mientras que el sulfúrico sólo 40-50 veces), y de no producir hidrocarburos etilénicos ni productos secundarios ácidos.

Con los ácidos sulfónicos la reacción se produce de la misma manera en dos fases: en la primera se forma un éter sal, que por acción de una nueva molécula de alcohol, regenera el ácido produciendo el éter óxido:



Este método sirve también para preparar los éteres mixtos.

Los éteres óxidos correspondientes a los alcoholes ricos en átomos de carbono, no pueden prepararse por acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol correspondiente, porque se transforma en hidrocarburos etilénicos en su mayor parte. Se obtienen calentando los alcoholes bajo presión en presencia de los clorhidratos de bases orgánicas débiles, por ejemplo clorhidrato de quinoleína. Los clorhidratos se disocian por hidrólisis y el ácido clorhídrico libre es el que provoca la formación del éter óxido.

Un método catalítico de preparación de éteres óxidos por vía seca consiste en hacer pasar los vapores de alcohol, sobre alúmina calcinada, regulando la temperatura a unos 240°, pues si ésta es más elevada, se forman sobre todo hidrocarburos no saturados. (Método de Senderens, y de Mailhe y Goudón).

Propiedades. — Los éteres óxidos son cuerpos muy estables, diferenciándose de los ésteres. Resisten la acción del agua, de los álcalis y de los ácidos. Al contrario de los ésteres o éteres compuestos, los éteres óxidos no se saponifican.

Son cuerpos poco activos químicamente.

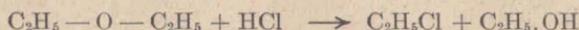
Práctica. — Agítese en varios tubos de ensayo éter con SO_4H_2 , agua destilada y solución concentrada de OHK. Dejando en reposo la mezcla el éter se separará en la parte superior sin haber sufrido ninguna modificación.

El primer término, metano-oxi-metano, $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$, es un gas fácilmente inflamable; los otros son líquidos o sólidos, según su peso molecular. Los primeros términos son más volátiles que los alcoholes correspondientes. En general tienen un olor más o menos agradable, son insolubles en agua, miscibles en todas proporciones con el alcohol, y son buenos disolventes de las materias grasas.

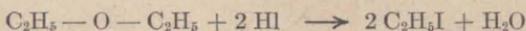
Práctica. — En varios tubos de ensayo agítese alcohol, aceite, y grasa con éter. Se verá que forman un líquido homogéneo por haberse disuelto en el éter.

Colóquese un poco de éter en una cápsula de porcelana y acérquesele un fósforo encendido. Se inflamará con mucha facilidad.

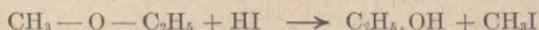
El ácido clorhídrico en exceso y a temperatura elevada los descompone en alcohol y en derivado halogenado.



El ácido bromhídrico y el ácido iodhídrico descomponen de igual manera los éteres óxidos; el ácido iodhídrico, empleado en exceso, lleva más allá su acción, pues actúa sobre el alcohol y lo transforma en derivado halogenado:



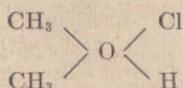
En el caso de un éter mixto, tratándolo por la cantidad de ácido iodhídrico exactamente necesaria para la reacción, el yodo se une al residuo alcohólico más simple:



El pentacloruro de fósforo transforma los éteres óxidos en cloruros alcohólicos:



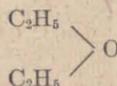
Los éteres óxidos tienen la propiedad de unirse a los ácidos y a ciertas sales metálicas. Friedel, quien fué el primero en descubrir las combinaciones del ácido clorhídrico con el éter metílico, asignó la siguiente fórmula al compuesto obtenido:



en la cual el oxígeno actúa como tetravalente. Estas combinaciones, en las que el oxígeno se comporta como el nitrógeno al formar sales amoniacales, derivan del radical hipotético monovalente $-\text{OH}_3$, llamado *oxonio*, y las combinaciones reciben también el nombre de oxonio.

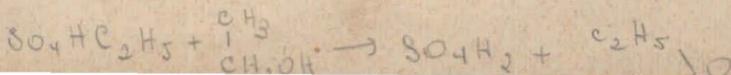
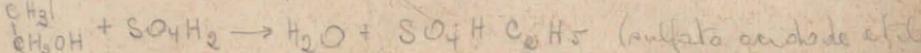
OXIDO DE ETILO

Eter - Eter etílico - Etano-oxi-etano - Eter sulfúrico



Es el más importante de los éteres óxidos; recibe comúnmente el nombre de éter sulfúrico por habersele obtenido partiendo del alcohol y del ácido sulfúrico.

Preparación del éter etílico



impropia
10 + 10

Preparación. — En el laboratorio y en la industria se le prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol etílico, calentando la mezcla a 140° (ver pág. 313).

Se obtiene un éter impuro, que contiene: agua, alcohol etílico, anhídrido sulfuroso, que provienen de una parcial descomposición del ácido empleado.

Para usarlo como anestésico, es necesario purificarlo lavándolo primero con agua, que elimina el alcohol y los productos ácidos, luego con álcalis, después con ácido sulfúrico concentrado, que elimina los compuestos etilénicos, luego otra vez con álcalis para neutralizar el exceso de ácido, y por último con agua. Se seca sobre cloruro de calcio o sobre sodio metálico, y se destila.

Propiedades. — Es un líquido incoloro, muy móvil, muy volátil, de sabor quemante y olor característico. Su densidad a 20° es de 0,715, pero sus vapores son más densos que el aire. Hierve a $34^{\circ}6$, a la presión normal. La evaporación rápida del éter produce un frío intenso. Los vapores son fácilmente inflamables, formando mezclas explosivas con el aire. Es poco soluble en el agua: 100 partes de agua disuelven a 15° doce partes de éter; y recíprocamente, cincuenta partes de éter disuelven una de agua.

Usos. — Es un excelente disolvente de grasas, resinas, de alcaloides, de algodón-pólvora, etc. Se le utiliza en medicina como anestésico general.

ESTERES

Esterificación. — *Los ésteres resultan de la acción de los ácidos minerales u orgánicos sobre los alcoholes.*

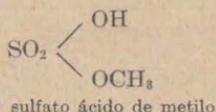
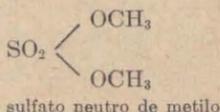
Corresponden a las sales de la serie inorgánica, y resultan de reemplazar el hidrógeno ácido por un radical alcohólico. Pueden también considerarse como los derivados obtenidos por sustitución del hidroxilo alcohólico por un resto halogénico monovalente.

La fórmula general, designando con R el resto halogénico, es $R-C_nH_{2n+1}$.

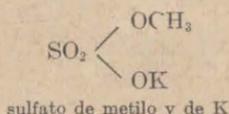
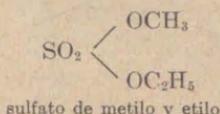
A pesar de su semejanza, estos cuerpos no son verdaderas sales: en solución acuosa no se disocian: *los ésteres no son electrólitos.*

Sus soluciones no dan las reacciones propias de los aniones, como ocurre en el caso de las sales metálicas. El sulfato de metilo $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$, por ejemplo, no precipita con el cloruro de bario.

Los ácidos polibásicos pueden formar ésteres ácidos y ésteres neutros, según que todos los hidrógenos ácidos hayan sido substituídos o que sólo haya sido parcial esta substitución por radicales orgánicos. Así por ej. el ácido sulfúrico puede formar un éster ácido y un éster neutro, con el alcohol metílico:



Estos ácidos polibásicos pueden también formar *ésteres mixtos*, cuando son distintos los restos que reemplazan los hidrógenos. Además, uno de estos substituyentes puede ser un metal:



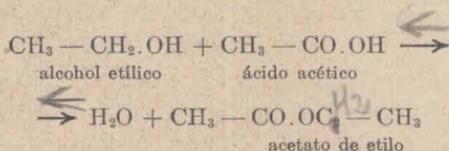
Los ésteres que forman los ácidos halogenados reciben el nombre de *ésteres simples*, y los que forman los otros ácidos el de *ésteres compuestos*.

Esta división no se mantiene actualmente.

Nomenclatura.—Se les designa como a las sales, enunciando primero el nombre del ácido, reemplazando la terminación *ico* de éste por *ato*, y luego el residuo alcohólico: ejemplo: el compuesto que resulta de la acción del ácido etanoico con el alcohol etílico, se llamará etanoato de etilo.

Los ácidos que por costumbre no se designan de acuerdo a la nomenclatura, ejemplo: ácido fórmico, acético, valerianico, etc., cambian también su terminación *ico* por la *ato*. Ejemplo: el cuerpo anterior, podrá llamarse también acetato de etilo.

Preparación. — Pueden prepararse por la acción directa de los ácidos sobre los alcoholes. La reacción, lenta a la temperatura ordinaria, se acelera grandemente a medida que se eleva:



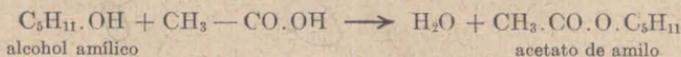
Esta reacción, como vimos, es reversible, y por lo tanto incompleta, haciendo reaccionar cantidades equimoleculares de alcohol y de ácido. Las cantidades de ester formado dependen también de la naturaleza del alcohol y del ácido.

Los alcoholes primarios dan una proporción de ester mayor que los secundarios, y éstos mayor que los terciarios.

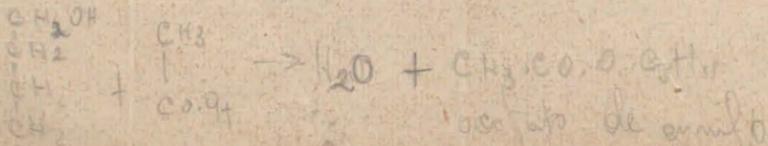
A medida que aumenta el peso molecular del alcohol, la proporción de éster formado disminuye.

Práctica. — En un balón provisto de refrigerante a reflujo se calienta una mezcla de 1 p. de alcohol amílico con 1,2 p. de ácido sulfúrico concentrado y 1 p. de ácido acético, durante una hora aproximadamente (mejor en baño maría) (ver fig. 60). Al cabo de ese tiempo, se retira el refrigerante de reflujo, se le adapta un refrigerante de Liebig descendente y se destila. Se recoge un líquido de olor a bananas, insoluble en el agua, con la cual conviene agitarlo para purificarlo (en una bola de decantación), retirando luego por la parte inferior el agua, quedará el acetato de amilo.

Teoría. — El hidrógeno ácido del ácido acético con el oxidrilo alcohólico del alcohol amílico, forma agua, uniéndose los dos radicales restantes para dar el acetato de amilo. El ácido sulfúrico interviene como catalizador, deshidratando el medio para evitar la acción reversible, es decir que el agua formada saponifique al éster.



Del mismo modo pueden prepararse distintos ésteres:



Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese ácido salicílico, agréguese alcohol metílico y ácido sulfúrico, caliéntese. Se formará salicilato de metilo de olor a esencia de gualteria.

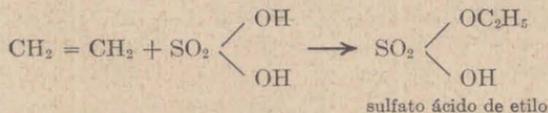
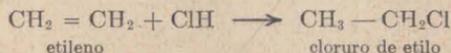
2º En un tubo de ensayo colóquese una pequeña cantidad de ácido benzoico, agréguese 1 cm³ de alcohol etílico y 1 cm. de ácido sulfúrico concentrado, caliéntese, se formará benzoato de etilo, de olor a frutas.

3º En un tubo de ensayo colóquese ácido acético 1 c.c., agréguese 1 c.c. de alcohol etílico y 1 c.c. de ácido sulfúrico concentrado, caliéntese, se formará acetato de etilo de olor a esencia de vinagre.

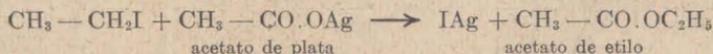
4º En un baloncito de destilación, colóquese una parte de ácido bórico, agréguese tres partes de alcohol metílico y 1 p. de ácido sulfúrico concentrado, ciérrese el baloncito con un tapón, caliéntese y cuando se desprendan vapores por el tubo de desprendimiento, inflámense acercándole un fósforo encendido. Se formará una llama de color verde intenso.

Teoría. — El ácido bórico forma con el alcohol metílico un éster que es volátil, el éster metilbórico. Este éster se caracteriza por arder con llama verde, lo que permite individualizarlo.

Ciertos ésteres se forman por unión de los hidrocarburos no saturados con los ácidos:



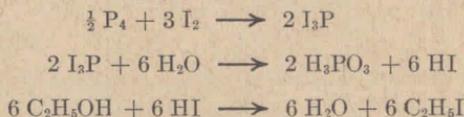
Un método cómodo para la obtención de ésteres consiste en hacer actuar un derivado halogenado fácil de obtener (generalmente un ioduro), sobre la sal de plata del ácido cuyo éster quiere prepararse:



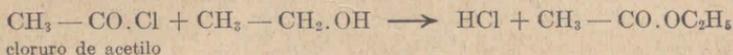
El cloro y el bromo actúan directamente sobre los hidrocarburos originando un derivado halogenado (éster halogenado):



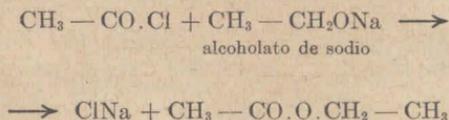
Para la preparación de los derivados iodados, es necesario utilizar un catalizador. Con excelentes resultados se emplea el fósforo blanco, o el rojo, más cómodo de manejar, que actúan formando tri-ioduro de fósforo, inestable, el cual reacciona con el agua produciendo ácido iodhídrico naciente, que actúa sobre el alcohol, formándose el derivado iodado y simultáneamente ácido fosforoso:



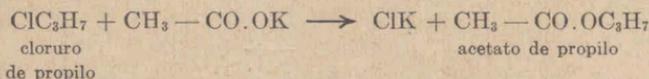
Los cloruros de ácidos reaccionan sobre los alcoholes formando los ésteres compuestos:



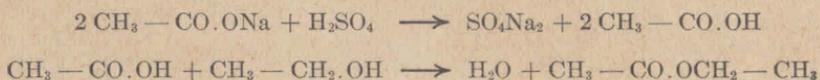
En vez del alcohol puede utilizarse el alcoholato:



Se obtienen fácilmente por la acción de los derivados halogenados sobre las sales alcalinas de los ácidos orgánicos:



Se obtienen los ésteres de los ácidos orgánicos por destilación de éstos o de sus sales con el alcohol correspondiente en presencia de ácido sulfúrico:



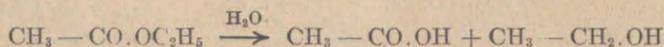
El ácido sulfúrico actúa en el caso de utilizarse la sal del ácido orgánico, descomponiendo ésta, y poniendo el ácido orgánico en libertad, pero además aumenta la cantidad de éster formado por su acción deshidratante, que elimina el agua que se produce en la reacción.

Propiedades de los ésteres. — En general son cuerpos líquidos, (los términos elevados son sólidos), poco solubles o insolubles en agua. Muchos de estos ésteres están dotados de olor agradable, y existen con abundancia en los aceites esenciales o esencias vegetales. Los cuerpos grasos comunes, (aceite, manteca, axungia, etc.), están constituidos por los ésteres de la glicerina; las ceras vegetales están formadas de los ésteres ácidos grasos superiores, (palmítico, esteárico, mirícico), con alcoholes monovalentes de elevado peso molecular.

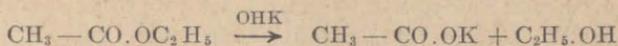
Saponificación. — *La reacción más importante de los ésteres es la transformación que sufren por acción del agua, especialmente en presencia de los ácidos o de los álcalis: se saponifican, es decir, fijan una molécula de agua regenerando el alcohol y el ácido. La saponificación es tanto más rápida cuanto mayor es la temperatura, la cantidad de agua presente y más fuerte el ácido (más disociado). Las bases saponifican también con rapidez los ésteres, más fácil en caliente. La reacción es total por ser irreversible.*

Sea por ejemplo un éster, acetato de etilo, cuya saponificación se realiza en medio ácido o alcalino: en el primer caso interviene el ión (H^+), en el segundo el ión (OH^-).

La reacción de saponificación se limita a la fijación de una molécula de agua, mediante la acción del ácido, que actúa catalíticamente.

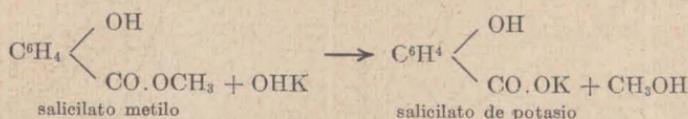


En presencia de las bases, la saponificación se realiza igual, pero los productos obtenidos son distintos, obteniéndose el alcohol y la sal del ácido de la base empleada:



Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese salicilato de metilo (unas gotas), agréguese unos trocitos de OHK y unos cm^3 de alcohol, caliéntese con refrigerante de reflujo unos 10 minutos. Déjese enfriar. El olor al salicilato de metilo ha desaparecido.

Teoría. — El éster se ha saponificado, transformándose en salicilato de potasio y alcohol metílico.



En las semillas de ciertos vegetales, en el jugo intestinal, etc., existen fermentos, llamados *lipasas*, que saponifican las grasas, pero que también pueden saponificar otros ésteres. Un medio ácido y la presencia de iones (Ca^{++}) son necesarios para que la acción se ejerza; en cambio los antisépticos (sales de mercurio, fluoruros, cianuros, etc.), retardan e impiden esta acción.

Acetato de etilo. - $\text{CH}_3 - \text{CO.O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Se obtiene por la acción del ácido sulfúrico sobre una mezcla de acetato de sodio seco y alcohol etílico. Líquido incoloro, de olor a vinagrillo, que hierve a $77^{\circ}5$.

Acetato de amilo. - Se prepara como el anterior, reemplazando el alcohol etílico por alcohol amílico. Líquido incoloro, de agradable olor a banana.

Se emplea conjuntamente con el anterior como disolvente del algodón pólvora y del acetato de celulosa en pinturas sistema «Duco», barnices, etc.

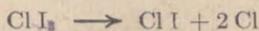
ESTERES HALOIDEOS

DERIVADOS HALOGENADOS

Han sido estudiados incidentalmente en páginas anteriores; sólo nos referiremos a algunos métodos de obtención y propiedades generales.

Obtención. — Pueden obtenerse por sustitución directa los derivados clorados y bromados. Con los primeros términos de la serie, la reacción es enérgica, pero a medida que aumenta el peso molecular, la reacción es más difícil; ciertos agentes: calor, luz solar, algunos cuerpos que actúan como catalizadores, facilitan la reacción. Entre éstos tenemos el iodo, que por acción del cloro se transforma en tricloruro

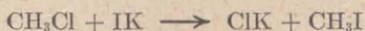
de iodo, Cl_2I que se descompone en presencia de cuerpos capaces de recibir un átomo de cloro, en monocloruro de iodo y en cloro naciente, el cual actúa sobre el hidrocarburo:



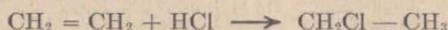
Los derivados iodados no pueden prepararse por acción del iodo sobre el hidrocarburo, por formarse al mismo tiempo ácido iodhídrico, el cual, reductor energético, actuando sobre el derivado iodado que se origina, regenera el hidrocarburo.



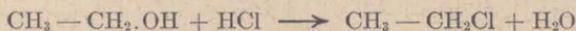
Los derivados iodados se obtienen indirectamente, substituyendo un átomo de otro halógeno en el hidrocarburo por el iodo:



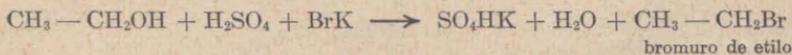
Los hidrocarburos etilénicos fijan con más o menos facilidad una molécula de hidrácido, formándose el derivado halogenado correspondiente.



Los ácidos halogenados reaccionan con los alcoholes formando los ésteres correspondientes:

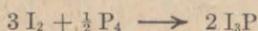


La reacción se realiza saturando el alcohol con el ácido halogenado, y calentando luego varias horas la mezcla. Pero la reacción se hace más fácilmente, y es por eso el método generalmente utilizado, calentando el alcohol, con ácido sulfúrico y la sal alcalina del ácido halogenado (cloruro o bromuro alcalino, los ioduros no pueden prepararse por este método por las razones indicadas).

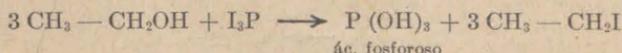


Otro procedimiento utilizado en la preparación de los ésteres haloideos, consiste en la acción de los compuestos halogenados del fósforo sobre los alcoholes. Como esta reacción es muy violenta, en ciertos casos, para la obtención de los ioduros y de los bromuros alcohólicos no se parte del Br_3P o del I_3P , sino del alcohol, del

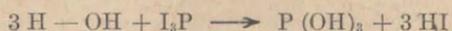
fósforo y del halógeno. Para preparar, por ejemplo, ioduro de etilo, se parte del alcohol etílico al 80 %, al cual se agrega fósforo rojo. Luego se va echando, poco a poco, iodo pulverizado: la reacción es exotérmica y conviene enfriar un poco la masa reaccionante. El iodo se combina con el fósforo dando triioduro de fósforo:



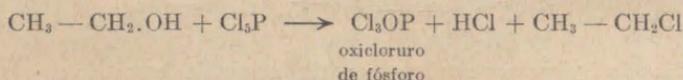
el cual reacciona sobre el alcohol formando ioduro de etilo y ácido fosforoso:



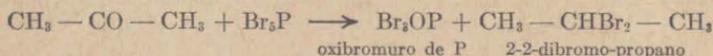
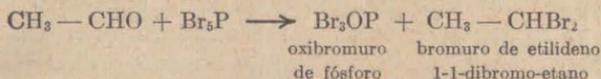
La acción que ejercen los derivados halogenados del fósforo sobre los alcoholes es análoga a la que tienen sobre el agua: es decir que la reacción se efectúa con el grupo hidroxilo: en el caso especial del agua, el resto carbonado está representado por el átomo de hidrógeno:



El pentacloruro de fósforo reacciona sobre los alcoholes, transformándolos en derivados clorados:



Si los compuestos halogenados del fósforo reaccionan sobre las aldehidas o sobre las cetonas, se obtienen derivados di-halogenados, por substitución del oxígeno por dos átomos de halógeno:



Propiedades. — Los derivados clorados de los primeros términos, y el bromuro de metilo, son gaseosos a la temperatura ordinaria; los otros ésteres halogenados son líquidos, los términos superiores son sólidos. El peso específico de los derivados clorados es inferior al agua, y disminuye con el aumento del número de los átomos de carbono.

Los bromuros y los ioduros son más densos que el agua, pero siguiendo la misma ley que los derivados clorados, los términos superiores son menos densos.

Los derivados bromados tienen un punto de ebullición superior al de los derivados clorados correspondientes; los derivados iodados hierven siempre a una temperatura más elevada que los bromados.

Los ésteres haloideos son insolubles en agua: solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Los primeros términos tienen un olor etéreo más o menos agradable.

No son electrolitos: el ion halógeno no es revelable directamente: no precipitan por lo menos de inmediato, con nitrato de plata, como las sales halogenadas inorgánicas.

GRASAS — LIPIDOS

Definición. — Con el nombre de *grasas, substancias grasas, o lípidos*, se designa una serie de cuerpos de origen vegetal o animal que presentan muchas propiedades comunes.

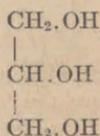
Son cuerpos *líquidos o sólidos, menos densos que el agua, insolubles en ella, poco solubles en alcohol frío y más en caliente. Solubles en éter, cloroformo, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, tricloruro etilénico, etc. Dejan en el papel una mancha duradera que no desaparece por la acción del calor (diferencia con los aceites esenciales).*

Según sean líquidos o sólidos a la temperatura a 20° se les llama *aceites o grasas*, respectivamente; aunque el nombre de grasas abarca a ambos.

Constitución. — Los cuerpos grasos neutros, o grasas, que existen en los organismos vegetales y animales, en los cuales desempeñan el papel de reservas alimenticias, están constituídas por los ésteres neutros de la glicerina con los ácidos ricos en carbono, es decir, de elevado peso molecular.

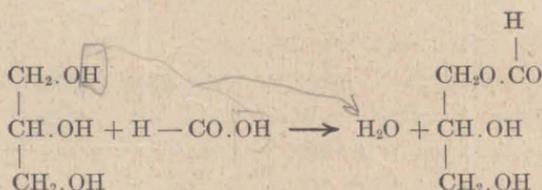
Chevreul estableció su constitución, y Berthelot realizó la síntesis.

La glicerina o mejor dicho glicerol, es un alcohol trivalente, dos veces primario y una secundario, derivado del propano; es el propanotriol (ver pág. 218).

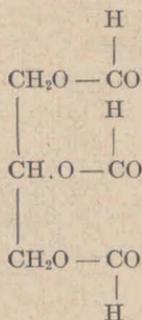


Los ácidos orgánicos reaccionan con la glicerina pudiendo actuar sobre sus tres funciones alcohólicas con otras tantas moléculas de ácidos monobásicos, formándose los correspondientes ésteres neutro. La esterificación se realiza en tres fases sucesivas.

Tomemos como ejemplo la esterificación por el más simple de los ácidos grasos: el ácido fórmico. En una primera faz, una molécula de ácido reacciona con uno de los grupos alcohólicos de la glicerina: se forma un éster, monoéster de la glicerina: la monoformina:



De una manera análoga, se obtienen sucesivamente la di- y la triformina:



Esta reacción es general para los otros ácidos orgánicos.

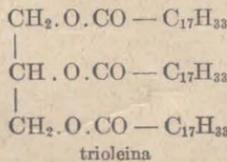
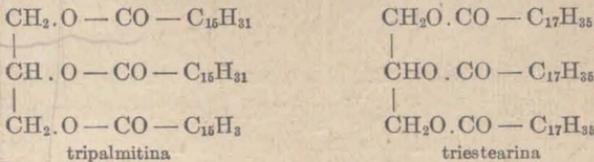
Las grasas están constituidas por los ésteres neutros, o sea aquellos que resultan de la esterificación de las tres funciones alcohólicas de la glicerina, con ácidos grasos de elevado número de átomos de carbono.

Entre estos ácidos los principales son: el ácido palmítico: $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}.\text{OH}$, el ácido esteárico, $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}.\text{OH}$, que pertenecen a la serie de los ácidos grasos saturados, y el ácido oléico, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}.\text{OH}$,

compuesto no saturado, cuya cadena lleva una doble ligadura, situada en el medio de la cadena, dividiéndola en dos partes iguales. La doble ligadura se halla entre los carbonos 9 y 10: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO} \cdot \text{OH}$.

La *tripalmitina* se encuentra en la mayor parte de las grasas y de los aceites: precipita cuando se enfría fuertemente el aceite de olivas. Cristaliza en pajuelas brillantes que funden a 61° .

La *triestearina* abunda en las grasas sólidas, especialmente en el sebo.



La *trioleina* constituye esencialmente los aceites, hallándose mezclada en mayor o menor proporción con triestearina y tripalmitina. La *trioleina* es líquida por encima de los $+10^\circ$, por enfriamiento cristaliza a $+5^\circ$.

Por acción de los vapores nitrosos, el ácido oleico, pasa a *elaidínico*, y el correspondiente éter, la *trioleina*, pasa a *trielaídina*, la cual es sólida.

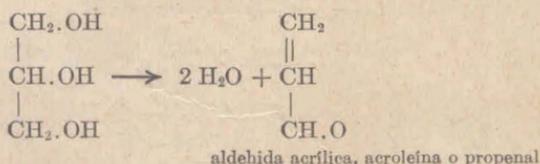
Como vemos, los ácidos grasos saturados forman ésteres sólidos, mientras que los ésteres del ácido no saturado, el ácido oleico, son líquidos. La *tripalmitina* y la *triestearina* predominan en las grasas sólidas; la *trioleina* en los aceites, o grasas líquidas. Las grasas naturales están constituídas por mezclas de estos tres ésteres glicéridos: cuanto mayor es la proporción de *trioleina* que contienen son tanto más líquidos. Los aceites están formados por soluciones de *tripalmitina* y de *triestearina* en *trioleina*.

Los aceites que provienen de los vegetales se encuentran generalmente en los granos. Para extraerlos, exprimen, ya entre placas

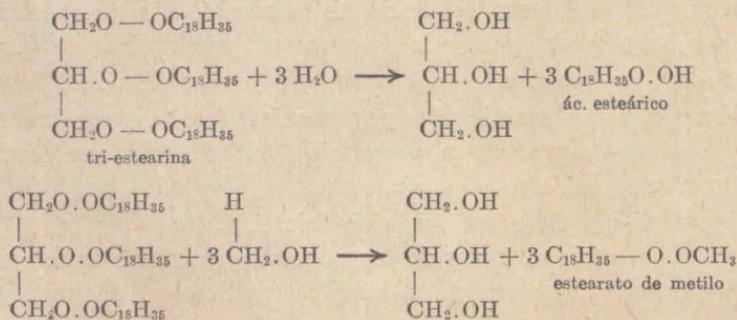
metálicas calentadas a temperaturas más o menos elevadas, o se disuelven mediante disolventes apropiados, (sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, etc.), que luego se eliminan por destilación.

Práctica. — Colóquese aceite (1 cm³ más o menos) en seis tubos de ensayo y agréguese a cada uno de ellos respectivamente: agua, alcohol, éter, cloroformo, benzol y nafta. Agítese y se verá que sólo los tubos que contienen el éter, cloroformo, benzol y nafta, disuelven el aceite.

Son cuerpos fijos, que calentados se descomponen a una temperatura más o menos elevada; la glicerina se transforma en una aldehído no saturado, llamada *acroleína*, dotada de un olor fuerte y muy irritante:



Las bases y el agua sobrecalentadas *saponifican* las grasas: la acción del agua está catalizada por la presencia de iones (H⁺) (ácidos) OH⁻ (bases). Los alcoholes monovalentes pueden desempeñar el mismo papel que el agua en la saponificación. En efecto, los alcoholes pertenecen al mismo tipo que el agua: H.OH y R.OH, en el caso del agua se forma glicerina y el ácido que la éterificaba, en el caso de los alcoholes, el éster correspondiente de este ácido:



La saponificación de las grasas con objeto de obtener la glicerina se realiza calentándolas en presencia de ácido sulfúrico, con vapor sobre-calentado, o con agua y diversos óxidos metálicos, (hidróxidos alcalinos, hidróxidos de calcio, óxido de plomo, de zinc, etc.). En estos casos se forman las sales correspondientes de los ácidos grasos: las sales alcalinas de estos ácidos reciben el nombre de *jabones*.

Otro método de saponificar las grasas, o sea, de descomponerlas en glicerina y ácidos grasos, está basado en el empleo de una *enzima*, llamada *lipasa*, que se encuentra en los granos de ricino.

La emulsión de grasa y semillas pulverizadas de ricino, con algo de ácido, es mantenida a una temperatura de 30° - 40° durante dos o tres días, al cabo de los cuales la saponificación es casi completa.

Agitados con agua (véase el tubo correspondiente) los aceites y las grasas fundidas se dividen en gotas muy finas que dan un líquido opaco, pero el fenómeno dura poco ya que pronto se reúnen entre sí y van a ocupar la superficie del líquido. En presencia de sustancias emulsionantes, jabón, por ejemplo, no sucede esto, sino que la suspensión se hace estable obteniéndose una verdadera emulsión.

Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese aceite de olivas 5 c.c. añádase 5 c.c. de agua de cal y agítese enérgicamente. Se formará un líquido blanco, opaco, semejante a la leche. Es una emulsión.

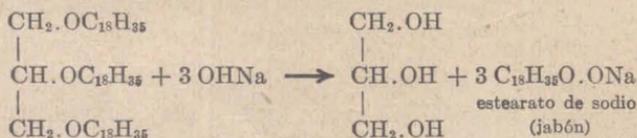
Teoría. — El agua de cal (un alcalino), saponifica parcialmente a los ésteres del aceite, formando jabones de calcio, que disolviéndose en el aceite permiten obtener una emulsión estable, constituida por gotas de agua, dispersas en aceite (emulsión de agua en aceite). (Véase inorgánica).

Si se repite el experimento, pero empleando en lugar de agua de cal una solución de jabón de sodio en agua, se obtendrá también una emulsión estable pero como el jabón de sodio es soluble en agua y no en el aceite la fase dispersada será el aceite y la dispersante el agua.

Las emulsiones son de gran importancia. En la alimentación, facilitan la asimilación de las grasas. La leche es una emulsión de grasa (manteca), emulsionada a favor de una albúmina, la caseína.

La saponificación puede hacerse calentando las grasas con ácidos, o bases alcalinas. Cuando la saponificación se hace con bases alcalinas se obtienen los jabones que son las sales de los ácidos grasos elevados.

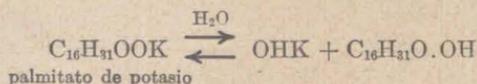
Para prepararlos, se descomponen las grasas haciéndolas hervir con soda o potasa, en grandes calderas; los cuerpos resultantes se llaman en general jabones, de ahí el nombre de saponificación que se da a esta descomposición en general



Práctica. — En una cápsula de porcelana se colocan 10 g. de aceite, se le agrega 20 cm³ de una sol. de OHNa al 30 %, se calienta agitando con una varilla hasta obtener un producto homogéneo. Se le agrega unos 50 cm³ de agua, se calienta para disolver el jabón formado y para separarlo del glicerol y álcali en exceso, se satura el líquido con cloruro de sodio: el jabón, o sea la sal de sodio de los ácidos grasos, sobrenada en el líquido. Se retira el líquido inferior: la pasta endurece por enfriamiento.

Los jabones están constituidos, pues, por una mezcla de oleato, palmitato y estearato de sodio o de potasio.

Los jabones se hidrolizan fuertemente en solución acuosa: se forman hidróxidos alcalinos y ácidos grasos en libertad:



El ácido graso liberado se une a la sal alcalina del jabón, no disociada, y se forma una combinación adicional, poco soluble, que

con el agua de una solución coloidal, la cual es la que produce por agitación una espuma persistente.

La antigua teoría que admite que las bases puestas en libertad por hidrólisis del jabón saponifican las grasas transformándolas en jabones solubles, y que a esto era debido la acción desengrasante de los jabones, no es admitida actualmente.

Sin estar por completo esclarecidas las causas de las propiedades deterativas y desengrasantes, parece que el coloide formado por la sal ácida actúa *adsorbiendo* las partículas que impurifican los tejidos a los cuales están adheridas.

Los iones metálicos, salvo los alcalinos, dan con los jabones, sales insolubles: es lo que ocurre con las sales de calcio, magnesio, hierro, etc.

Enranciamiento. — Abandonadas al aire, las grasas se *enrancian*: adquieren un olor particular y desagradable; este fenómeno es debido a una parcial saponificación provocada por microorganismos, al mismo tiempo que se forman aldehidos que son los que comunican el olor y gusto desagradable al aceite.

Ciertos aceites, como el de lino, contienen glicéridos de ácidos no saturados, más pobres en hidrógeno que el ácido oleico, como ser el ácido *linoleico* $C_{17}H_{31}CO.OH$. Al aire, estos ésteres se oxidan fácilmente, transformándose en compuestos sólidos, amorfos: los aceites que tienen esta propiedad reciben el nombre de *secantes*. Ciertos compuestos metálicos, (óxidos o boratos de plomo, de manganeso, de cobalto, etc.), aumentan esa propiedad secante: propiedad utilizada en pintura.

Práctica. — Sobre un portaobjetos aplíquese una capa delgada de aceite de lino y déjese expuesta al aire ambiente durante varios días, al final de los cuales se verá que se ha transformado en una resina sólida y transparente. Compárese con aceite de olivas o de maní.

Teoría. — El aceite de lino contiene ácidos grasos no saturados: oleico, linoleico y linolénico, los cuales fijan el oxígeno del aire y se transforman en una substancia resinosa transparente.

Ceras. — Las ceras son sustancias parecidas a las grasas por muchas de sus propiedades físicas, pero químicamente se diferencian por el hecho que en su constitución no interviene la glicerina: *son ésteres de alcoholes monovalentes de elevado número de átomos de carbono*. Los ácidos que intervienen en la constitución de las ceras son también ricos en carbono: desde $C_{16}H_{32}O_2$ hasta $C_{31}H_{62}O_2$. Los alcoholes más comunes que se encuentran en la cera son: cetílico, $C_{16}H_{33}OH$ y mirícico $C_{31}H_{63}OH$. Además, las ceras contienen hidrocarburos parafínicos de elevado número de carbonos.

Extracción de las grasas naturales. — Los principales aceites comestibles son extraídos de las semillas vegetales: oliva, maní, algodón, mirasol, etc. Se preparan también aceites para usos industriales: sésamo, colza, nabo, lino, etc.

En general se los separa de las sustancias con que están mezclados, sometiendo las semillas a fuertes presiones en prensas hidráulicas, primero en frío (aceites de primera expresión), y luego en caliente, aumentando al mismo tiempo la presión.

Algunos de estos aceites se utilizan después de una simple depuración por sedimentación, otros deben sufrir procesos especiales; eliminación de los ácidos grasos libres, agitándolos con sustancias alcalinas, y clarificación, con ácido sulfúrico, o filtrándolos sobre tierra fouler o Kieselguhr.

En otros casos, es necesario desodorizarlos empleando oxidantes, o por hidrogenación, operación esta última que puede producir el endurecimiento del aceite, transformándolo en una sustancia grasa sólida, sin olor y de aspecto muy agradable (aceites hidrogenados).

Para estos casos (aceites hidrogenados) es necesario realizar la hidrogenación en presencia de un catalizador (generalmente el níquel), muy dividido, a la temperatura de unos 180° con lo cual se consigue la ruptura de las dobles ligaduras y transformación consiguiente del ácido oleico en esteárico, debido a lo cual aumenta su punto de fusión y se hacen sólidos. (Recuérdese que la oleína es líquida y la estearina es sólida). Cuando se usan para la alimentación, estas grasas hidrogenadas, deben estar exentas del níquel empleado para prepararlas.

Manteca. — Es la grasa de la leche (que la contiene en la proporción del 3 al 4 %). Por centrifugación de la leche, se obtiene la *crema*, formada por la grasa dispersada en forma de emulsión en parte del suero de la leche (es una dispersión natural de agua en grasa).

Esta crema es sometida a un principio de fermentación láctica y luego a un enérgico batido para destruir la emulsión, separándose de este modo la manteca.

Grasas animales. — Las principales son, además de la manteca, la grasa de cerdo, el sebo de buey o de carnero, etc.

El sebo de buey contiene estearina y palmitina con 25 % de oleína.

La grasa de cerdo es una mezcla de oleína y estearina, predominando la oleína. Es blanca granulosa, con olor característico.

Grasas y aceites vegetales. — Las principales grasas son las de coco y cacao. La de cacao se extrae de las semillas de cacao, previamente tostadas y calientes, por presión. Es de color blanco amarillento y de olor aromático. Se emplea principalmente en medicina.

Entre los aceites comestibles, tenemos los de oliva, maní, algodón, semillas de mirasol, té, etc.

Estos dos últimos se emplean en grandes cantidades como sustitutos del de olivas.

Oleomargarina. — Es un sustituyente de la manteca de la que tiene su aspecto. Se funde sebo de buey, se enfría para que cristalice el ácido esteárico, luego se prensa fuertemente, pasa la oleomargarina y queda retenida por el filtro la estearina.

Margarina. — Se prepara con distintos tipos de grasa, entre ellas, con la oleomargarina.

Se funde la gr̄asa, se baten con 40 % de su peso de leche, que ha sufrido previamente la fermentación láctica para que tome el olor característico de la manteca, después del batido sufre un lavado y un malaxado adecuado. En algunos casos se la colorea y

aun aromatiza para hacerla más parecida a la manteca. Está privada de vitaminas, lo que constituye una de sus principales desventajas con respecto a la manteca.

Bujías esteáricas. — La materia prima utilizada es el sebo de buey o de carnero. Por saponificación se obtienen los ácidos grasos: oleico, palmítico y esteárico. Se colocan en bolsas de tela que se comprimen con la prensa hidráulica: el ácido oleico, líquido, filtra a través de la bolsa. La mezcla sólida de ácidos grasos, formada por ácidos palmítico y esteárico, recibe el nombre de *estearina*. Se funde y se echa en moldes especiales que llevan en su interior una mecha de algodón trenzado, ligeramente impregnada con solución débil de ácido bórico. Al enfriarse la estearina, se retiran las bujías de los moldes.

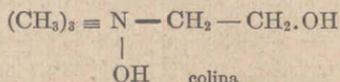
Las *velas* se fabrican directamente con sebo, y esa es la causa del mal olor que producen al arder, por quemarse la glicerina. La mecha no es trenzada, y de aquí la diferencia que puede observarse en la distinta manera de arder una bujía y una vela. En aquélla, el trenzado obliga a encorvarse la mecha en la llama y a consumirse con contacto del aire: la mecha no se eleva en el interior de la llama. En cambio, en las velas, la falta de trenzado hace que la mecha no arda, y se eleva en el interior de la llama.

El ácido bórico que impregna las mechas de las bujías, forma un vidrio fusible, cuando éstas se encienden, que la despabila por sí solo; en cambio, la falta de éste en la vela, obliga a despabilarla de cuando en cuando.

FOSFATIDOS

Los fosfátidos son ésteres del glicerol con ácidos grasos y el ácido fosfórico, siendo una de las funciones de este último, a su vez, esterificada por una base nitrogenada. Son, por lo tanto, glicéridos fosforados y nitrogenados.

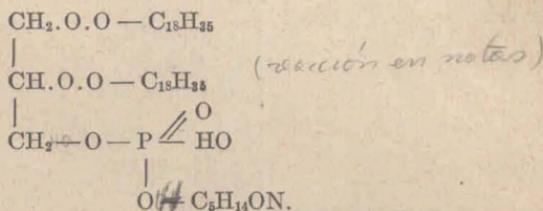
En uno de ellos, la lecitina, la base nitrogenada es la colina o trimetil-oxi-etanol-amonio.



P³H

P⁴H³

La fórmula de la lecitina sería por consiguiente:



Es una masa amarillenta, insoluble en la acetona, en frío y soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Con el agua forma fácilmente emulsiones.

Se emplea en medicina como reconstituyente general y en la industria para la preparación de emulsiones, jabones, chocolates blancos, etc.

LIPOIDES

Son muy semejantes a las materias grasas, sobre todo por su solubilidad, extra-ándose siempre, conjuntamente con ellas, pero se diferencian en que son difícilmente saponificables.

Fisiológicamente tienen una gran importancia; forman alrededor de las células verdaderas membranas difíciles de reconocer histológicamente, pero que actúa como membrana semi-permeable, aislando la célula del exterior o permitiendo una filtración selectiva.

Se distinguen en este grupo los siguientes tipos:

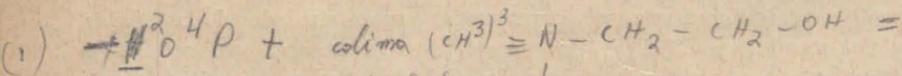
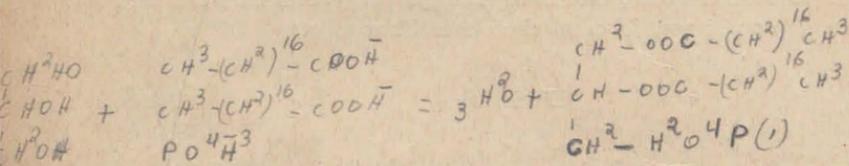
1. *Los cêridos*. — El alcohol que reemplaza al glicerol es monovalente, y de gran valor molecular (alcoholes de C₁₆ a C₃₁). Constituyen las llamadas vulgarmente ceras: cera de abejas, blanco de ballena, cera carnauba, etc.

2. *Cerebrósidos*. — Que dan por hidrólisis galactosa, ácidos grasos y materias nitrogenadas. Se les encuentra principalmente en el cerebro.

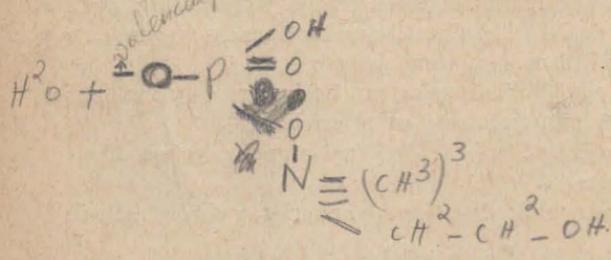
3. *Esteroles*. — Son alcoholes policíclicos. Existen en las grasas, ya sea libres o como ésteres de los ácidos grasos.

El principal esteroles es el zoocolesterol, de las grasas animales, y el fitosterol, de los vegetales.

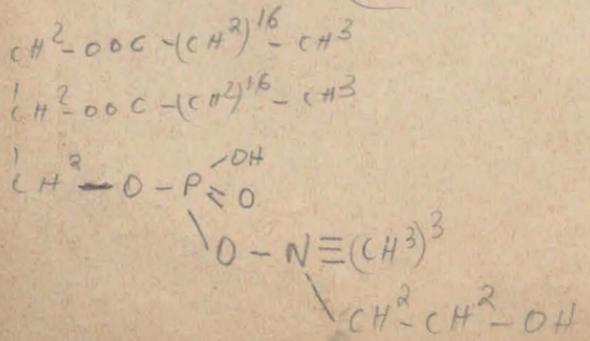
NOTAS



valencia para el radical de la glicerina



Total



CAPITULO XVI

✓ FUNCIONES NITROGENADAS

AMINAS. — *Nomenclatura.* — *Preparación.* — *Propiedades.* — **Metilamina.** — **AMIDAS.** — *Nomenclatura.* — *Preparación.* — *Propiedades.* — *Derivados del ácido carbónico.* — **UREA.** — *Preparación.* — *Propiedades.* — **NITRILOS.** — *Preparación.* — *Propiedades.* — **Compuestos cianogenados: Acido cianhídrico, cianógeno.** — **ISONITRILOS O CARBILAMINAS.**

Aminas. — Los compuestos descriptos en páginas anteriores pueden considerar derivados del tipo agua. Así, por ejemplo, los *alcoholes*, son los alquil y los *éteres óxidos*, los dialquil derivados del agua; los *ácidos*, de radicales ácidos que reciben el nombre de *ácidos*, etcétera.

H.O.H	CH ₃ .O.H	alcohol
	CH ₃ .O.CH ₃	éter óxido
	CH ₃ — CO.OH	ácido

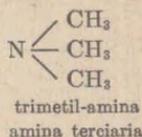
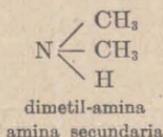
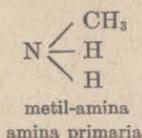
Estudiaremos ahora compuestos relacionados con el amoníaco.

Las **aminas** son los cuerpos que resultan de reemplazar uno, dos o tres átomos de hidrógeno del amoníaco por otros tantos radicales hidrocarbonados. *alquilicos*

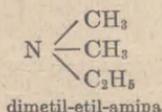
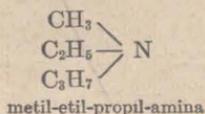
Se conocen también con el nombre de *amoníacos compuestos*, y por aproximarse por sus propiedades a los álcalis, se les llama *bases orgánicas*.

Estos cuerpos, y no los alcoholes, constituyen las verdaderas bases de la química orgánica.

Las aminas pueden ser *primarias*, *secundarias* o *terciarias*, según que uno, dos o los tres átomos de hidrógeno del amoníaco se hayan substituído por radicales:



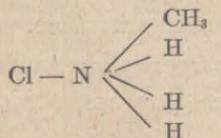
Los radicales unidos al nitrógeno pueden ser iguales o distintos, y las aminas reciben los nombres de *simples* y *mixtas*, respectivamente.



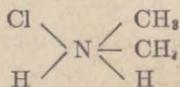
Se conocen también los derivados del radical amonio, en los cuales los cuatro átomos de hidrógeno están reemplazados total o parcialmente por radicales hidrocarbonados.

Nomenclatura. — Se designan de acuerdo al radical o grupos alcohólicos contenidos en la molécula, agregando la palabra amina, metil-amina, etil-amina, etc.

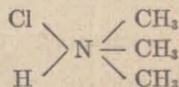
Las aminas se unen a los ácidos lo mismo que el amoníaco, formando sales de *amonio*. En estos casos, la terminación *ina* que se emplea para designar las aminas, se reemplaza por la terminación *onio*: el nitrógeno pasa de trivalente en las aminas, a pentavalente en las sales de amonio:



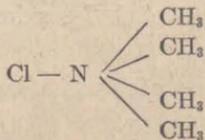
cloruro de metil-amonio



cloruro de di-metil-amonio



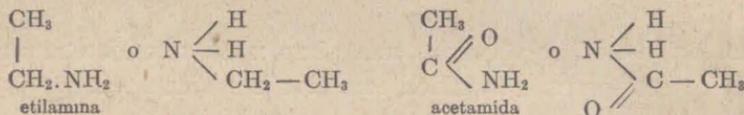
cloruro de trimetil amonio



cloruro de tetra-metil-amonio

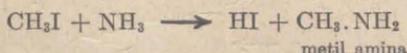
El radical monovalente — NH₂, recibe el nombre de grupo *amino* cuando se halla unido a un radical hidrocarbonado graso, (alquilo), o aromático, (arílico), los cuales reemplazan el tercer átomo de hidrógeno.

Este mismo grupo puede hallarse unido a un radical ácido, reemplazando el hidroxilo del grupo carboxilo: en este caso el grupo — NH₂ recibe el nombre de grupo *amido*, y el cuerpo resultante constituye una *amida*.



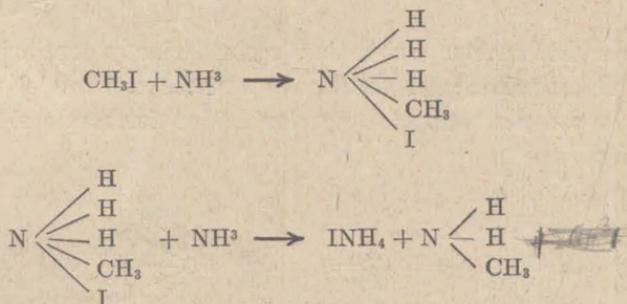
Preparación. — Solo trataremos de los métodos de preparación de las aminas primarias.

1º Los derivados halogenados reaccionan con el amoníaco formando aminas:



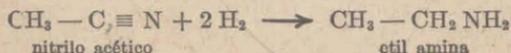
La reacción es mucho más compleja.

Se forma un derivado de adición que con otra molécula de NH₃ da la amina e ioduro de amonio.

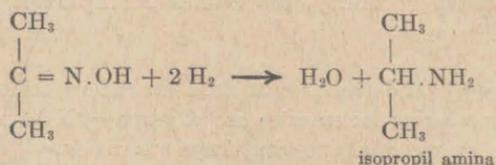


Haciendo actuar sobre esta amina nuevas moléculas de yoduro alcohólico se obtienen las aminas secundarias y terciarias.

2º Los nitrilos, compuestos caracterizados por la presencia de un radical (— C'≡N) son reducidos a aminas, por el hidrógeno nascente (producido por la acción del sodio sobre el alcohol, estaño y ácido clorhídrico), etc.

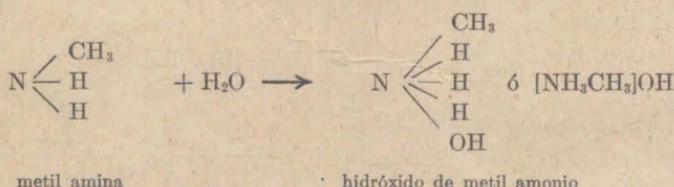


3º Las oximas también son reducidas por el hidrógeno formando aminas:

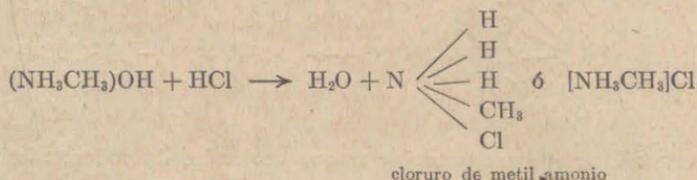


Propiedades. — Los términos más simples se asemejan mucho al amoníaco; son gases o líquidos con olor amoniacal característico; solubles en agua, y las soluciones son muy básicas.

Ocurre aquí lo mismo que cuando se disuelve amoníaco en el agua: se forma un *hidróxido de alquilamonio*, análogo al hidróxido de amonio:



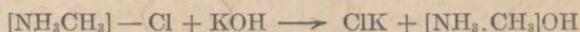
Todas las aminas primarias, secundarias y terciarias, son bases, como el amoníaco: las soluciones acuosas azulean el papel de tornasol, y son neutralizadas por los ácidos formando sales de *amonio substituídas*.



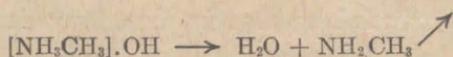
Las sales que se forman son estables, en cambio las aminas son volátiles: hirviendo una solución de metilamina en agua, se desprende la metilamina; la solución del cloruro de metilamonio es estable. Compárese con la solución de amoníaco y la de cloruro de amonio.

Práctica.—En un tubo de ensayo colóquense 0.50 grs. aproximadamente, de clorhidrato de metilamina y disuélvanse en unos 10 cm³ de agua. Agréguese 1 gr. de hidróxido de potasio sólido, y caliéntese. Compruébese el desprendimiento de un gas de olor amoniacal, característico y acercando al extremo abierto del tubo, un papel rojo de tornasol humedecido, obsérvese que lo azulea. Después de calentar un rato, el olor habrá desaparecido.

Teoría.—El hidróxido alcalino, base fija, descompone la sal de una base volátil (Bertollet). La metilamina que se desprende se reconoce por su olor y por azulear el papel de tornasol a causa de ser básica. Después de un rato de hervir, toda la amina ha destilado, y ya no se percibe su olor.



El hidrato de metilamonio se descompone por ebullición.



(Este es también un método práctico de preparar aminas, por descomposición de sus sales).

A diferencia de las aminas de peso molecular bajo, las aminas con muchos átomos de carbono, son *insolubles* en agua. Pero las sales que forman combinándose a los ácidos son *solubles* en agua.

Propiedades químicas.—Las aminas primarias reaccionan con el ácido nitroso, originando alcoholes y desprendiendo nitrógeno.

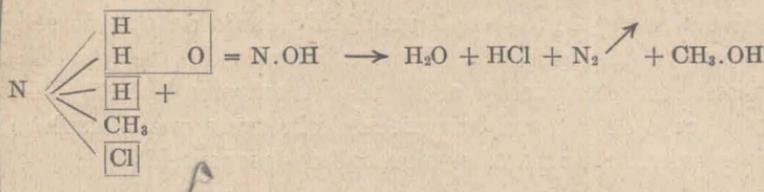
Práctica.—Disolver 0.5 gr. de cloruro de metilamonio en 2-3 cm³ de agua, agregar una gota de ácido clorhídrico y luego una 2-3 cm³ de solución de nitrito de sodio al 10 %. Obsérvese el desprendimiento de gas.

Teoría.—La reacción que ocurre, es la siguiente:

El ácido clorhídrico descompone el nitrito de sodio, formando cloruro de sodio y ácido nitroso:



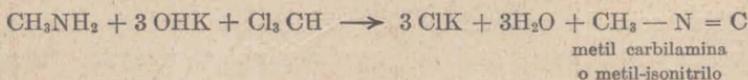
el cual reacciona con el cloruro de metilamonio, del siguiente modo:



Otra reacción que caracteriza a las aminas primarias es cuando se las calienta con cloroformo y álcalis: se produce una substancia dotada de un olor muy desagradable, llamada *carbilamina* o isonitrilo.

Práctica. — En un tubo de ensayo se colocan unos 0.5 grs. de cloruro de metilamonio, y se agregan dos gotas de cloroformo y unos 2-3 cm³ de solución de hidróxido de potasio al 30 %. Calentando suavemente, se producirá un olor intenso, muy desagradable.

Teoría. — La reacción que ocurre, es la siguiente:



METILAMINA

Fórmula: $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$

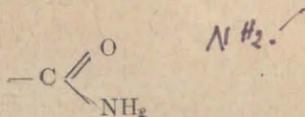
P. M. 31

Es el primer término de la serie. Se encuentra en el alquitrán de hulla, en las vinazas, (residuos de la fabricación del azúcar), y es un producto de desaminación de ciertos microorganismos. Es un gas incoloro, de olor fuertemente amoniacal; es el cuerpo más soluble en agua, la cual disuelve 1200 veces su volumen.

La dimetil y la trimetilamina se encuentran en los arenques, en los productos de destilación de las vinazas de las remolachas, en los pescados podridos, etc. Es un líquido de olor que recuerda al amoníaco.

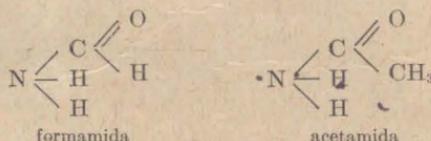
AMIDAS

El grupo funcional que las caracteriza es la agrupación atómica monovalente:

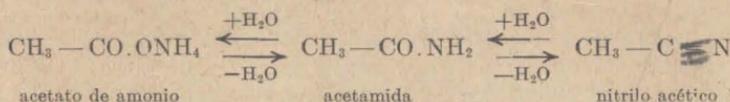


Por lo tanto, las amidas pueden considerarse derivadas del amoníaco, por substitución de un átomo de hidrógeno, por radicales ácidos. Pero también pueden considerarse como derivados de los ácidos por substitución en éstos del oxhidrilo por el radical NH_2 .

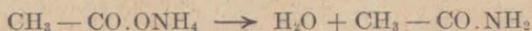
Nomenclatura.—Las amidas se designan con el nombre de los ácidos de los cuales derivan:



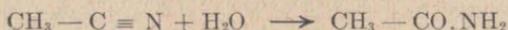
Las amidas son cuerpos intermediarios entre las sales amoniacales de los distintos ácidos orgánicos, y los nitrilos, (que estudiaremos a continuación). Difieren de las sales amoniacales en una molécula de agua de menos, y de los nitrilos por tener una molécula de agua de más:



Métodos de preparación.— Un método general de preparación consiste en deshidratar, por acción del calor, las sales amoniacales de los ácidos orgánicos:

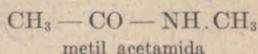


Inversamente los nitrilos fijan una molécula de agua transformándose en amidas:



La fijación de agua se realiza preferentemente utilizando una solución concentrada de ácido bromhídrico.

Reciben el nombre de *amidas substituídas*, aquellos cuerpos que resultan de reemplazar un átomo de hidrógeno del grupo amida NH_2 , por radicales orgánicos o lo que es equivalente, las amidas de las aminas:



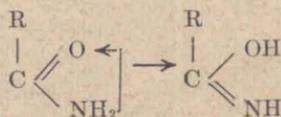
Propiedades.— Las amidas son cuerpos sólidos fáciles de cristalizar, generalmente solubles en agua y en los disolventes orgánicos. Son poco básicas, sólo se unen a los ácidos fuertes en soluciones alcohólicas o etéreas y en ausencia de agua, la cual hidroliza las combinaciones formadas.

El hidrógeno unido al nitrógeno, a causa del radical ácido, adquiere también propiedades ácidas, y puede ser reemplazado bastante fácilmente por metales, especialmente por el mercurio: estos compuestos mercúricos se forman por acción de la amida sobre el óxido de mercurio:



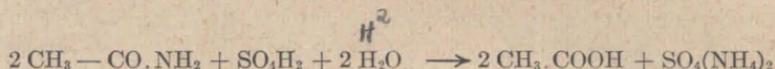
Esta propiedad de combinarse las amidas con óxidos metálicos, hace que se atribuya a las amidas una *fórmula amídica*, en vez de la fórmula común, *amínica*.

Por la fórmula amídica, un átomo de hidrógeno migra del grupo NH_2 al radical carbonilo, rompiendo la doble ligadura $\text{C} = \text{O}$, formándose un grupo OH , al mismo tiempo que aparece otra doble ligadura:



Práctica. — Hiérvase 0.5 de acetamida con ácido sulfúrico diluído, déjese enfriar y alcalínese con sol. de OHK, se notará el olor característico del NH₃.

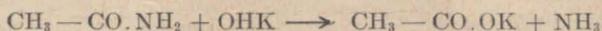
Teoría. — Por acción de los ácidos las amidas son descompuestas en sus generadores. Hirviendo las amidas con ácidos minerales, el ácido de la amida se pone en libertad, formándose amoníaco, el cual se combina al ácido mineral dando la sal amoniacal:



La potasa descompone al SO₄ (NH₄)₂ y deja el amoníaco en libertad.

(La acción del ácido consiste, pues, en fijar una molécula de agua sobre la amida y en descomponer luego la sal amoniacal formada).

Las bases actúan de un modo semejante, pero en este caso el amoníaco queda en libertad y se forma la sal metálica del ácido orgánico:



Práctica. — Se prueba esto colocando en un tubo de ensayo 0.5 de acetamida y solución de potasa caústica, calentando se desprende amoníaco.

Tratadas por el ácido nitroso, las amidas primarias se transforman en ácidos desprendiendo nitrógeno.



Práctica. — Procédase como en el caso de las aminas, utilizando acetamida. Compruébese el desprendimiento de nitrógeno.

DERIVADOS DEL ACIDO CARBONICO

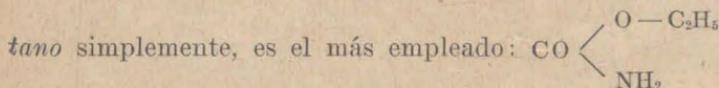
El ácido carbónico es estudiado en Química orgánica, pero sus derivados amidados merecen serlo en la serie orgánica.

El ácido carbónico es un ácido bibásico, puede, por lo tanto, formar dos amidas: la monoamida, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{cases}$, cuerpo a la vez ácido y amida, llamado *ácido carbámico*, y la diamida, $\text{CO} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$, conocida con el nombre de *urea*.

El ácido carbámico es desconocido al estado libre; son conocidos, en cambio, sus sales y sus ésteres. La sal de amonio se obtiene tratando el amoníaco con anhídrido carbónico, se forma mucho carbonato de amonio y poca cantidad de carbamato.



Los ésteres del ácido carbámico, que resultan de reemplazar el hidrógeno hidroxílico por radicales orgánicos, reciben el nombre de *uretanos*, y constituyen excelentes hipnóticos. El etil-uretano, o *uretano* simplemente, es el más empleado:



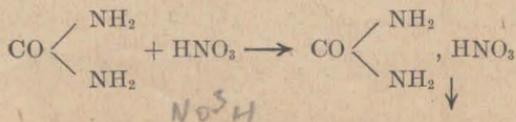
UREA

Diamida carbónica — Carbamida o diamida del ácido carbónico $\text{O} = \text{C} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$

Es el producto principal de la desasimilación de las sustancias proteicas en el hombre y en los carnívoros. En los hervívoros, los desechos azoados se eliminan al estado de ácido hipúrico.

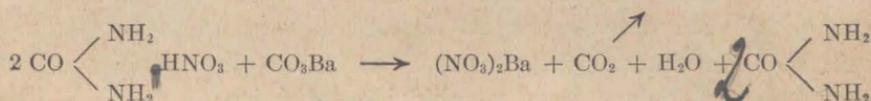
En la orina humana se halla en la proporción media de 25 gr. por litro.

Preparación. — Rouelle, su descubridor, la extrajo de la orina. Se concentra esta hasta consistencia siruposa, y se agrega un volumen igual de ácido nítrico.



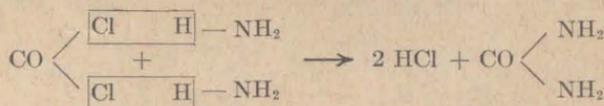
La urea se une al ácido formando un nitrato de urea poco soluble. Sólo se combina con una molécula de ácido nítrico.

El nitrato de urea así precipitado se halla coloreado en amarillo por las materias colorantes de la orina. Se disuelven los cristales en agua hirviente, y se agrega la cantidad necesaria de permanganato de potasio para destruir la coloración. Se trata entonces la solución con carbonato de bario, que deja la urea en libertad:

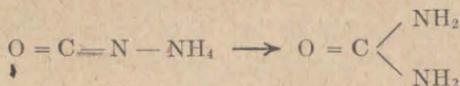


Evaporando a sequedad, se obtiene una mezcla de nitrato de bario y de urea. Colentando el residuo con alcohol, sólo la urea se disuelve, y evaporando el alcohol, se obtiene como residuo.

La urea puede obtenerse sintéticamente, tratando ^{el} ~~de~~ cloruro de carbonilo, o fósgeno, con amoníaco:



Otra síntesis, de una importancia trascendental por su significado histórico en la química orgánica, es la realizada por Wohler. Calentando el isocianato de amonio, sufre una transposición intramolecular, transformándose en urea:



Propiedades. — Es un cuerpo sólido, blanco, muy soluble en agua y alcohol.

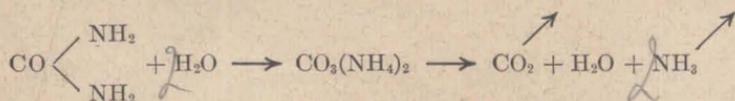
Práctica. — En un tubo de ensayo colóquese 1 cm³ de solución acuosa concentrada de urea y agréguese 5 cm³ de ácido nítrico concentrado. Se forma una substancia cristalina.

Teoría. — La urea da con el ácido nítrico, un nitrato poco soluble.

Aunque encierra dos agrupaciones NH_2 , es una base débil que sólo se une a un equivalente de ácido.

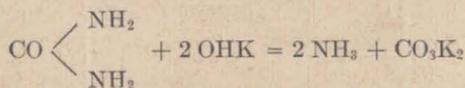
Como todas las amidas, la urea es saponificada por el agua, sobre todo en presencia de ácidos o bases, (iones H y OH-).

Un fermento especial, el *microoccus urae*, muy abundante en la naturaleza, ejerce la misma acción: fija sobre la urea una molécula de agua formando amoníaco y anhídrido carbónico, que se unen para dar carbonato de amonio. De ahí el olor amoniacal de las orinas en descomposición, porque el carbonato de amonio se descompone en amoníaco, agua y anhídrido carbónico:



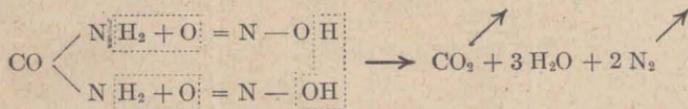
Práctica. — Caliéntese una solución de urea con sol. de OHK. Se desprende amoníaco.

Teoría. — La urea se descompone así:



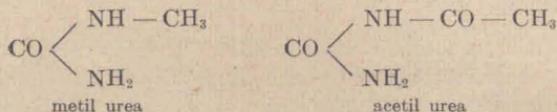
Práctica. — Mézclese 0.5 de urea con 0.2 de nitrito de sodio disuelto en 10 cm^3 de H_2O , se desprende nitrógeno.

Teoría. — El ácido nitroso, los hipocloritos, hipobromitos, etc., descomponen la urea poniendo nitrógeno en libertad:.



Midiendo el nitrógeno que se desprende, es posible conocer la cantidad de urea: los métodos de dosaje de la urea en la orina se basan en esa propiedad.

Ureínas y Ureídas. — La urea es una molécula del tipo del amoniaco: sus hidrógenos pueden reemplazarse por radicales alcohólicos o por radicales ácidos, obteniéndose respectivamente ureínas y ureídas.



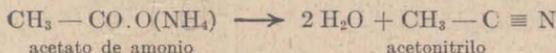
Las ureínas pueden ser primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias, según el número de átomos de hidrógeno reemplazados.

NITRILOS

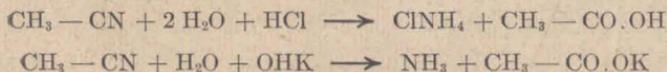
Nitrilos. — El grupo funcional que caracteriza a los nitrilos es el radical monovalente $-\text{C} \equiv \text{N}$.

Los nitrilos tienen estrechas relaciones con los ácidos orgánicos, las sales amoniacales de éstos, las amidas y las aminas.

Las sales amoniacales de los ácidos orgánicos por pérdida de dos moléculas de agua se transforman en nitrilos:—



Inversamente, los nitrilos se hidratan bajo la acción de los distintos ácidos (clorhídrico, sulfúrico), o de los álcalis en solución acuosa: el nitrógeno del nitrilo se transforma al estado de sal de amonio o de amoníaco libre y el grupo $-\text{C} \equiv \text{N}$ es reemplazado por el carboxilo. Esta reacción, comparable a la saponificación de los ésteres por los ácidos o los álcalis, recibe también el nombre de *saponificación de los nitrilos*:



Como productos intermediarios se forman amidas, lo que pone de manifiesto las relaciones entre ambas funciones.

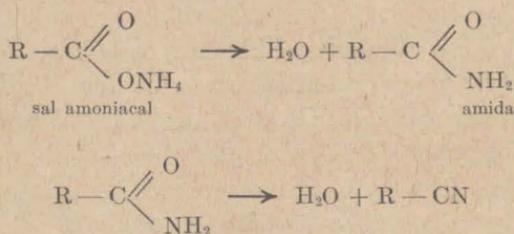
Los nitrilos pueden considerarse todos como derivados del más simple de ellos, el nitrilo fórmico, o ácido cianhídrico, por sustitución del hidrógeno de éste por los diferentes restos carbonados monovalentes. Así tendríamos:

Nitrilo fórmico. Acido cianhídrico	H — CN
Etano nitrilo o aceto nitrilo . . .	CH ₃ — CN
Propano nitrilo	CH ₃ — CH ₂ — CN

De aquí se deduce que los nitrilos resultan, teóricamente, de la sustitución del hidrógeno del ácido cianhídrico por distintos radicales alcohólicos, por lo cual también se les llama *cianuros orgánicos*. La nomenclatura será entonces:

Cianuro de metilo	CH ₃ — CN
» » etilo	CH ₃ — CH ₂ — CN

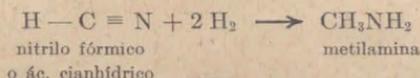
Preparación. — 1º Los nitrilos se forman por la acción de los agentes deshidratantes, como el anhidrido fosfórico, sobre las sales amoniacales de los ácidos orgánicos. La reacción se produce en dos fases: en la primera se forma una amida, que a su vez se deshidrata para dar el nitrilo:



Propiedades. — La actividad química de los nitrilos repósa en la triple ligadura que une el átomo de nitrógeno con el carbono, la que como en todos los casos, tiende a simplificarse. Esto hace que los nitrilos se cuenten entre los compuestos orgánicos más activos.

Hemos visto que por fijación de agua, se transforman en amidas y en ácidos, y que por reducción se convierten en aminas.

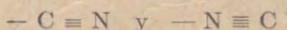
Hidrogenando los nitrilos, se obtienen las aminas correspondientes:



A excepción del nitrilo fórmico, que es ácido, los nitrilos son cuerpos neutros. Son por lo general líquidos incoloros, de olor etéreo. El ácido cianhídrico, primer término de la serie, es un gas muy venenoso.

Compuestos cianogenados. — Reciben este nombre, substancias orgánicas, caracterizadas por tener el radical monovalente —CN (cianógeno).

Este radical puede intervenir en dos formas isómeras, según el carbono esté unido al N con tres o cuatro valencias



el primero recibe el nombre de radical cianógeno, y su presencia caracteriza a los « nitrilos »; el segundo de « isocianógeno » caracterizando a los isonitrilos.

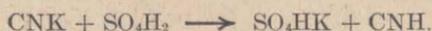
ACIDO CIANHIDRICO

Fórmula: CNH Sinominia: nitrilo fórmico — Acido prúsico P. M. 27

Se le llama nitrilo fórmico por considerársele derivado del ácido fórmico.

Estado natural. — Se encuentra en la naturaleza formando parte de muchos glucósidos contenidos en las semillas, hojas y cortezas de ciertos vegetales, principalmente « Prunáceas ». El ácido cianhídrico se pone en libertad cuando se trituran por ejemplo las hojas del laurel, cerezo, o las semillas de almendras amargas, en contacto con agua, por hidrolizarse el glucósido mediante un fermento, que también contiene el vegetal, en células distintas.

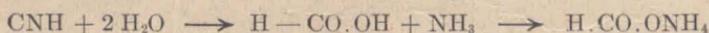
Preparación. — Se obtiene destilando una mezcla de cianuro de potasio con ácido sulfúrico.



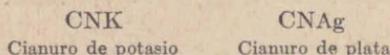
Precaución. — No se intente realizar esta preparación por el enorme peligro que representa la gran toxicidad de este gas.

Propiedades. — El ácido cianhídrico es un líquido incoloro muy volátil, con olor a almendras amargas.

Es muy soluble en el agua, pero al cabo del tiempo la solución se descompone, dando amoníaco y ácido fórmico que se combinan entre sí dando formiato de amonio.



Con los metales forma sales que se denominan cianuros.



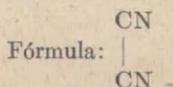
Es un veneno violentísimo.

Unos centigramos matan a un hombre casi instantáneamente.

Reconocimiento. — Se reconoce por su olor característico, y porque sus soluciones calentadas con hidróxido de potasio y ácido pícrico toman coloración roja debido a la formación de insopurpuro de potasio.

Usos. — Se emplea para combatir ciertas plagas de los vegetales los cuales son poco sensibles a su acción tóxica, mientras los animales sí. Se emplea también en la desratización de barcos, casas, etc.

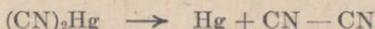
CIANOGENO



P. M. 52

Se le denomina también etano-dinitrilo o nitrilo-oxálico, haciéndolo derivar, ya sea del etano, por substitución de sus hidrógenos por nitrógeno o del ácido oxálico.

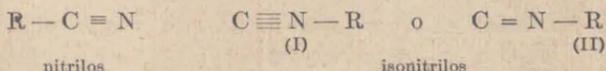
Preparación. — Se prepara calentando cianuro de mercurio, de preferencia en presencia de bicloruro de mercurio, que facilita la transformación.



Propiedades. — Es un gas venenoso, de olor picante característico. Arde en el aire, con llama purpúrea, transformándose en CO_2 y N_2 .

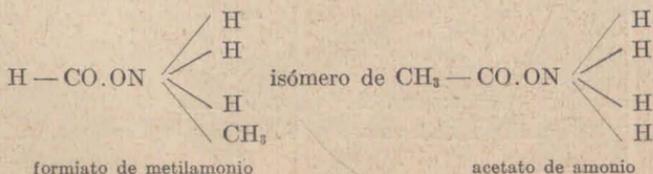
ISONITRILOS O CARBILAMINAS

Las carbilaminas con cuerpos isómeros de los nitrilos, en los cuales el radical orgánico se halla unido al nitrógeno del grupo CN, mientras que en los nitrilos se halla unido al carbono. A los isonitrilos se les atribuye una de las fórmulas siguientes, en una de las cuales (I) el nitrógeno actúa como pentavalente, y en la otra como trivalente, siendo en este caso el carbono bivalente (II):

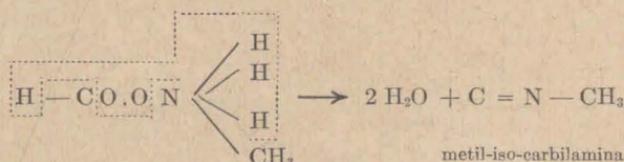


La segunda fórmula en la cual la molécula aparece como no saturada, y el carbono es bivalente, como en el óxido de carbono, es la que se halla más de acuerdo a los hechos experimentales, y es la generalmente adoptada (Nef).

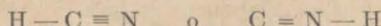
Demostración de la fórmula de los isonitrilos. — Como puede observarse por las fórmulas, los formiatos de aminas primarias son isómeros de las sales amoniacaes de los ácidos grasos:



Las sales amoniacales por pérdida de dos moléculas de agua se transforman en nitrilos; es lógico concebir que, de la misma manera, los formiatos de aminas primarias conduzcan por igual reacción a la formación de isonitrilos: el radical alcohólico se halla unido al nitrógeno:

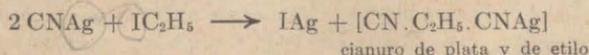


El formiato de amonio, que puede considerarse como el formiato de amina más simple, por deshidratación conduce al ácido cianhídrico, el cual deberá tener, de acuerdo a lo dicho, las formas tautómeras:

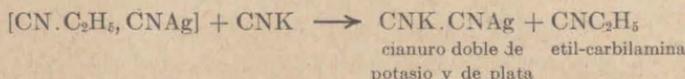


Este hecho halla su confirmación en que el ácido cianhídrico en ciertas reacciones se comporta como derivado nitrilo y en otras como isonitrilo.

Haciendo reaccionar los ioduros alcohólicos con cianuro de plata, se forman isocianuros (A. Gautier, 1866). La reacción se produce en dos fases: en la primera se forma ioduro de plata, y un cianuro doble de plata y del radical alcohólico:



El cianuro doble se calienta con una solución concentrada de cianuro de potasio: la carbilamina se pone en libertad y destila:

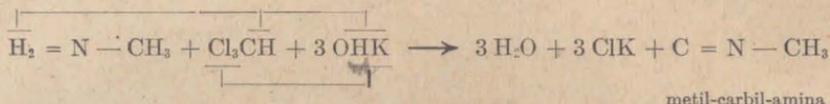


Esta reacción indicaría que el cianuro de plata reacciona en la forma isonitrílica, es decir que el átomo metálico se halla unido al nitrógeno, mientras que en el cianuro de potasio predomina la forma nitrílica:



Otro método general de preparación de isonitrilos consiste en calentar aminas primarias en presencia de álcalis, con los derivados trihalogenados del metano:

generalmente se emplea el cloroformo:



Propiedades. — Las carbilaminas son líquidos incoloros, muy móviles, dotadas de un olor repugnante, persistente y penetrante. Sus vapores son dañosos y causan intensas cefalalgias. Son de carácter neutro, y poco solubles en agua.

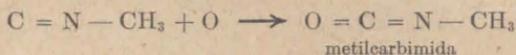
Calentadas a alta temperatura, se isomerizan en nitrilos.

El átomo de carbono, que funciona como bivalente, muestra una extraordinaria tendencia a reaccionar: se une al azufre, al oxígeno, al bromo, etc.

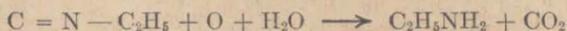
Los isonitrilos son resistentes a la acción de las bases; en cambio, los ácidos en presencia del agua los descomponen dando ácido fórmico y la amina primario del radical alcohólico de la isocarbilamina:



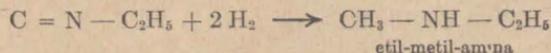
Por la acción de agentes oxidantes, como ser el óxido mercúrico, fijan un átomo de oxígeno transformándose en *carbimidas* o *isocianatos*:



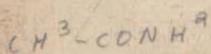
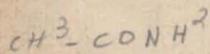
Por la acción de los oxidantes en presencia del agua (hipocloritos alcalinos), se forma una amina primaria y anhídrido carbónico:



Por hidrogenación, fijan cuatro átomos de hidrógeno, transformándose en aminas secundarias, uno de cuyos radicales es siempre el metilo:



NOTAS



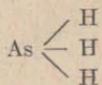
CAPITULO XVII

COMPUESTOS ORGANO-MINERALES

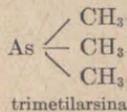
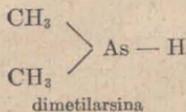
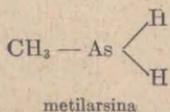
DERIVADOS DEL ARSENICO. — Arsinas. — DERIVADOS DEL FOSFORO. — Fosfinas. — COMPUESTOS ORGANOMETALICOS. — Compuestos órgano-halógeno-magnesianos.

Se designa con el nombre de compuestos organo-minerales, a los compuestos que resultan de la unión de un radical orgánico, con un metaloide distinto del oxígeno, del azufre, del nitrógeno y de los halógenos.

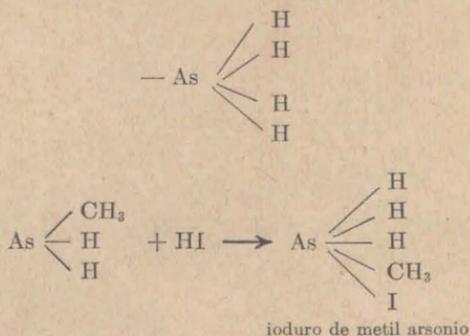
Derivados del arsénico.- Arsinas. — El arsénico se une a los radicales alcohólicos obteniéndose cuerpos análogos a las aminas. Estos compuestos pueden considerarse derivados de la arsenamina, o hidrógenos arseniado:



Como en el caso del nitrógeno, substituyendo los hidrógenos por radicales orgánicos, se obtienen compuestos análogos a las aminas, que reciben el nombre de *arsinas*:

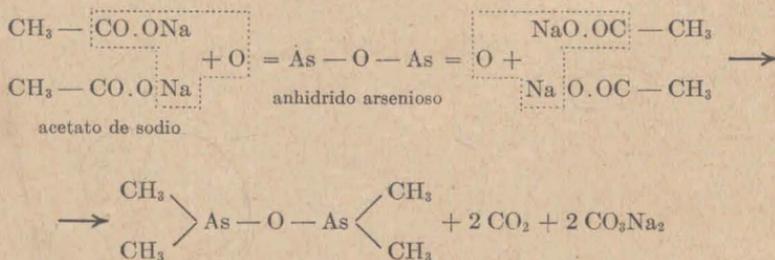


Estos cuerpos se unen a los hidrácidos formando derivados del arsénico pentavalente, que reciben el nombre de compuestos de *arsonio*:

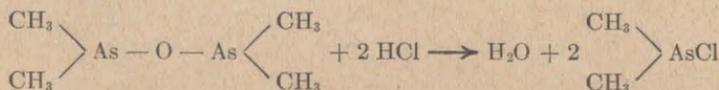


Las propiedades básicas de las arsinas son mucho menos pronunciadas que las de las aminas correspondientes.

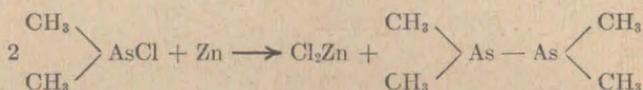
Destilando una mezcla de anhídrido arsenioso y de acetato de sodio, Cadet obtuvo, en 1760, un líquido que humeaba al aire, y cuya constitución fué establecida por Bunsen. En la reacción se produce carbonato de sodio, y un óxido de arsina, el *óxido de cacodilo*:



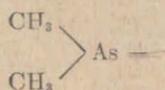
El óxido de cacodilo, por la acción del ácido clorhídrico, se transforma en *cloruro de cacodilo*:



Reduciendo este cloruro por el zinc en ausencia de aire, se obtiene una diarsina, llamada *dicacodilo*:

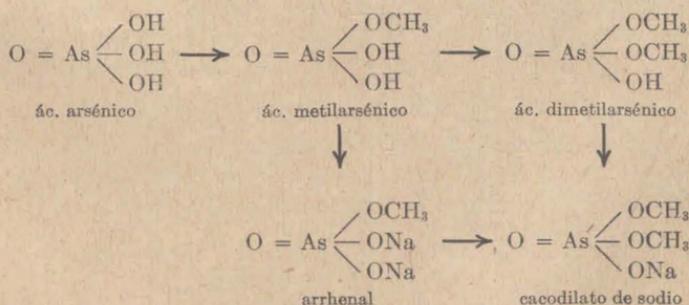


Como vemos, el cacodilo es el radical monovalente



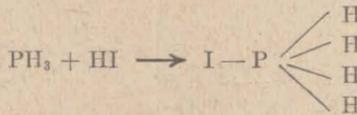
Este compuesto es muy importante por ser la base de dos medicamentos arsenicales orgánicos de gran valor terapéutico, el *arrenal* y el *cacodilato de sodio*. En estos compuestos la toxicidad del arsénico está fuertemente disminuida, pudiéndose administrar sin riesgo en dosis que contienen una proporción de arsénico tal que, si la misma cantidad se diese bajo la forma de arseniato o de arsenito, sería forzosamente mortal. Por lo tanto, *la toxicidad del arsénico está fuertemente disminuida por el hecho de estar combinado a un radical orgánico.* (Gautier).

El arrenal es la sal sódica del ácido metilarsénico; el cacodilato de sodio es la sal correspondiente del ácido dimetilarsénico. Estos dos ácidos derivan del ácido arsénico por substitución de grupos hidróxilos por radicales metilos:



Derivados del fósforo. - Fosfinas. — El hidrógeno fosforado, o *fosfamina*, se une al ácido iodhídrico en ausencia de agua, formando un compuesto sólido, el *ioduro de fosfonio*, compuesto poco estable

que el agua descompone en sus generadores:

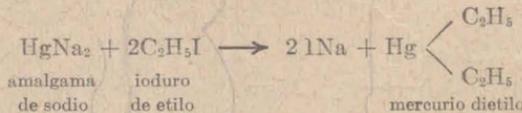


Se conocen combinaciones fosforadas análogas a las aminas, que resultan de reemplazar, total o parcialmente, los hidrógenos de la fosfamina por radicales alcohólicos. Las *fosfinas* obtenidas se distinguen de las aminas en que son mucho menos básicas, y más inestables, oxidándose al aire con mucha facilidad, y con tal violencia que se inflaman espontáneamente.

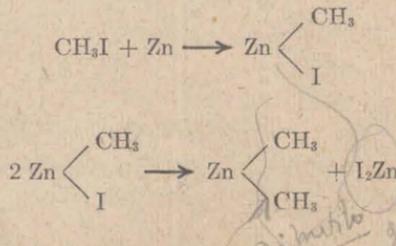
COMPUESTOS ORGANOS-METALICOS

Resultan de la unión de un metal con radicales orgánicos.

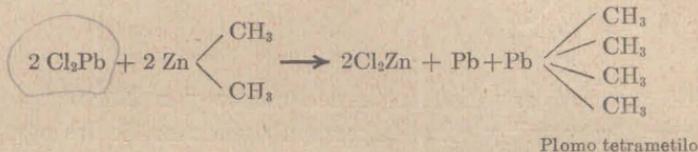
Los compuestos organo-metálicos pueden prepararse haciendo reaccionar los halogenuros alquílicos, de preferencia los ioduros, sobre los metales correspondientes, o mejor aún, sobre las aleaciones so-
dadas (Frankland):



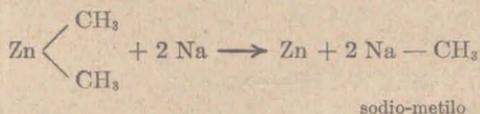
El zinc-metilo se prepara haciendo actuar el ioduro de metilo sobre una aleación de zinc y cobre. Se forma primeramente ioduro de zinc-metilo, que destilado en corriente de anhídrido carbónico se transforma en zinc-metilo:



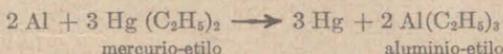
Los compuestos órgano-zíncicos se prestan admirablemente para preparar los derivados de los otros metales, por doble descomposición con otros halógenos metálicos (Blaise).



Calentando el zinc-metilo con metales alcalinos en tubos cerrados, se forma un derivado órgano-metálico del metal alcalino, con separación de zinc:

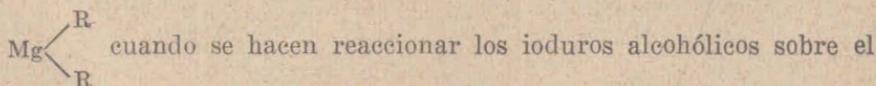


Los compuestos órgano-mercúricos son también descompuestos cuando se les trata con aluminio metálico:



Los derivados órgano-metálicos se hallan dotados de gran actividad reaccional: cambian sus radicales orgánicos por halógenos, por grupos hidróxilos, etc. Los derivados de metales fuertemente metálicos, son violentamente oxidados al aire, en contacto del cual se inflaman.

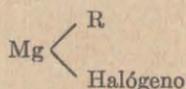
Compuestos órgano-halógenos-magnesianos. — El magnesio forma combinaciones orgánicas uniéndose a dos radicales orgánicos:



magnesio a la temperatura de 100°. Son cuerpos sólidos, muy difíciles de manejar, pues se inflaman aún en una atmósfera de anhídrido carbónico.

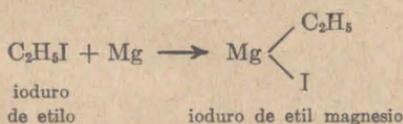
Mucho más importantes, por sus aplicaciones en química orgánica, son las combinaciones mixtas órgano-halógeno-magnesianas,

de la fórmula general



Estos cuerpos, estudiados primeramente por Barbier, lo fueron luego por Grignard, y constituyen sin duda uno de los agentes más importantes en la síntesis orgánica.

La preparación se realiza de la siguiente manera: el magnesio, recubierto de éter anhidro, se trata por el derivado halogenado. En la serie grasa, se utilizan preferentemente los ioduros alcohólicos.



Se admite que el éter interviene en la reacción.

Los compuestos órgano-magnesianos mixtos son cuerpos sólidos, cristalinos, que se combinan con una molécula de éter, la que retienen enérgicamente, y que no abandonan sino a temperatura elevada.

Como hemos visto estudiando las distintas funciones, las aplicaciones de los derivados órgano-magnesianos son múltiples.

N O T A S

N O T A S

CAPITULO XVIII

COMPUESTOS DE LA SERIE CICLICA

Compuestos homocíclicos. — Ciclanos. — *Nomenclatura. Preparación.* — **HIDROCARBUROS AROMATICOS.** — *Nomenclatura de los derivados bencénicos.* — *Propiedades de los compuestos aromáticos: Nitración. Sulfonación. Halogenación. Oxidación.* — **BENCENE Y HOMOLOGOS.** — **Bencene.** — *Derivados halogenados: Propiedades.* — *Derivados nitrogenados: Nitrados. Aminas.* — **Nitrobenceno. Anilina.** — **FENOLES.** — *Analogía y diferencia entre los fenoles y alcoholes.* — *Propiedades generales.* — **Fenol: Preparación. Propiedades. Usos.** — **Quinonas.** — **Derivados nitrados de los fenoles: Acido pícrico.** — **Alcoholes. Alcohol bencílico.** — **Aldehidos bencénicos: Aldehido benzoico.** — **Ácidos: Acido benzoico: Obtención. Separación por sublimación. Propiedades.** — **NUCLEOS BENCENICOS CONJUGADOS Y CONDENSADOS.** — **Naftaleno.** — **Antraceno.** — **COMPUESTOS HETEROCICLICOS.** — **Quinolina.** — *Nociones sobre colorantes.*

Los hidrocarburos y derivados que hemos estudiado hasta el presente, son casi exclusivamente combinaciones de cadena abierta, salvo algunos raros casos, (por ej.: las lactonas y los glúcidos), en las cuales los elementos que las forman constituyen entre sí una cadena cerrada. Pero estos compuestos son transformados con extraordinaria facilidad en compuestos de cadena abierta, por lo que deben considerarse como perteneciendo a la serie grasa.

Existe, en cambio, un gran número de *compuestos cíclicos* en los cuales los átomos constituyentes forman una cadena cerrada estable frente a las diversas acciones químicas, y cuyas propiedades difieren de las que poseen los compuestos de la serie grasa.

Los compuestos cíclicos se caracterizan por la existencia, en su molécula, de una cadena pluriatómica cerrada. El anillo constituye una entidad química que actúa íntegramente en ciertas reacciones, y es un soporte, al cual se hallan unidas las funciones. Las substancias orgánicas que poseen núcleos de esa naturaleza reciben el nombre de *compuestos cíclicos*. La cadena pluriatómica que constituye el anillo, puede hallarse formada exclusivamente por átomos de carbono, y en este caso los compuestos correspondientes reciben el nombre de *isocíclicos*. En otros casos, el anillo está formado no sólo por átomos de carbono, sino también por los de otros elementos; estos compuestos reciben el nombre de *heterocíclicos*.

Los compuestos cíclicos, homo y heterocíclicos, se clasifican según el número de átomos de carbono que forman el anillo.

Se observa que la tendencia a formar núcleo y la resistencia de este frente a los distintos reactivos, es variable y depende del número de átomos que forman el núcleo: los anillos de tres y cuatro átomos de carbono se forman con dificultad y se abren fácilmente, transformándose en compuestos de cadena abierta, o sea derivados parafínicos, en cambio, los compuestos cuyo núcleo tiene cinco y seis átomos de carbono, tienen gran tendencia a formarse y son muy resistentes a la apertura.

Los compuestos homocíclicos se dividen en:

1º *Compuestos alicíclicos*, con ligaduras simples o en algunos casos enlaces dobles, que comprende los cuerpos designados con el nombre de *cicloparafinas*, por poseer ciclos y las propiedades de los compuestos de cadena abierta.

2º *Compuestos aromáticos o bencénicos*, con ligaduras dobles, de carácter netamente nuclear, (propiedades típicas que veremos más adelante). Entre éstos se hallan algunos cuyo núcleo es simple, por ejemplo, el benceno, y otros formados por dos, (naftaleno), o más núcleos que tienen un vértice o un lado común. Los núcleos en este caso pueden ser todos homocíclicos o alguno de ellos heterocíclicos.

COMPUESTOS HOMOCICLICOS

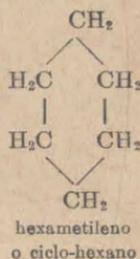
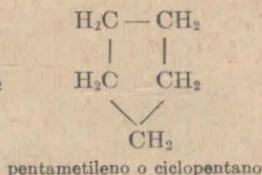
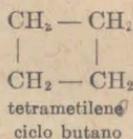
Ciclanos

Constituyen los carburos cíclicos más simples.

En un ciclo carbonado en el cual todas las ligaduras son simples, cada átomo de carbono, que cambia dos valencias con otros dos átomos de su misma naturaleza, posee todavía dos valencias libres, las cuales pueden ser saturadas por dos átomos de hidrógeno. En este caso, cada eslabón del anillo estará constituido por grupos CH_2 , y el ciclo formado por n eslabones de grupos CH_2 .

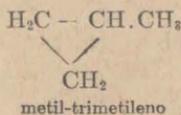
Nomenclatura. — El grupo CH_2 recibe el nombre de *metileno*: de ahí que los hidrocarburos ciclánicos reciban también el nombre de *di-tetra-penta-hexametilénicos*, de acuerdo al número de grupos metilénicos que forman el ciclo.

Se les designa también anteponiendo el nombre ciclo al hidrocarburo forménico de que derivan: ciciopropano, ciclopentano, etc.



La fórmula general de los ciclanos es, pues, $(\text{CH}_2)^n$, o también C_nH_{2n} , de donde se deduce que son isómeros con los hidrocarburos etilénicos. Pero mientras éstos son hidrocarburos no saturados, los ciclanos se comportan como hidrocarburos saturados, y por sus propiedades generales son totalmente comparables a los hidrocarburos forménicos.

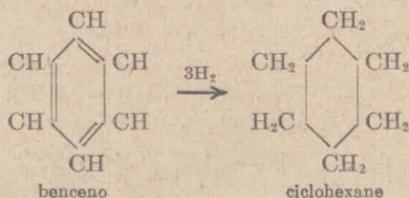
Los ciclanos, cuya fórmula fué dada anteriormente, constituyen los hidrocarburos fundamentales de cada serie: los homólogos se forman por introducción de cadenas laterales que reemplazan los hidrógenos metilénicos:



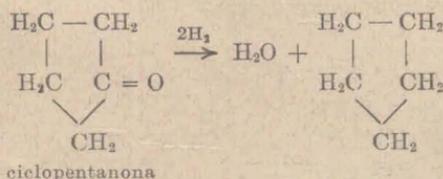
Los compuestos metilénicos tienen todas las propiedades generales de los hidrocarburos saturados. Los hidrógenos pueden reemplazarse por otros elementos,

por radicales, grupos funcionales, etc., semejantes por sus propiedades a los compuestos alifáticos, por lo que algunos autores los llaman *derivados alicíclicos*.

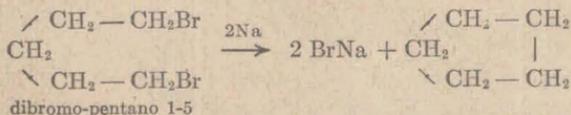
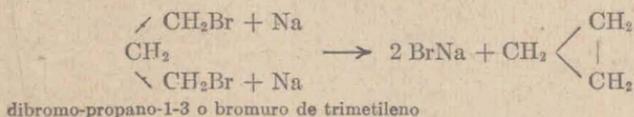
Preparación. — Todos los ciclanos pueden prepararse de los respectivos hidrocarburos aromáticos, por hidrogenación catalítica en presencia de níquel (Sabatier y Senderens).



Algunos compuestos poseen el núcleo de los ciclanos, pero en su molécula existen otras funciones (cetonas); estos compuestos se transforman por hidrogenación en los ciclanos correspondientes:

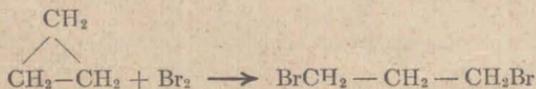


En general, los ciclanos y sus derivados se obtienen por la acción del sodio sobre los compuestos di-halogenados convenientemente elegidos. Sea por ejemplo:



La estabilidad de los núcleos disminuye cuando se pasa de los derivados hexametilénicos a los trimetilénicos.

El trimetileno, sometido a la acción enérgica del bromo, se combina a éste *por adición* (como si se tratara de un derivado etilénico), y se forma el 1-3-dibromo-propano con ruptura del núcleo:

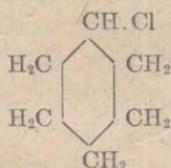


Esta reacción no se produce con los derivados cuyo núcleo contiene cuatro, cinco o seis átomos de carbono.

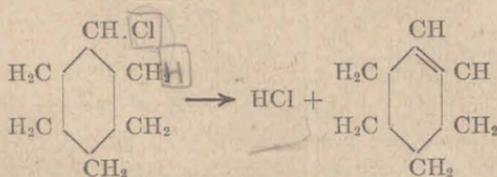
Los ciclanos existen en la naturaleza, hallándose en abundancia en los petróleos del Cáucaso. Abundan sobre todo los derivados del hexametileno, o *ciclohexano*, y se les conoce con el nombre general de *naftenos*.

HIDROCARBUROS AROMATICOS

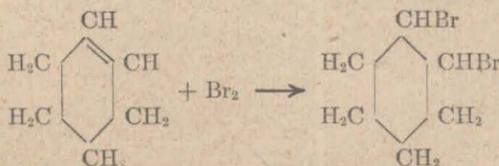
En la obtención de los derivados ciclánicos vimos cómo era posible pasar de la serie grasa, a la cíclica; veamos ahora cómo se pasa de la cíclica a la aromática. Consideremos el derivado monohalogenado de un ciclorano, el clorohexametileno.



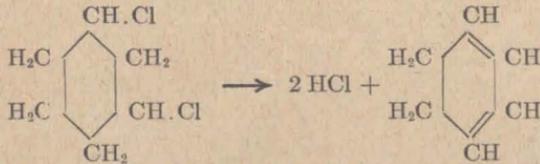
Quitando a este cuerpo los elementos de una molécula de ácido clorhídrico entre dos carbonos vecinos, se crea una función etilénica, y en el ciclo aparece una doble ligadura:



El compuesto formado se comporta como un derivado etilénico: reacciona por *adición* con distintos reactivos: fija dos átomos de bromo, se une a los hidrácidos, es oxidado por el permanganato, etc.:

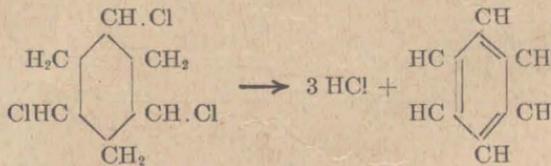


Partiendo teóricamente de un derivado dicloro-hexametileno, es posible crear un ciclo con dos dobles ligaduras, y las dos funciones etilénicas formadas reaccionan como en general lo hacen todos los compuestos etilénicos:



Pero las propiedades del ciclo cambian profundamente cuando en el ciclohexano se crea una tercera doble ligadura.

Partiendo teóricamente de triclorohexano, por pérdida de tres moléculas de hidrácido se forman tres dobles ligaduras en el ciclo:



Se obtiene de este modo un cuerpo que responde a la fórmula C_6H_6 , constituido por un núcleo que presenta tres dobles ligaduras alternando con tres simples. Hecho notable: este cuerpo, a pesar de la existencia de tres dobles ligaduras etilénicas, se comporta en sus reacciones como un derivado saturado: no adiciona bromo, ni los hidrácidos, resiste la acción oxidante del permanganato, etc. Este cuerpo recibe el nombre de *benceno*.

Mucho antes de que la verdadera fórmula del benceno se esclareciera, se conocían numerosas sustancias de origen vegetal, tales como el benjuí, el bálsamo de tolú, la esencia de almendras amargas, etc. dotadas de un olor más o menos pronunciado y agradable, por cuya razón se las agrupaba con el nombre de *compuestos aromáticos*.

Estos cuerpos se distinguían además de los de la serie grasa o forménica, por tener una proporción muy pequeña de hidrógeno; el cumeno, por ej., extraído del comino, tiene por fórmula $C_{10}H_{14}$, mientras que el hidrocarburo graso del mismo número de átomos de carbono tiene por fórmula $C_{10}H_{22}$.

El estudio posterior de esos compuestos demostró que esa agrupación basada en sus caracteres organolépticos, se halla justificada también desde el punto de vista químico, y que todas esas substancias podían considerarse derivadas de un hidrocarburo, *el benceno*, cuya fórmula es C_6H_6 , de igual modo que los compuestos grasos pueden considerarse todos derivados del metano CH_4 .

Más tarde preparáronse otras substancias derivadas del benceno, desprovistas de olor, pero por provenir de aquél, designóselas igualmente con el nombre de compuestos aromáticos.

De este modo, la serie grasa y la aromática manteníanse netamente separadas y no se conocía ni admitía relación genética entre ambas. Pero la división ha ido paulatinamente atenuándose, puesto que como hemos visto, por reacciones simples es posible pasar de una serie a la otra y viceversa.

La síntesis orgánica ha hecho desaparecer la separación absoluta entre ambas familias, al multiplicar las reacciones que permiten pasar de la una a la otra.

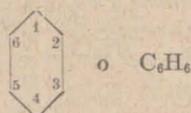
Sin embargo, si los derivados bencénicos se estudian distintamente de los forménicos, esta división es justa y necesaria, pues los compuestos de cada serie tienen propiedades bastante distintas como para justificar esta separación.

El benceno, y todos los hidrocarburos que derivan de él por sustitución, reciben el nombre de hidrocarburos *aromáticos*. Esta denominación no tiene relación en lo que respecta al olor.

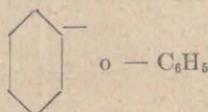
Todas las substancias aromáticas pueden considerarse derivadas del benceno por substitución de uno o más hidrógenos, ya sea por restos carbonados, por radicales, por funciones, por elementos, etc.

Nomenclatura de los derivados bencénicos. - El benceno, C_6H_6 , se representa por un hexágono, suprimiendo la representación de

los grupos CH y de las dobles ligaduras para comodidad de escritura:

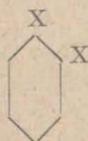


El radical monovalente C_6H_5 recibe el nombre de *fenilo*; y en general reciben los radicales aromáticos el nombre de *arilos*.

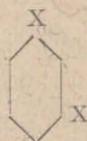


Todos los hidrógenos son equivalentes, por lo cual existe un sólo derivado monosustituído.

Los isómeros bisustituídos, como dijimos, se clasifican, según la posición que ocupen los sustituyentes unos con respecto a otros, en *orto*, *meta* y *para*, o indicando con números la posición ocupada: 1 : 2 ó 1 : 6, representa la posición orto, 1 : 3 y 1 : 5 corresponde a la posición meta, y 1 : 4 a la posición para. Es natural que la numeración puede comenzarse de cualquier vértice: *la posición orto es la vecina, la meta, cuando se hallan separados por un grupo CH, y la para, por dos CH.*



orto



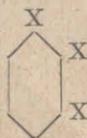
meta



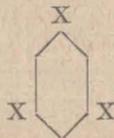
para

Buller

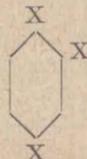
En el caso de tres sustituyentes, veamos el número de isómeros posibles y para facilitar la explicación, consideremos el caso de que los tres sustituyentes sean iguales. Se demuestra fácilmente que sólo son posibles tres isómeros, como indican los esquemas:



vecino 1:2:3



simétrico 1:3:5

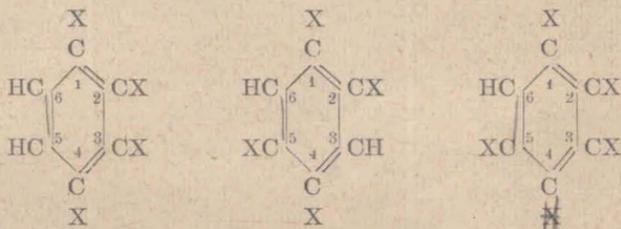


asimétrico 1:2:4

Se designan con el nombre de: vecino (v), simétrico (s) y asimétrico (a).

Si los sustituyentes son de distinta naturaleza, el número de isómeros aumenta, y la posición de cada sustituyente es señalada mediante números.

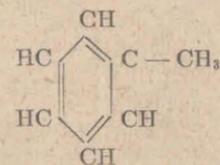
De los tetrasustituídos existen tres isómeros, cuando se consideran los derivados en los cuales los sustituyentes son de la misma naturaleza. Los derivados reciben el nombre de *vecino*, (v), cuando los átomos sustituidos son los que ocupan las posiciones 1-2-3-4; *simétrico*, (s), cuando los sustituyentes se hallan en 1-2-4 y 5; y *asimétricos*, (a), cuando las posiciones son la 1-2-3 y 5.



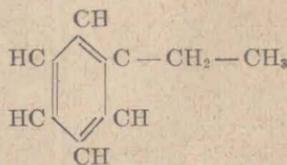
Sólo es posible la existencia de un derivado penta y de un hexasustituído, como es fácil comprobar examinando los fórmulas correspondientes.

Las cadenas hidrocarbonadas unidas al benceno se consideran como sustituyentes. Los compuestos resultantes constituyen los homólogos del benceno.

Cuando el núcleo bencénico se halla unido a un radical alquílico, por ejemplo a un metilo, etilo, etc., o de otra naturaleza, se dice que lleva una *cadena lateral*, y se designa con el nombre de *núcleo* el radical bencénico, que en los casos señalados sería el fenilo.

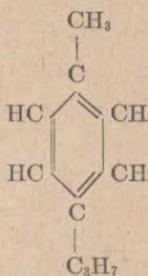


metil-benceno o tolueno



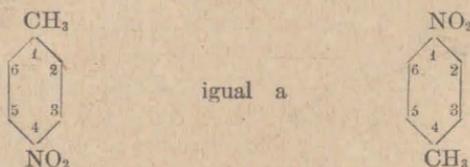
etilbenceno

Cuando existen varias cadenas laterales, se numeran comenzando por la más corta:



1-metil-4-propil-benceno o
metil-para-propil-benceno

Cuando en el núcleo existe ya un sustituyente, y se hace una nueva sustitución, la posición del nuevo se determina con relación al primero, al cual se le considera siempre como origen de la numeración. Como se comprende, el primer sustituyente puede hallarse en cualquier lugar del hexágono, pues todos los carbonos son equivalentes:



4-nitro-tolueno o para-nitro-tolueno

Las funciones semejantes a las de la serie grasa llevan el mismo nombre: existen alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, etc., aromáticos análogos a las combinaciones alifáticas.

Los derivados por sustitución del núcleo aromático, se designan asociando el nombre del sustituyente al del benceno u homólogos de éste de los cuales derivan:



bromo-1-nitro-4-benceno
o p-nitro-bromo-benceno

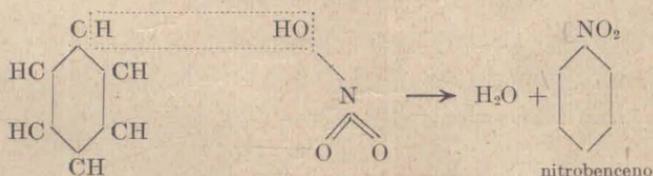


cloro-4-metil-benceno
o p-cloro-tolueno

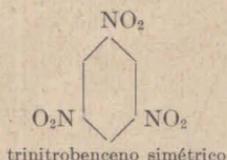
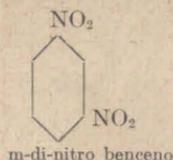
Propiedades de los compuestos aromáticos - Vamos a pasar en revista una serie de propiedades generales de los compuestos benecnicos, que muestran claramente que el núcleo posee propiedades características y cuyo conjunto justifica el nombre de *carácter aromático* que se ha dado a esas combinaciones. Las cadenas laterales, al contrario, conservan su carácter graso.

Como se ha hecho notar, el anillo hexagonal benecnico constituye una entidad química resistente, que reacciona íntegramente en muchas reacciones, comportándose como un radical.

Nitración.— Los hidrocarburos saturados de la serie grasa son difícilmente atacados por el ácido nítrico concentrado. En cambio, el benceno y sus homólogos son fácilmente atacados por el ácido nítrico concentrado, con formación de derivados *nitrados*:

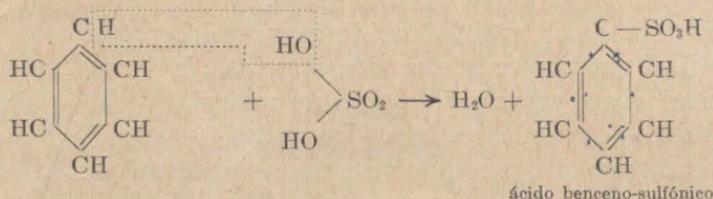


El ácido sulfúrico concentrado favorece la nitración, por lo cual se acostumbra a utilizar una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico como nitrantes. El ácido sulfúrico actúa fijando el agua que se forma en la reacción, y también formando primeramente un derivado *sulfonado* que el ácido nítrico transforma en nitrado. La nitración puede ser llevada más adelante y obtenerse los derivados *di* y *tri-nitrados*.



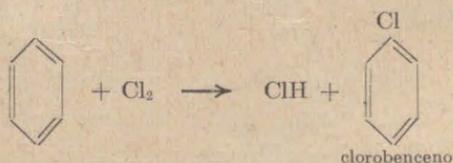
Sulfonación.— El ácido sulfúrico actúa sobre los hidrocarburos aromáticos de una manera muy característica: un átomo de hidrógeno del núcleo benecnico es reemplazado por el grupo HSO_3 ,

llamado *sulfónico*, al mismo tiempo se elimina una molécula de agua formada a expensas del hidrógeno substituído y del hidroxilo del ácido sulfúrico. Se obtienen de este modo cuerpos llamados *ácidos sulfónicos*, en los cuales el azufre se halla unido directamente a un carbono nuclear:



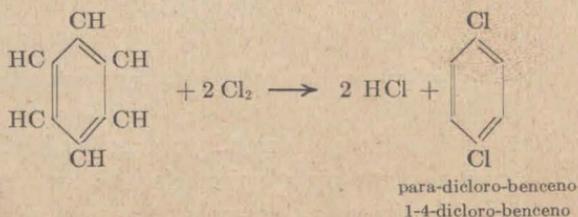
En el núcleo, la sulfonación puede repetirse y se logra la introducción de más grupos sulfónicos.

Halogenación (1). — Bajo la influencia de catalizadores, (hierro, iodo, piridina, etc.) los halógenos, (cloro y bromo), pueden substituir uno o más átomos de hidrógeno. Así por ej.:



Esta reacción es excepcional y característica de los derivados aromáticos. En efecto, existiendo en el benceno dobles ligaduras, debieran obtenerse derivados de adición, (lo que se produce en condiciones especiales) y no compuestos de substitución.

La substitución puede ser más avanzada formándose el 1 : 4 diclorobenceno, etc.



(1) Introducción de halógeno en la molécula.

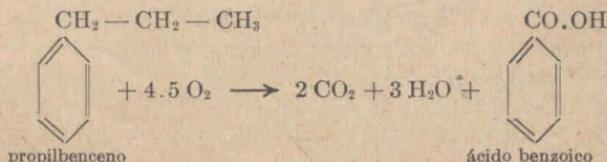
Los átomos de halógeno unidos directamente al núcleo, tienen una reactividad menor que en la serie grasa, se dice que el halógeno nuclear se halla unido *más sólidamente*, que en la serie alifática. Así, el cloro unido al núcleo no reacciona con los alcoholatos, las bases, etc., no posee la *movilidad* del halógeno graso.

El yodo se comporta, en la halogenación, de una manera distinta a la del cloro y el bromo, y no pueden obtenerse derivados iodados directamente por la acción del yodo sobre el benceno u homólogos.

Cuando existen cadenas laterales, por ejemplo en el caso del tolueno, la halogenación puede llevarse a cabo en el núcleo o en la cadena lateral. La orientación en un sentido u otro, está influenciada directamente por el catalizador: en frío y en presencia de catalizadores, la halogenación se realiza en el núcleo, mientras que bajo la influencia de la luz solar y a la ebullición, los átomos de hidrógeno substituídos son los de la cadena lateral.

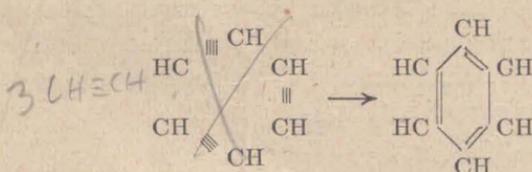


Oxidación.— El núcleo bencénico resiste enérgicamente a los agentes oxidantes. Cuando los hidrocarburos aromáticos poseen una cadena lateral, ésta es fácilmente oxidada y desaparece en su totalidad, salvo el carbono unido directamente al núcleo, que se convierte en carboxilo:



BENCENOS Y HOMOLOGOS

El benceno, C_6H_6 , fué descubierto por Faraday en 1825, entre los productos de destilación del alquitrán de hulla. Berthelot efectuó la síntesis a partir del acetileno. Calentando al rojo sombra, se condensa formando benceno, al mismo tiempo que se producen una serie de hidrocarburos que se encuentran en el alquitrán de hulla:

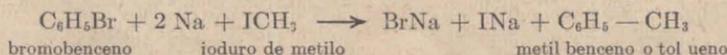


Si se reemplaza en el benceno uno o varios hidrógenos por radicales alquílicos saturados cuya fórmula general es C_nH_{2n+1} se obtienen hidrocarburos homólogos.

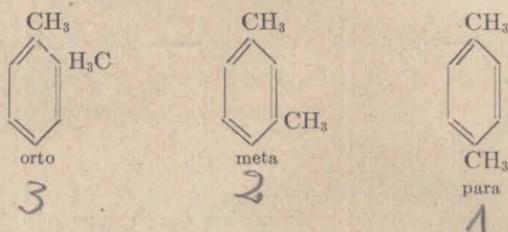
En las cadenas laterales pueden existir ligaduras etilénicas, o acetilénicas, etc., en este caso los compuestos pueden considerarse como homólogos del etileno o acetileno, en el cual un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por un radical o resto aromático, (fenilo C_6H_5- , el fenileno: $(C_6H_4=)$, el tolilo, (derivado del tolueno) $CH_3-C_6H_4-$), etc.

Los hidrocarburos aromáticos se encuentran muy raramente al estado libre en la naturaleza, al contrario de las parafinas y de los naftenos que abundan en los petróleos. La materia bruta para la extracción de los compuestos bencénicos es el *alquitrán de hulla*. Este se obtiene en la destilación seca de la hulla, cuando se prepara el gas de alumbrado, o en la fabricación del coque.

Síntesis de Fittig y Tollens. — Utilizada para preparar homólogos del benceno. Esta reacción es análoga a la de Wurtz, estudiada en la serie alifática. Los derivados halogenados del benceno reaccionan con los bromuros y con los ioduros alcohólicos en presencia del sodio metálico:



Los derivados dimetilados del benceno se designan con el nombre de *xilenos*, conociéndose los tres isómeros:

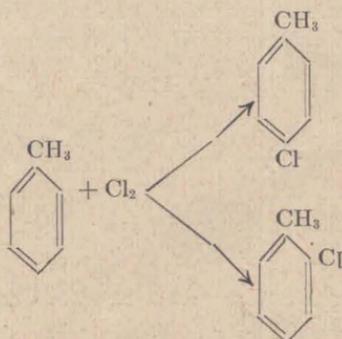


DERIVADOS HALOGENADOS

Resultan de reemplazar uno o más átomos de hidrógeno en el benceno por átomos de halógeno.

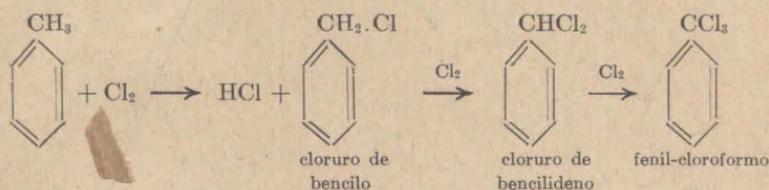
Como vimos en páginas anteriores, el cloro y el bromo, en presencia de catalizadores (cloruro de antimonio, hierro, iodo, etc.), reaccionan con el benceno dando derivados de sustitución. Estos cuerpos que favorecen la halogenación y que se comportan como verdaderos transportadores de halógenos, reciben el nombre de *ventores de halógeno* o *halogenoforos*.

Los homólogos del tolueno se comportan de distinto modo, según las condiciones en que se efectúa la reacción: en frío y en presencia de la luz solar, se forman derivados nucleares, por ejemplo con el tolueno se obtiene principalmente el 4-clorotolueno, y en pequeña cantidad el 2-clorotolueno:

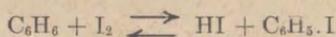


En cambio, a la ebullición, y en presencia de la luz solar, o de catalizadores (tricloruro de antimonio), la halogenación se produce *exclusivamente* sobre la cadena

lateral, reemplazándose sucesivamente los tres átomos de hidrógeno del grupo CH₃:

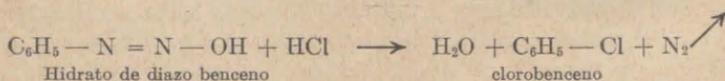


En la obtención de los derivados iodados, no es posible utilizar este modo de preparación, porque el ácido iodhídrico (reductor energético), que se forma, reacciona con el derivado iodado que se ha originado y lo reduce a hidrocarburo: se produce de este modo un equilibrio y la reacción no avanza:



Para introducir el iodo, es necesario destruir el ácido iodhídrico a medida que se forma, mediante oxidantes (ácido nítrico, óxido de mercurio, etc.).

Otro método de introducción de halógeno en el núcleo, característico de la serie aromática, se halla basado en la acción de los hidrácidos sobre los *diazocicos* (ver función amina):



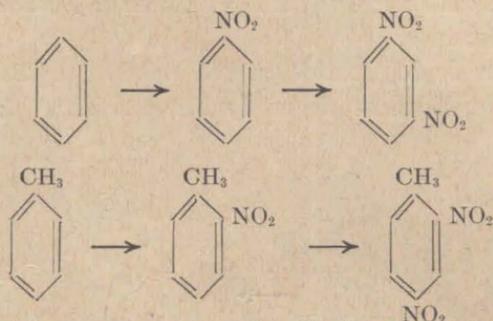
Propiedades. — En los derivados halogenados nucleares, el átomo de halógeno entra difícilmente en reacción con otros cuerpos: la movilidad y la aptitud reaccional están muy disminuídas. La presencia de ciertos grupos de carácter electronegativo (ácido), por ej.: nitro, lo hacen más móvil.

DERIVADOS NITROGENADOS

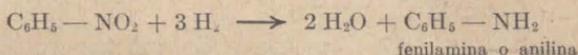
Nitro-derivados. — Hablamos ya de la obtención de los derivados nitrados.

Son cuerpos líquidos o sólidos, en los cuales el grupo nitro se halla sólidamente unido al núcleo. Por lo general son coloreados en amarillo, y la coloración es tanto más intenso cuanto mayor es el número de grupos nitro en la molécula. Si en un núcleo bencénico existe ya un grupo nitro, y quiere introducirse otro, se observa que

éste se substituye en la posición meta con respecto al primero:



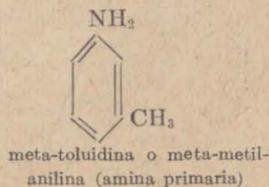
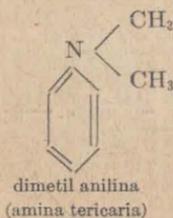
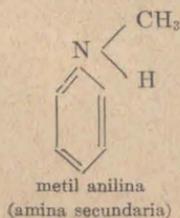
Por reducción de los derivados nitrados se obtiene una serie de cuerpos. Si la reducción se realiza en medio ácido, (estaño y ácido clorhídrico, hierro y ácido clorhídrico, etc.), se forma una *amina aromática primaria*:



Aminas. — En las aminas aromáticas el nitrógeno se halla unido directamente al núcleo benecénico, y esta propiedad confiere ciertas características a estas bases. Todas las aminas aromáticas pueden considerarse derivadas de la *fenilamina* o *anilina*:

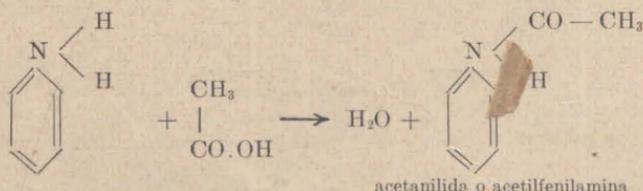


Ya sea por substitución con radicales hidrocarbonados de los hidrógenos amínicos, y se obtienen entonces las aminas secundarias o terciarias, ya por substitución de los hidrógenos del núcleo, formándose los homólogos de la anilina:



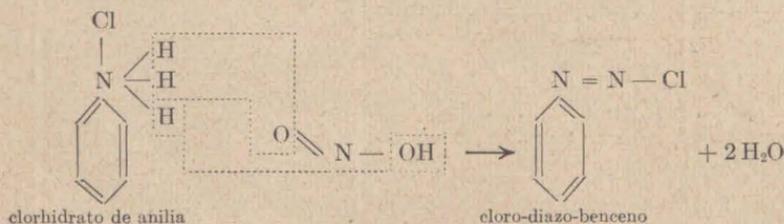
Las aminas aromáticas son bases más débiles que las alifáticas, y la basicidad disminuye de las primarias a las secundarias, y de éstas a las terciarias.

El hidrógeno de la función amina puede remplazarse por radicales ácidos, obteniéndose de este modo *anilidas*, (amidas):

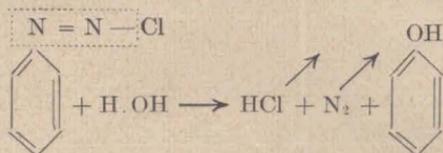


Las aminas aromáticas son cuerpos líquidos o sólidos, generalmente destilables sin descomposición, la mayor parte de ellas son arrastradas por el vapor de agua. Al estado libre, son insolubles en agua; forman con los ácidos sales de amonio solubles en agua. La solubilidad en los líquidos orgánicos es contraria a la de agua: las aminas libres son solubles en los disolventes orgánicos, (éter, cloroformo, etc.), mientras que las aminas salificadas son insolubles en esos disolventes. De la soluciones acuosas, los álcalis precipitan la amina, por descomponer la sal de ésta con el ácido.

La reacción más notable de las aminas aromáticas es la que dan con el ácido nitroso. La amina, solubilizada en forma de sal mediante un ácido, es tratada por nitrito de sodio y ácido clorhídrico o sulfúrico, que pone ácido nitroso en libertad. En estas condiciones se forman compuestos caracterizados por la presencia de un grupo —N=N— , llamados *diazoicos*, estables a baja temperatura:



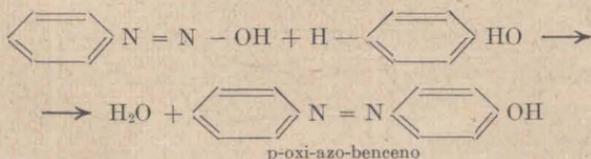
En caliente, los diazoicos se descomponen, y se transforman en *fenoles*, reacción análoga a la que transforma las aminas de la serie grasa en alcoholes:



Los diazoicos, descubiertos por Griess, son importantísimos desde el punto de vista industrial y científico. Son cuerpos sólidos, inestables y explosivos; secos, detonan por calentamiento brusco o por el choque.

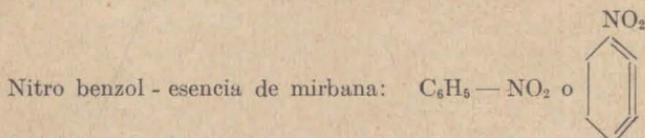
Son cuerpos dotados de una gran actividad química, y reaccionan con numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Los diazoicos reaccionan con los fenoles y las aminas aromáticas, en medio alcalino, formando compuestos coloreados llamados *azoicos*, en los cuales persiste el grupo — N = N —, en este caso ambos nitrógenos se hallan unidos a átomos de carbono. Esta reacción recibe el nombre de *copulación*. El carbono del núcleo fenólico o amínico que se une al nitrógeno es el que se halla en posición para con respecto a esas funciones:



Los azoicos son todos cuerpos coloreados, el tinte varía desde el amarillo al rojo, azul y negro, dependiendo de la naturaleza del fenol empleado y del diazoico con que se copula.

NITROBENCENO



Se prepara fácilmente por nitración del benceno, utilizando la llamada mezcla sulfo-nítrica o nitro-sulfúrica, que es una mezcla de ácidos sulfúricos y nítrico.

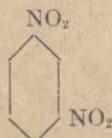
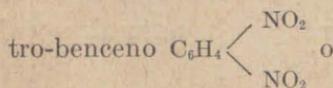
Práctica. — Se mezclan 15 gr. de ácido sulfúrico con 10 gr. de ácido nítrico, y se enfría a la temperatura ambiente. Sobre la mezcla se van añadiendo poco a poco y evitando que la temperatura se eleve a más de 45°, 5 gr. de benceno. Conviene enfriar el balón en que se realiza esta práctica con un chorro continuo de agua. Agregado todo el benceno, se calienta en baño de agua a unos 60° durante una hora, agitando con frecuencia. El nitro-benceno se separa en la parte superior de la mezcla de los ácidos: se echa todo el contenido del balón en agua fría: con la dilución, la densidad de la mezcla ácida disminuye, y el nitro-benceno cae a la parte inferior, por ser más denso que el agua.

Se decanta el nitrobenzeno, se lava con agua alcalinizada con carbonato de sodio, luego con agua. Se seca sobre cloruro de calcio y se destila.

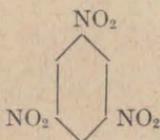
Propiedades. — Es un líquido de color amarillento, de olor a almendras amargas, que hierve a los 208°. Su densidad es 1.200 a 0°. Insoluble en agua, soluble con los diferentes disolventes orgánicos.

Se emplea en perfumería, pero sobre todo en la industria para la fabricación de la anilina.

Por nitración ulterior del nitrobenzeno, se forma el meta-dini-

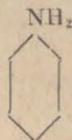


que siempre se forma en pequeña proporción al preparar el nitro-benceno. Por una nitración muy enérgica, es posible obtener el trinitrobenceno-simétrico



ANILINA

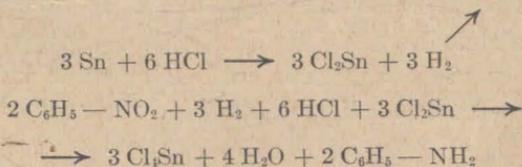
Amino-benceno - fenil-amina: $C_6H_5NH_2$ ó



Se prepara reduciendo el nitrobenceno por el hidrógeno naciendo, en solución ácida.

Práctica. — En un balón de un litro se colocan 5 gr. de nitrobenceno y 5 gr. de estaño en granallas o rosetas. Se va agregando, poco a poco y con agitación continua, 20 gramos de ácido clorhídrico concentrado D 1.19. La reacción es exotérmica y conviene enfriar con un chorro de agua.

Teoría. — La reducción ocurre en dos fases. Por acción del ácido sobre el estaño se produce hidrógeno y cloruro estañoso, ambos reductores.



Cuando el olor a nitrobenceno ha desaparecido, se calienta media hora a baño-maría con un tubo que sirve de refrigerante, se alcaliniza con soda cáustica, para descomponer el clorhidrato de anilina y se arrastra con una corriente de vapor de agua. Se extrae

del líquido que pasa con éter, se seca sobre potasa o soda sólida, se elimina el éter a baño-maría, y después de filtrar por filtro seco, se destila. Se recoge la porción que pasa a 182-183°.

Recientemente destilada, la anilina se presenta como un líquido de aspecto aceitoso, incoloro, que después de algunos días, especialmente si se la tiene expuesta al sol o al aire, se va obscureciendo.

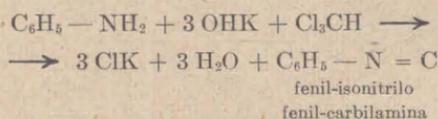
Tiene un olor característico y desagradable. Es poco soluble en agua, muy soluble en alcohol, éter, cloroformo, etc.

La solución acuosa de anilina es neutra al tornasol y a la fenoltaleína. Con los ácidos, forma las sales correspondientes, solubles en agua.

Reconocimiento de la anilina. — Formación de carbilaminas. —

Práctica. — En un tubo de ensayo se coloca anilina, se le agrega solución alcohólica de potasa y cloroformo. Se calienta. Se produce un olor desagradable a carbilamina.

Teoría. — Se forma la siguiente reacción (véase isonitrilos).



Los oxidantes en general colorean las soluciones de anilina con tonos variados.

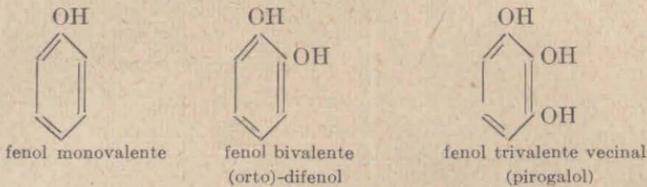
Práctica. — En un tubo de ensayo colóquense unas gotas de anilina y agréguese solución de hipoclorito de calcio, se producirá coloración violeta. (Reacción de Runge).

La anilina se usa en enormes cantidades en la industria, siendo la base de numerosos medicamentos y de materias colorantes.

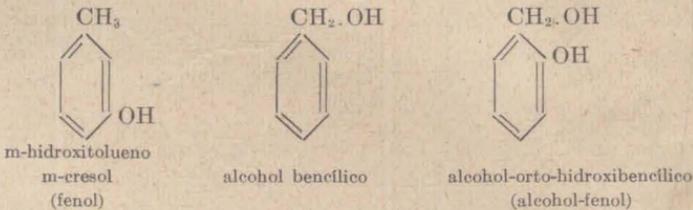
FENOLES

Los fenoles son cuerpos que derivan de los hidrocarburos aromáticos por substitución de uno o varios átomos de hidrógenos nucleares por grupos hidroxilos. Según el número de hidroxilos fenó-

licos se clasifican los fenoles en mono-bi-tri-valentes, etc., o también en mono-bi-tri-atómicos:



En los hidrocarburos aromáticos que llevan una cadena lateral, el hidroxilo puede hallarse en el núcleo, constituyendo en ese caso un fenol, o en la cadena lateral, en este caso se obtienen alcoholes, primarios, secundarios o terciarios, según la posición que el hidroxilo ocupa. Estos alcoholes son análogos a los estudiados en la serie grasa. Ambas funciones pueden hallarse simultáneamente en un mismo cuerpo.



Comparando la función fenol y la función alcohol terciaria, puede observarse en ambas que el hidroxilo se halla unido a un átomo de carbono, el cual cambia sus valencias restantes con otros átomos de su misma naturaleza, (dos en el caso de los fenoles, tres en el de los alcoholes):



La función fenólica presenta algunas reacciones análogas a las de los alcoholes, a causa de la semejanza de constitución, pero posee, por otra parte, propiedades tan características y diferenciales que hacen de los fenoles un grupo particular.

ANALOGÍAS Y DIFERENCIAS ENTRE LOS FENOLES Y LOS ALCOHOLES

1° En los fenoles el hidróxilo está unido a un átomo de carbono nuclear, el cual cambia dos valencias con un átomo de carbono y una con otro; esta agrupación característica es la que da a los fenoles sus propiedades: >>C—OH . En los alcoholes terciarios, el carbono que se halla unido al hidróxilo cambia sus tres valencias restantes con otros tantos átomos de carbono. En los fenoles, es un carbono secundario con doble ligadura; en los alcoholes terciarios, se trata de un carbono terciario.

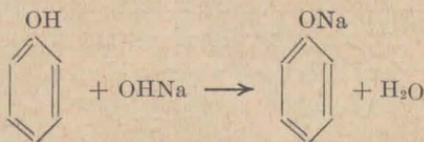
La agrupación $\text{CH} \text{>>C—OH}$ sólo es estable en cadena cerrada; en las abiertas es inestable, y tiende a pasar a la forma cetónica estable $\text{H}_2\text{C—CO—}$.

2° Los alcoholes son cuerpos neutros; en los fenoles, aunque inactivos sobre la tintura de tornasol y la fenolftaleína, la función ácida es más pronunciada. En solución acuosa se ionizan (muy poco), con formación de hidrogeniones. Es el núcleo aromático, de polaridad electronegativa, el que comunica esas propiedades ácidas al hidrógeno hidroxílico.

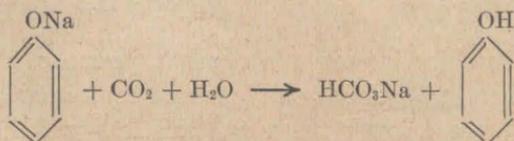
Los alcoholes dan, con los metales alcalinos, alcoholatos muy inestables, que el agua descompone con formación de hidróxidos alcalinos y regeneración del alcohol:



En cambio, los fenoles insolubles (o poco solubles), en agua, son solubles en soluciones alcalinas con formación de *fenolatos*, o *fenatos* alcalinos, por substitución del hidrógeno hidroxílico por el metal correspondiente: las sales de los fenoles son por lo tanto, estables en presencia del agua (sin embargo, sufren una fuerte hidrólisis):

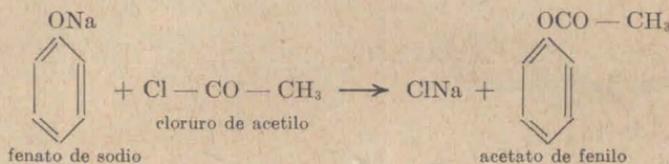


La función ácida de los fenoles es muy poco pronunciada; los ácidos más débiles, incluso el carbónico, desplazan el fenol de esas combinaciones:

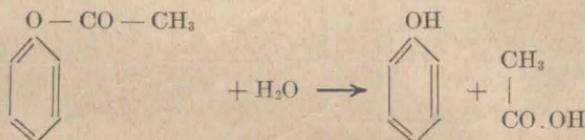


La introducción de grupos de naturaleza fuertemente negativa, (NO₂), exalta la función ácida de los fenoles.

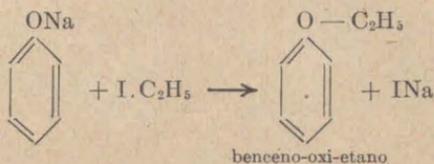
3° Los fenoles se asemejan a los alcoholes en que pueden formar *ésteres*. Sin embargo (y a diferencia de los alcoholes), la función ácida de los fenoles hace imposible la eterificación directa de los fenoles por los ácidos, y es necesario hacer actuar el cloruro de ácido sobre las sales alcalinas de los fenoles:



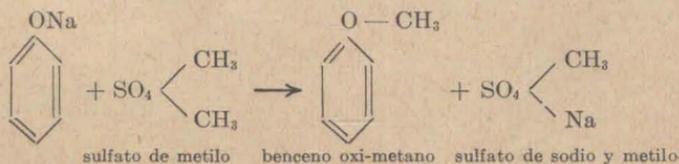
Estos ésteres son fácilmente saponificados por la acción de los ácidos o de los álcalis, con formación del fenol y del ácido:



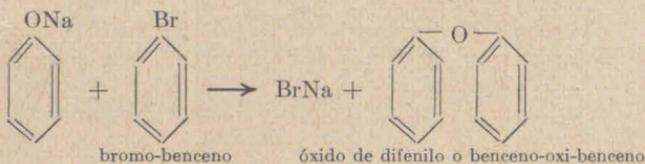
4° Substituyendo el hidrógeno hidroxílico por restos alcohólicos, se obtienen *éteres óxidos*, análogos en todo a los ésteres óxidos que dan los alcoholes:



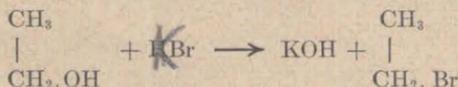
Estos ésteres se preparan más fácilmente por la acción de los sulfatos alifáticos sobre las sales alcalinas de los fenoles:



En los ésteres óxidos, los dos residuos unidos al oxígeno pueden ser aromáticos:



5° Los alcoholes, tratados por los hidrácidos, se convierten en los derivados halogenados correspondientes:

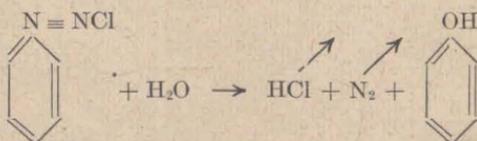


Al contrario, los derivados halogenados aromáticos, *no pueden obtenerse* a partir de los fenoles y del hidrácido.

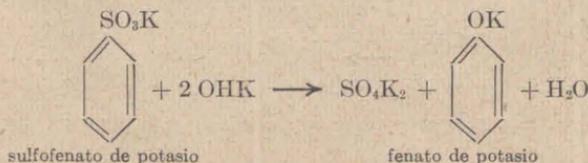
6° Con la solución acuosa de percloruro de hierro, casi todos los fenoles dan coloraciones o precipitados coloreados: azul, violeta, negro. Los alcoholes terciarios no dan estas coloraciones.

7° Los diazoicos se unen a los fenoles, cuya posición para (u orto), están libres, dando *azoicos*, coloreados. Esta reacción falta también en los alcoholes terciarios.

Obtención de la función fenol. — Como hemos indicado al tratar de los diazoicos, los fenoles pueden obtenerse por la acción del calor sobre aquéllos:



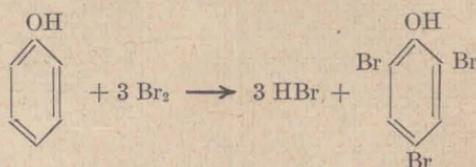
Las sales alcalinas de los derivados sulfonados, en los cuales el grupo sulfónico se halla ligado al núcleo, por fusión con las bases alcalinas, dan los fenoles correspondientes:



En gran cantidad, el fenol, (primer término de la serie), y sus homólogos, se obtienen de la porción que constituye el aceite de creosota del alquitrán de hulla. Este aceite se trata con soluciones alcalinas, que disuelven todos los cuerpos de función fenólica, en tanto que los hidrocarburos no se disuelven. Se separa la porción acuosa, que lleva en solución los fenoles, al estado de fenolatos alcalinos, y se precipitan acidificando con ácido sulfúrico. Por cuidadosa rectificación se obtienen los distintos fenoles. (Véase destilación de la hulla).

Propiedades generales.—Los fenoles son cuerpos sólidos, dotados de olor fuerte, desagradable y característico, poco solubles en agua y solubles en las soluciones alcalinas. Solubles en alcohol, éter, etc.

Así como el núcleo bencénico influye sobre el hidroxilo, como vimos al estudiar las analogías y diferencias con los alcoholes, el hidroxilo influye a su vez sobre el núcleo bencénico. El benceno, por ejemplo, no es atacado por el bromo a la temperatura ordinaria, en cambio, el fenol da inmediatamente un precipitado de tribromofenol:



De igual modo, la nitración del fenol es mucho más fácil que la del benceno.

Por lo general, son cuerpos dotados de propiedades cáusticas y se comportan como antisépticos.

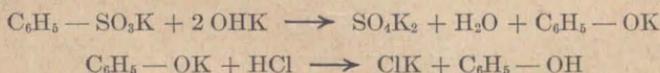
FENOL

Acido fénico - Acido carbólico - Hidroxi - benceno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Preparación.—Se obtiene en grandes cantidades en la industria partiendo del alquitrán de hulla. Los productos de destilación de éste, que pasan entre 150 y 200°, se tratan con una solución de

soda cáustica; los fenoles se disuelven formando fenolatos de sodio, mientras que los hidrocarburos permanecen insolubles. Se forman dos capas: una aceitosa, superior, constituida por los hidrocarburos, y otra acuosa, inferior, que contiene los fenoles en solución. Se decanta éste y se le trata por ácido clorhídrico: los fenolatos de sodio son descompuestos formándose cloruro de sodio y fenoles, (mezcla de fenol, cresoles, xiloles, etc.). Se purifica haciéndolo cristalizar por enfriamiento y eliminando por presión las porciones que permanecen líquidas.

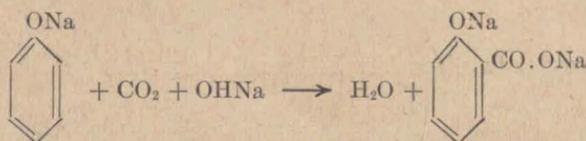
Sintéticamente puede obtenerse fundiendo el sulfofenato de potasio con exceso de hidróxido de potasio (método general); se forma fenato de potasio que se descompone en el ácido clorhídrico:



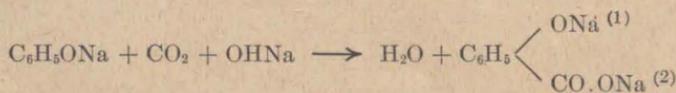
Propiedades. — Es un cuerpo cristalino, que forma hermosas agujas que funden a + 42°. Poco soluble en agua (1 parte en 20); muy soluble en alcohol, éter, glicerina, etc.

Tiene enérgicas propiedades cáusticas.

Por la acción del anhídrido carbónico a presión, y en presencia de hidróxido de sodio, se transforma en la sal sódica del ácido salicílico: ácido orto-carboxifenol:



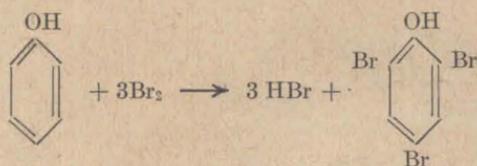
o sin figurar el núcleo:



Experiencias. — Es un ácido débil. Disuélvase unas gotas de fenol en agua y se verá que enrojece el papel azul en tornasol, pero no azulea el papel de rojo Congo (pH más bajo).

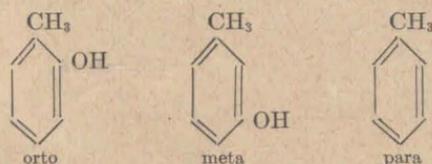
Se disuelven fenol en agua y se le agrega agua de bromo, se forma un precipitado de tribromofenol.

Ya vimos (pág. 393), que la introducción de la función fenólica modifica las propiedades del núcleo benzenico, que permite ser atacado por el bromo, dando inmediatamente y en frío, el derivado tribromado.

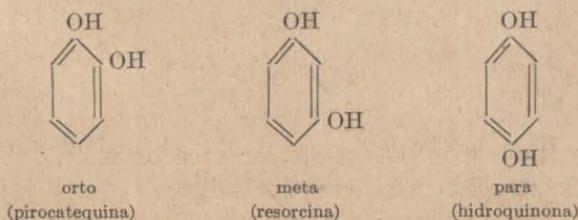


Usos.—Por sus propiedades antisépticas y desinfectantes fué muy empleado en medicina. Lister lo introdujo en cirugía, y gracias a su empleo se salvaron muchas vidas. Hoy día, con el adelanto de la química, su uso es muy limitado, por reemplazarse con otros agentes más activos y menos dañosos. Se utiliza en cantidades enormes en la fabricación de resinas sintéticas, tipo bakelita.

Cresoles.—Los derivados monohidroxilados de tolueno reciben en general el nombre de *cresoles* $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$. Son conocidos los tres isómeros previstos por la teoría:



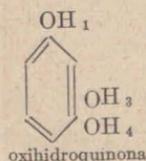
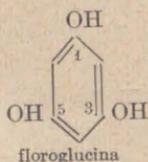
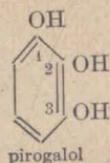
Difenoles.—Los fenoles bivalentes se obtienen por las reacciones generales indicadas. Se conocen los tres dioxibencenos isómeros:



Los difenoles son sólidos. Más solubles en agua que los monofenoles.

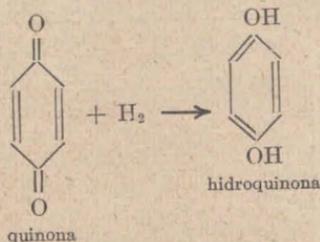
La posición de los grupos fenoles influye sobre sus propiedades.

Trifenoles. — Existen tres isómeros: vecino, simétrico y asimétrico.

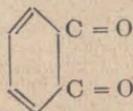


El pirogalol se emplea en fotografía por ser un enérgico reductor. Es además, muy ávido de oxígeno.

Quinona. — Reduciendo la quinona más sencilla (la p. benzoquinona) se obtiene el p-dioxibenceno (hidroquinona), es decir, que la quinona tendría la siguiente fórmula:



Se puede considerar a las quinonas como dicetonas cíclicas. Existe, además de la para-quinona, la ortoquinona.

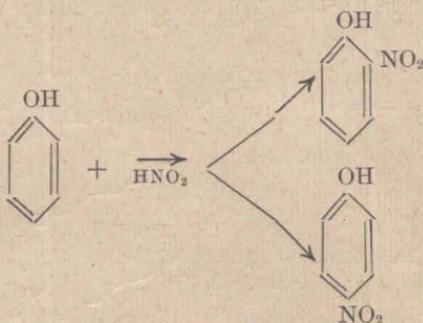


Son compuestos coloreados, de color característico, sublimables y fácilmente arrastrables por el vapor de agua.

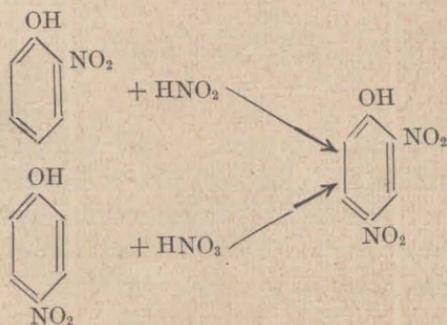
Tienen gran facilidad para pasar a compuestos aromáticos estables. Así por ejemplo, el hidrógeno las reduce fácilmente transformándola en hidroquinona. (Véase la reacción más arriba).

DERIVADOS NITRADOS DE LOS FENOLES

El más importante de los derivados nitrados del fenol es el *trinitro-fenol* o *ácido pícrico*. Por nitración del fenol, se obtiene primeramente una mezcla de orto y para-nitrofenol:

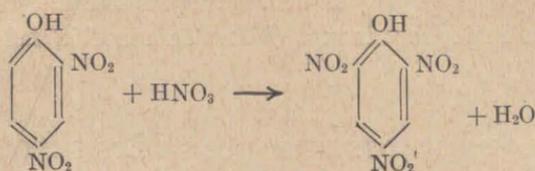


Por nitración ulterior, se obtiene el dinitro-fenol 2-4.



que por una nitración más avanzada se convierte en trinitro-fe-

noi 2-4-6 ó ácido pícrico:



El ácido pícrico es un cuerpo dotado de sabor amargo, (de ahí su nombre), color amarillo, aunque los cristales anhidros, obtenidos por cristalización en el éter de petróleo, son incoloros. Poco solubles en agua, su solución tiene un color amarillo intenso. Es un explosivo poderoso conocido con el nombre de *melinita* o *lidita* (Turpin).

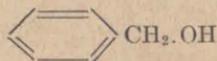
El carácter ácido del hidroxilo fenólico se halla extraordinariamente exaltado por los tres grupos nitro.

ALCOHOLES

Resultan de la unión de los alcoholes de la serie abierta, por uno de sus carbonos, al núcleo bencénico, que ha perdido un hidrógeno.

Tienen las propiedades del núcleo bencénico y de la función alcohólica.

Alcohol bencílico. — Es el fenil-metanol



El alcohol fenil-etílico se emplea en perfumería, para la obtención de esencias artificiales, por ejemplo la de neroli.

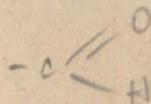
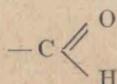
Estos alcoholes se encuentran normalmente en las esencias, generalmente en forma de ésteres: jazmín, nerolí, bálsamo de tolú, etc.

Son líquidos aromáticos, poco solubles en agua.

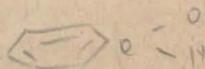
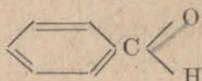
Ácidos. — Resultan de la substitución de un H del núcleo por radicales ácidos.

ALDEHIDOS AROMATICOS

Resultan de la substitución de un H por la función aldehido.

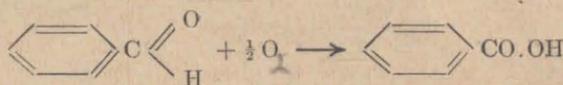


Aldeido benzoico.



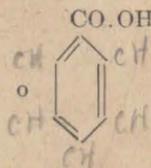
Se encuentra en las almendras amargas, resultando de la descomposición de un glucósido la amigdalina por la emulsina, formándose, al mismo tiempo, ácido cianhídrico.

Es un líquido amarillento de olor a almendras amargas, que, por oxidación pasa fácilmente a ácido benzoico.

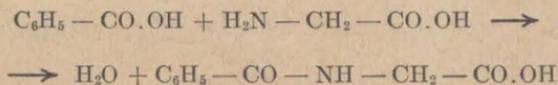


ACIDO BENZOICO

Sinonimia - Benceno metiloico: $C_6H_5-CO.OH$ o



Se encuentra al estado libre y formando ésteres, en algunas resinas y bálsamos, en el benjuí, en el bálsamo de tolú, en el bálsamo del Perú, etc. En la orina de los caballos se encuentra combinado a la glicocola, o ácido amino-acético, formando una combinación que recibe el nombre de ácido hipúrico:



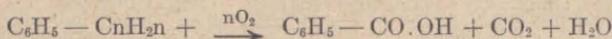
Obtención.—La resina de benjuí, en otros tiempos fué la fuente principal de obtención de este ácido, y aún hoy se utiliza para preparar el empleado en medicina.

SEPARACION DEL ACIDO BENZOICO POR SUBLIMACION

La resina de benjuí contiene ácido benzoico y ésteres de este ácido. Calentándola, el ácido benzoico libre sublima, y se le recoge por medios apropiados. De este modo sólo se obtiene el ácido al estado libre; resultados más convenientes se consiguen haciendo hervir la resina de benjuí con soda diluída, que disuelve el ácido benzoico libre y descompone los ésteres de este ácido formando benzoato de sodio: descomponiendo luego esta sal por ácido clorhídrico, el benzoico precipita, se aprovecha de este modo todo el ácido contenido en la resina.

Los métodos sintéticos de obtención hoy en día son los más utilizados.

En general, todos los hidrocarburos aromáticos que llevan cadenas laterales, dan por oxidación ácido benzoico:

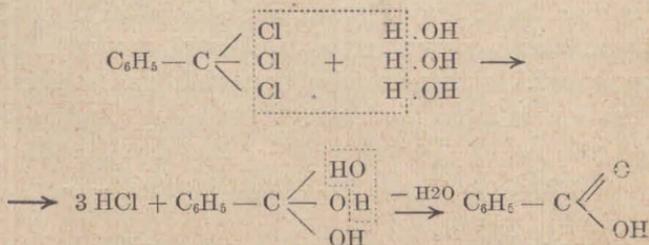


Se parte preferentemente del tolueno, oxidándolo ya sea catalíticamente, ya con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico.

Sin embargo, en la preparación industrial, se prefiere transformar el tolueno por cloruración en fenil-cloroformo, o tricloruro de benzilo:

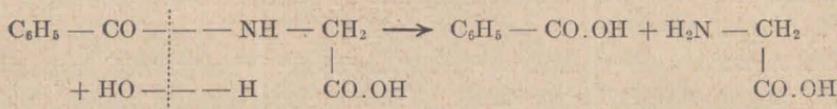


y descomponer éste por ebullición con agua:



Del ácido hipúrico puede obtenerse el ácido benzoico haciéndolo hervir con ácido clorhídrico. El ácido hipúrico se halla en la orina de los herbívoros.

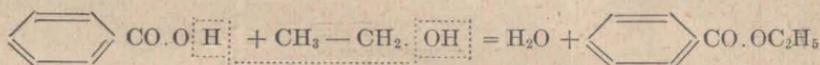
Se produce una hidrólisis con fijación de una molécula de agua:



Propiedades.—Es un cuerpo sólido blanco, soluble en alcohol, éter, etc., poco soluble en agua fría, más en caliente. Calentado funde a los 121°, hierve a los 250°, pero sublima a los 155°.

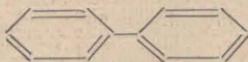
Sus sales alcalinas son muy solubles en agua y se emplean en medicina como expectorantes.

Práctica.—En un tubo de ensayo caliéntese ácido benzoico con alcohol etílico y SO₄H₂, se formará un olor agradable a frutas, debido a la formación del benzoato de etilo.

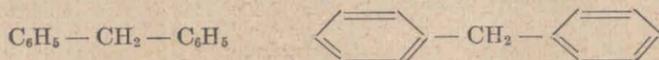


NUCLEOS BENCENICOS CONJUGADOS Y CONDENSADOS

Los derivados de núcleos bencénicos conjugados son aquellos en los cuales dos o más núcleos aromáticos se hallan unidos directamente entre sí. El hidrocarburo fundamental tipo de estas combinaciones es el *difenilo*, C₆H₅—C₆H₅, que resulta de la unión de dos radicales fenilo.



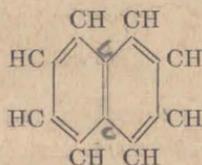
En otros casos, la unión de los núcleos bencénicos puede hacerse por intermedio de uno o más átomos de carbono no nucleares por ejemplo en el *difenilmetano*:



Más importantes desde nuestro punto de vista, son los compuestos aromáticos con núcleos «condensados», es decir, aquellos que contienen dos o más núcleos que poseen algunos átomos de carbono comunes. Se trata, pues, de compuestos polinucleares que tienen uno o más lados comunes.

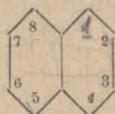
Estos compuestos se hallan en las fracciones del alquitrán de hulla que hierven a alta temperatura. (Véase Destilación del Alquitrán).

Naftaleno.— Es un hidrocarburo sólido, cuya fórmula bruta es $C_{10}H_8$, y está constituido por dos anillos bencénicos que tienen un lado común:



Para indicar la posición de los sustituyentes en el naftaleno, se numeran los vértices de izquierda a derecha, con los números de 1 a 8.

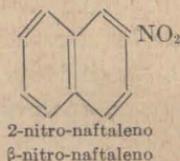
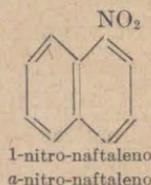
Los carbonos que constituyen el lado común, no pueden dar derivados de sustitución ni de adición, puesto que sus cuatro valencias se hallan saturadas por otros átomos de carbono.



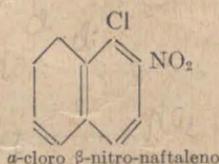
Se observa al examinar la fórmula del naftaleno, que los vértices o carbonos 1 : 8 : 4 : 5, unidos a los carbonos que constituyen la pared, son equivalentes, por hallarse colocados de igual manera con relación al lado común de ambos hexágonos, y lo mismo ocurre con los vértices 2 : 3 : 6 : 7, que también son equivalentes entre sí, pero no con los anteriores.

Las posiciones 1 : 8 : 4 : 5 se designan también con el nombre *alfa* o con el signo de esta letra: α , y las 2 : 3 : 6 : 7 con el de *beta* o el signo β .

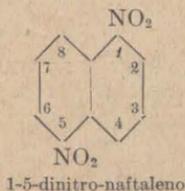
Es fácil ver que el número de isómeros posibles es mayor en la serie de naftaleno que en la del benceno; los derivados monosustituídos pueden existir bajo dos formas isómeras, y sólo dos, de acuerdo a lo que dijimos de la equivalencia de las posiciones:



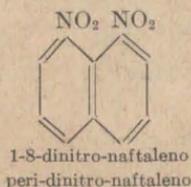
En el caso de tratarse de dos sustituyentes, éstos pueden hallarse en el mismo núcleo, y se indica entonces su posición relativa con letras o números.



Cuando los sustituyentes se hallan en núcleos distintos, la posición de ellos se expresa mediante números:



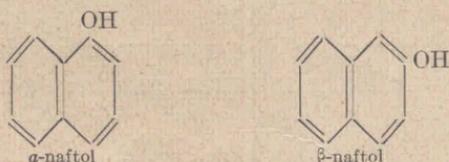
Si las posiciones 1 : 8, (o sus equivalentes 4 : 5), son las sustituidas, se dice de los sustituyentes se hallan en *posición peri*:



El número de isómeros posibles en el caso más sencillo, que es cuando los dos substituyentes son iguales, alcanza a diez: (1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6, 1 : 7, 1 : 8, 2 : 3, 2 : 6, 2 : 7). (Formúlese).

Las propiedades esenciales del grupo bencénico se encuentran en el naftalénico; la acción de los ácidos sulfúricos y nítrico, de los halógenos, etc., es igual. Las aminas primarias se obtienen también por reducción de los derivados nitrados.

Reemplazando un hidrógeno del naftaleno por un hidroxilo, se obtienen los *naftoles*, cuerpos análogos a los fenoles:



El *naftaleno*, o *naftalina*, se extrae del alquitrán de hulla, recogiendo las porciones que pasan entre 79 y 250°. Por enfriamiento la naftalina precipita, se centrifuga para separarla de los aceites que la acompañan y se sublima para purificarla. Es un cuerpo blanco formado por tablas brillantes, fusibles a 79°2, que hierve a 218°, pero que se sublima a temperaturas muy inferiores. Posee un olor característico y bien conocido.

Usos. — Antiséptico débil, empleado para conservar pieles y ropas. En la industria es la base de muchos colorantes y explosivos.

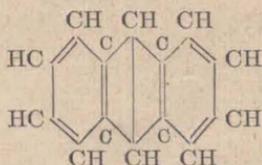
Naftoles. - Como hemos visto, los naftoles son a la naftalina lo que los fenoles al benceno: resultan de reemplazar un átomo de hidrógeno por un grupo hidroxilo. Según la posición del hidrógeno substituído, se obtienen dos isómeros.

Se preparan partiendo de los respectivos ácidos sulfonados, fundiéndolos con hidróxido de sodio, de igual manera que se obtiene el fenol. El naftolato obtenido se descompone con ácido clorhídrico.

Son cuerpos sólidos, poco solubles en agua, solubles en las soluciones alcalinas. El β-naftol es empleado en medicina como desin-

fectante intestinal. El α -naftol no se emplea en terapéutica por ser más venenoso que el β . Un derivado dinitrato del α -naftol se emplea en tintorería con el nombre de amarillo de Martius, estando prohibido su empleo en la coloración de substancias alimenticias, (fideos, masas, etc.).

Antraceno. — El antraceno es un hidrocarburo sólido que se encuentra en las porciones de alquitrán de hulla que pasan por arriba de 300° . La fórmula bruta es $C_{14}H_{10}$, y su fórmula constitucional es la siguiente:



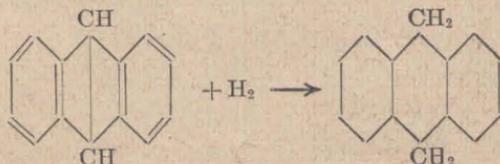
Se halla formado por dos anillos benzénicos unidos simétricamente a un grupo central tetravalente:



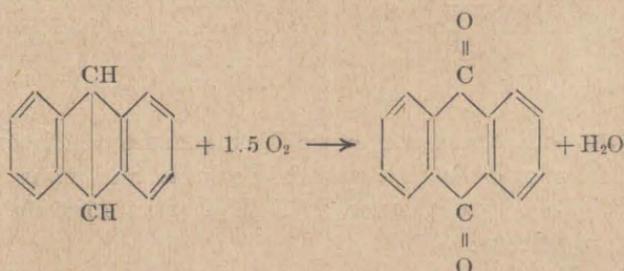
que constituyen en conjunto tres anillos hexagonales, de los cuales los dos exteriores son benzénicos y el mediano lleva una ligadura que une los dos átomos de carbono centrales y diametralmente opuestos.

El anillo central antracénico no posee los caracteres de un núcleo aromático, y es fácilmente atacado por los reactivos químicos.

Los agentes de hidrogenación lo transforman en dihidroantraceno:



Los agentes oxidantes lo oxidan transformando el antraceno en *antraquinona*, (o dioxiantraceno):



La posición de los substituyentes en el antraceno se indica mediante números, de acuerdo al siguiente esquema:



Las posiciones equivalentes son las 1 : 4 : 5 : 8; 2 : 3 : 6 : 7 y 9 : 10. El número de isómeros teóricamente posible es mayor que en los otros hidrocarburos estudiados hasta el presente.

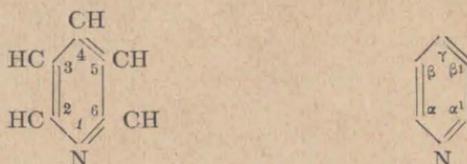
Los derivados monosustituídos pueden existir en tres formas isómeras; los bisustituídos, siendo iguales los substituyentes, en 15 forma isómeras, etc.

El antraceno cristaliza en hojuelas blancas, que presentan fluorescencia azul-violeta, cuando el cuerpo es puro. Funde a 213° y hierve a 360°. Es insoluble en agua, poco en alcohol y éter, fácilmente soluble en alcohol hirviente.

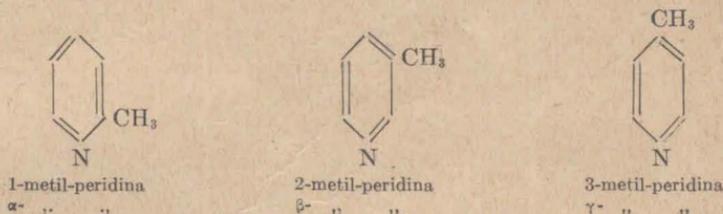
COMPUESTOS HETEROCICLICOS

El más importante es la piridina $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, que se diferencia del benceno por tener un átomo de nitrógeno que reemplaza un grupo metínico CH. La numeración se comienza a partir del nitró-

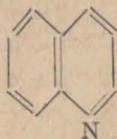
geno. Se acostumbra también a utilizar las letras griegas.



La teoría permite prever la existencia de tres derivados monosustituídos isómeros. Las posiciones 2 : 6 y 3 : 5 son equivalentes entre sí.

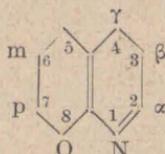


La *quinolina* o *quinoleína* es un compuesto heterocíclico con núcleo condensado, corresponde a la naftalina, en la cual, un grupo \gg CH en posición α ha sido reemplazado por un nitrógeno. Como vemos, es a la naftalina, lo que la piridina al benceno, y resulta de la condensación de un núcleo bencénico con uno piridídico, por un lado común:

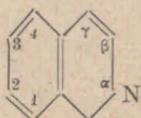


Los siete átomos de hidrógeno de la quinolina son diferentes con relación al nitrógeno, lo que permite prever la existencia de siete isómeros monosustituídos. Para designar las posiciones de los sustituyentes, se designan los cuatro átomos de carbono bencénico

con números, y los tres átomos del núcleo piridínico, mediante letras griegas:



La quinoleína tiene un isómero, la *isoquinoleína*, que difiere por la posición del nitrógeno con respecto al núcleo bencénico: se halla en la posición que corresponde a la β del naftaleno.



NOCIONES SOBRE COLORANTES

El color con que se nos aparecen las sustancias depende de las radiaciones visibles de la luz que ellas absorben. La que absorbe todas y no refleja ninguna se nos aparecerá como negra; la que no absorbe ninguna, como blanca; la que absorbe las radiaciones azules, aparecerá con su color complementario, etc.

Sustancias o cuerpos que tienen la propiedad de absorber selectivamente ciertas radiaciones visibles, reciben el nombre de *coloreadas*.

Es un hecho de observación corriente, que no todas las sustancias coloreadas sirven para *teñir tejidos*. Las que, además de tener color, pueden teñir, son las llamadas *colorantes*. Una sustancia coloreada, que no posea la propiedad de fijarse sobre las fibras, (animales o vegetales), no es por consiguiente, un colorante.

Por otra parte, no todas las fibras se tiñen igualmente. Existen colorantes que tiñen unas y otras no.

Práctica. — En tres cápsulas de porcelana, colóquense unos 50 cm³ de solución de ácido pícrico al 1 %. En una de las cápsulas colóquense fibras de *algodón*, en otra de *lana*, y en la última, de *seda*. Hiérvase suavemente unos cinco minutos. Retírense con una

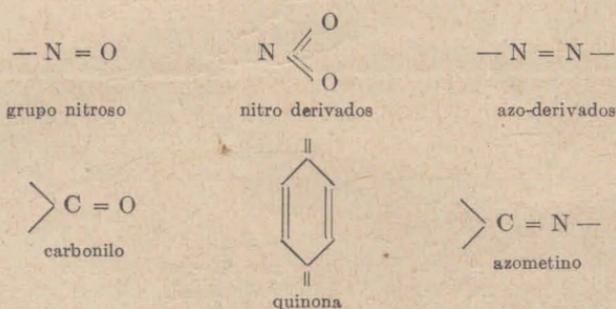
varilla de vidrio una vez enfriada la solución, y lávense abundantemente con agua. Las fibras de lana y las de seda quedaran coloreadas en amarillo, las de algodón se decolorarán.

* * *

Se ha demostrado que en química orgánica la coloración de las sustancias, y la propiedad de teñir, es decir, de fijarse sobre las fibras, está ligada a su constitución química. La teoría respectiva ha sido emitida por O. N. Witt.

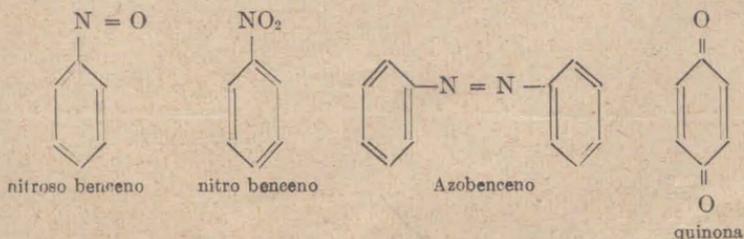
Lo que confiere color a las sustancias es la presencia de ciertos grupos no saturados, que reciben el nombre de *cromóforos*, (del griego: *llevo color*).

Las más importantes de estas agrupaciones son las siguientes:



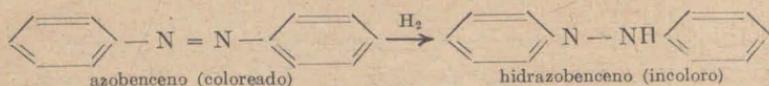
Lo que es de fundamental importancia para que el color aparezca, es la presencia de grupos *no saturados*, con *dobles ligaduras*.

Estos grupos cromóforos, unidos a un resto carbonado completo, constituyen los llamados *cromógenos*. Los cromógenos son por consiguiente los colorantes a que nos hemos referido. Así por ejemplo, los siguientes compuestos son cromógenos:



Si las dobles ligaduras de los grupos cromóforos se saturan, la coloración desaparece; se obtienen los llamados *leucoderivados*.

Ejemplo:



Para que un cromógeno se convierta en un colorante es necesaria la presencia de grupos ácidos o básicos, que permitan fijar el color sobre las fibras. Estos grupos reciben el nombre de *auxocromos*, y por lo general son el grupo *hidróxilo* OH o el *amino* NH₂.

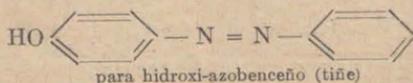
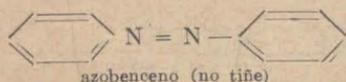
De modo que los colorantes resultan de la unión de un auxocromo con un cromógeno:



nitro benzeno cromógeno
no tiñe



para nitro fenol colorante
tiñe la seda y la lana



NOTAS

N O T A S

CAPITULO XIX

PROTEINAS

Nociones generales sobre las proteínas. — Estado natural. — Elementos constitutivos. — Reacciones. — Caracteres físicos y químicos. — Complejidad molecular. — Hidrólisis. — Acidos aminados. — Polipéptidos — Peptonas.

Con el nombre de sustancias protéicas o *proteínas*, se designa un gran número de cuerpos en cuya composición interviene el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno, por lo general el azufre y más raramente el fósforo.

Primitivamente se reunió con el nombre de proteínas un conjunto de sustancias que presentaban grandes analogías con la albúmina de huevo, pero poco a poco estos límites resultaron estrechos y fué necesario ampliarlos y considerar entre las sustancias proteicas cuerpos como la keratina de las uñas, la fibroina de la seda, etc.

Una definición precisa de las sustancias que componen el grupo de las proteínas por sus propiedades físicas no sería exacta; su propiedad más característica es la de dar amino-ácidos por hidrólisis.

ESTADO NATURAL

Estado natural. — Las proteínas constituyen esencialmente el protoplasma de los seres vivientes: su gran importancia desde el punto de vista biológico resalta de inmediato, pudiendo decirse que todos los fenómenos de la vida tienen por sede las materias protéicas.

Si bien no es posible dar de las proteínas una definición rigurosa y precisa, constituyen una familia natural de sustancias por presentar una serie de caracteres comunes. Estos caracteres son los siguientes, además de la característica fundamental de estar constituidos por amino-ácidos:

- 1º Composición centesimal.
- 2º Reacciones de coloración.
- 3º Estado coloidal.
- 4º Reacciones de precipitación y de coagulación.
- 5º Productos de descomposición.
- 6º Peso molecular elevado y complicación de la estructura.
- 7º Formación de antígenos.

1º Composición centesimal. — Las proteínas constituyen el grupo de alimentos llamados cuaternarios, por estar constituidas por lo menos por cuatro elementos, reservándose el nombre de alimentos ternarios para las grasas y los hidratos de carbono en cuya composición sólo intervienen tres elementos: carbono, hidrógeno y oxígeno.

En las proteínas, la proporción de los distintos elementos, o lo que es lo mismo, la *composición centesimal*, varía de una a otra, pero los límites son bastantes restringidos.

Carbono	de 50	a 55	%
Hidrógeno	> 6,6	> 7,3	>
Nitrógeno	> 15	> 19	>
Oxígeno	> 19	> 24	>
Azufre	> 0,3	> 2,4	>

De estos elementos, el más fácil de dosar es el nitrógeno, que en término medio se halla en la proporción de un 16 %. Dosando este elemento, puede fácilmente conocerse la cantidad de proteína, pues para cada gramo de nitrógeno corresponden 6,25 gr. de proteína.

puesto que $\frac{100}{16} = 6,25$

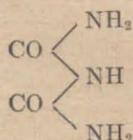
2º Reacciones de coloración. — Las sustancias proteicas se caracterizan por presentar todas, una serie de reacciones de coloración, que se explican por la acción de los reactivos sobre ciertas agrupaciones atómicas contenidas en la molécula de la proteína. Sólo señalaremos las que se emplean más frecuentemente.

Reacción Xantoprotéica. — Esta reacción, y las que indicaremos más adelante, pueden realizarse cómodamente utilizando una solución obtenida agitando una clara de huevo con agua.

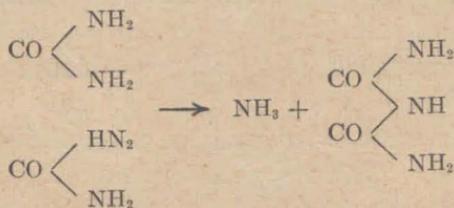
Calentando esta solución con ácido nítrico, se colorea en amarillo y luego se enturbia formándose copos amarillos.

Es un hecho bien conocido que el ácido nítrico concentrado, al caer sobre la piel, produce manchas de color amarillo. La causa, fácil de deducir, es que actúa sobre las proteínas de la piel.

Reacción del biuret. — El biuret es un cuerpo químico definido cuya fórmula desarrollada es:



y proviene de la acción del calor, o de otros agentes, sobre la urea, dos moléculas de ésta pierden una de amoníaco y se forma biuret



Cuando se trata la solución del biuret por otra de sulfato de cobre y se alcaliniza fuertemente, se obtiene una coloración rosada o violacea.

Las soluciones de proteínas tratadas con un exceso de lejía alcalina concentrada, y luego con unas gotas de solución diluida de sulfato de cobre, toman una coloración azul violacea o rosada. Esta reacción muy sensible, análoga a la del biuret, recibe este nombre por cuanto la coloración es debida a la presencia en la molécula proteica, de agrupaciones atómicas análogas a la del biuret.

Reacción de Millon.— El reactivo de Millon es una solución de nitrato y de nitrito mercurioso en ácido nítrico. Tratando las soluciones de proteínas con este reactivo, se produce un precipitado blanco, que se colorea poco a poco en rojo ladrillo. Calentado, el precipitado se colorea en rojo rápidamente.

Reacción de la ninhidrina.— Llamada también reacción de Abderhalden. Cuando se trata una solución conteniendo albúmina con gotas de solución de ninhidrina al 1 % y se hierve suavemente, aparece una coloración azul violeta.

3° Estado coloidal.— Las sustancias protéicas dan soluciones coloidales, y presentan en general todos los fenómenos de los coloides, (ver coloides). Mediante procedimientos especiales, se ha conseguido obtener cristalizadas algunas proteínas, (hemoglobina).

4° Reacciones de coagulación y de precipitación.— Puesto que las proteínas en solución están al estado coloidal, se *coagulan* en condiciones análogas a las de los otros coloides, y pueden también ser *precipitadas* por la acción de diferentes reactivos.

Hay diferencia entre *coagulación* y *precipitación*, y para establecerla lo haremos mediante ejemplos.

Agreguemos a la solución de albúmina de huevo con la que realizamos los distintos experimentos, varios volúmenes de una solución saturada de sulfato de amonio. En el líquido se formarán copos de albúmina, que pueden separarse por filtración. Estos copos así separados, tratados con agua, se disuelven dando una solución que

presenta las mismas propiedades que la primitiva que se trató con sulfato de amonio. El sulfato de amonio ha provocado la *precipitación* de la albúmina, sin alterar la naturaleza de ésta, ya que puede regenerar la solución primitiva.

Supongamos ahora que la misma solución de albúmina se calienta a ebullición: se producen también copos de albúmina en el seno del líquido. Separados por filtración, se observa que estos copos no se disuelven en agua. Se deduce fácilmente que la acción de precipitación de la albúmina por el calor es distinta que la del sulfato de amonio. El calor ha *coagulado* la albúmina.

La *precipitación*, pues, sólo tiene por resultado un cambio en el estado físico de la proteína, en la *coagulación*, se produce un cambio en el estado físico y en la constitución química.

El alcohol es también otro agente de precipitación.

En la precipitación de las albúminas, utilizase a menudo la precipitación de éstas por combinación con el agente precipitante. Entre éstos se cuentan las sales de los metales pesados: plomo, mercurio, cobre, etc.

Otros reactivos utilizados son:

Reactivo de Tanret. — El agente precipitante es una sal de mercurio. El reactivo de Tanret es una solución de ioduro de potasio y de bicloruro de mercurio en medio acético.

Reactivo de Esbach. — Solución acuosa de ácido pícrico y de ácido cítrico.

El ácido tricloroacético en solución es un reactivo sensible de precipitación de proteínas, lo mismo que el ácido metafosfórico.

El ioduro doble de mercurio y de potasio, reactivo de alcaloides conocido con el nombre de reactivo de Mayer, se utiliza también en la precipitación de las albúminas.

5° Productos de descomposición. — *Hidrólisis de las proteínas.* — A fin de estudiarlas los esfuerzos de los químicos se han dirigido especialmente a demoler, por simplificaciones sucesivas, el edificio

molecular de las proteínas, procurando conservar en parte ciertas agrupaciones tal como se encuentran en la molécula intacta.

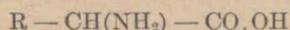
Conociendo aquéllas, será posible llegar algún día, por un camino inverso de reconstrucción, a la síntesis de las proteínas, del mismo y feliz modo que Chevreul y Berthelot consiguieron conocer la estructura y efectuar la síntesis de las grasas, aunque aquí el problema es mucho más complejo.

Los productos de desdoblamiento se han estudiado preferentemente sometiendo las proteínas a la hidrólisis, ya por la acción del agua sobrecalentada, por el hidróxido de bario, por los ácidos minerales (clorhídrico, sulfúrico, fluorhídrico), y por la acción de ciertos fermentos llamados proteolíticos, (por su poder de digerir las proteínas, o sea simplificarlas transformándolas en moléculas más simples).

Entre los productos obtenidos por la hidrólisis, se ha reconocido la presencia constante de ciertos compuestos que son los más importantes desde el punto de vista fisiológico, y que constituyen los *aminoácidos*, esto es, cuerpos que poseen a la vez la función amina y la función ácido.

Se ha establecido de una manera definitiva, que hidrolizando las proteínas, se obtiene un 80 % de amino ácidos, por lo cual se ha llegado a la conclusión de que la molécula albuminoidea se halla constituida esencialmente por amino-ácidos. (Fischer).

Las fórmulas de constitución de todos los ácidos aminados obtenidos por hidrólisis de las proteínas, responden al esquema general:



es decir que se trata de α -amino-ácidos, puesto que la función amina se halla en el carbono α con respecto al carboxilo, o lo que es lo mismo, en el carbono preterminal de la cadena.

Alguno de los amino-ácidos aislados pertenecen a la *serie grasa*, otros a la *aromática*, (bencénica), otros, en fin, a la *heterocíclica*.

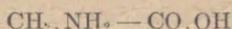
Todos estos amino-ácidos, a excepción del más simple de ellos, la *glicocola*, poseen poder rotatorio, por encerrar en su molécula un átomo de carbono asimétrico.

De estos ácidos aminados, algunos poseen una sola función amina y ácida, constituyen los *monoamino-ácidos*, otros poseen dos funciones amina y una ácida, son los *diamino-ácidos*, algunos poseen una sola función amina y dos ácidas, son los *aminodi-ácidos*, y por último existen amino-ácidos que contienen azufre en su molécula, son los *amino-ácidos sulfurados*.

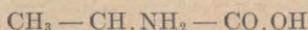
A simple título ilustrativo damos la fórmula y los nombres de algunos amino-ácidos.

Monoamino-ácidos

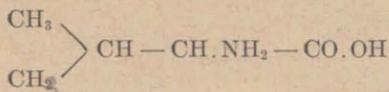
Glicocola o ácido α -amino-acético



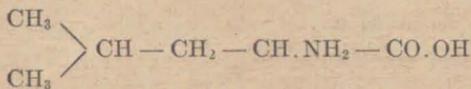
alanina o ácido α -amino-propiónico



valina o ácido α -amino-isovaleriánico

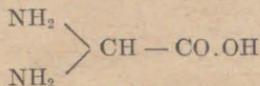


leucina o ácido α -amino-isocaproico

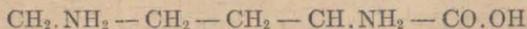


Diamino-ácidos

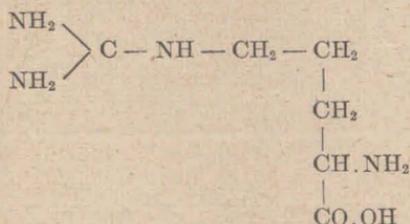
Acido diamino-acético.



ornitina o ácido 1-4-diamino-valeriánico

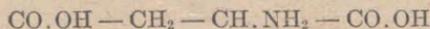


arginina o ácido guanidina-diamino-valeriánico

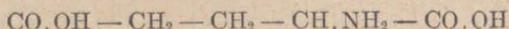


Amino-diácidos

Acido aspártico o ácido amino-succínico

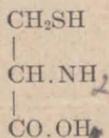


ácido glutámico o ácido amino-glutámico

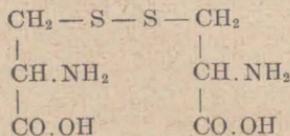


Amino-ácidos sulfurados

Cisteína o ácido amino-tio-propiónico



La cisteína no se encuentra como tal en las proteínas, sino en forma de *cistina*, que resulta de la condensación de dos moléculas de cisteína.

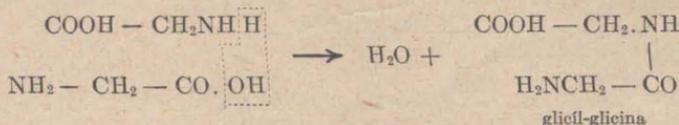


* * *

Una vez que se descubrió que las moléculas protéicas se hallan constituidas por amino-ácidos, E. Fischer se dedicó a estudiar có-

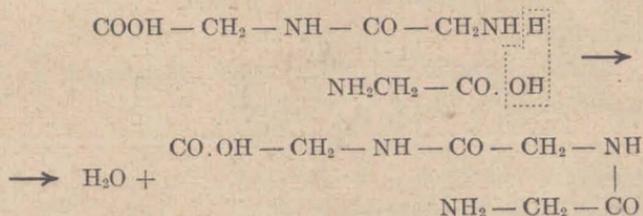
mo se hallan unidos éstos entre sí, tentando solucionar uno de los problemas más importantes de la química orgánica, esto es, la síntesis de los albuminoides.

Desde tiempo atrás se pensaba que los amino-ácidos debían hallarse en las moléculas combinados en la forma amida, vale decir, que la función ácida de uno de ellos se hallaba unida al grupo amino del otro formando una amida. Tipo de esta agrupación es la glicil-glicina, que resulta de la unión de dos moléculas de glicocola:



La substitución de un hidrógeno aminado de los amino-ácidos por un radical del amino-ácido engendra un cuerpo que posee simultáneamente las funciones: ácida, amina y amida.

Se concibe que otra molécula de glicocola, (u otro ácido aminado distinto), pueda actuar sobre la glicil-glicina formada, y producir una nueva amida: la diglicil-glicina.



Estos encadenamientos pueden repetirse muchas veces.

A estos cuerpos Fischer les dió el nombre de *polipéptidos*, dividiéndolos en di-tri-tetrapéptidos, etc., según el número de moléculas de ácidos aminados de que derivan, (2-3-4, etc.).

Los polipéptidos, sobre todo a partir de los tetrapéptidos, se asemejan muchísimo a las *peptonas*, (de ahí su nombre).

Las peptonas son productos de hidrólisis de los albuminoides, algo así como estados intermedios de la demolición de la compleja

molécula protéica. Como las peptonas, los polipéptidos son solubles en agua, solubles, en alcohol, tienen sabor amargo y soso, dan la reacción del biuret, son precipitados por el ácido fosfotúngstico, y a diferencia de las albúminas, no precipitan por el calor.

El polipéptido más complejo que se ha producido contiene 15 moléculas de glicocola y 3 de leucina.

Estas experiencias han llevado al convencimiento de que las albúminas están formadas por polipéptidos complejos, y de ahí el interés que la síntesis de éstos despierta, pues son el primer paso en la síntesis más vasta de los proteidos.

6° Peso molecular elevado y complicación estructural.—Hallándose formadas las proteínas por la asociación de numerosas moléculas de amino-ácidos, su peso molecular ha de ser elevadísimo, como lo prueba por otra parte el hecho de que adquieran el estado coloidal en solución.

La determinación ha sido tentada por una serie de procedimientos, los cuales presentan, sin embargo, puntos objetables. Todas estas determinaciones, no obstante, llevan a atribuir a la molécula de estos cuerpos un peso molecular muy elevado, que en algunos casos pasa del millón.

Así se concibe fácilmente la extremada complicación de la estructura de estos cuerpos, y las dificultades que estas síntesis deben presentar, por los numerosos casos de isomería posible.

7° Formación de antígenos.— Cuando se inyecta bajo la piel de un animal una materia protéica, al cabo de algunos días el suero de este animal adquiere la propiedad de precipitar la solución de esta misma proteína: se dice que en el suero se han formado *antígenos* o *anticuerpos*. (Principio que se aprovecha en las vacunas y en el tratamiento de ciertas enfermedades microbianas mediante sueros). Esta propiedad se halla ligada y depende del carácter coloidal de las proteínas.

N O T A S

N O T A S

CAPITULO XX

ALCALOIDES Y GLUCÓSIDOS

ALCALOIDES. — Definición. — Historia. — Constitución. — Propiedades físicas y químicas. — Propiedades fisiológicas. — Extracción. — **MORFINA.** — Estado natural. Extracción. Propiedades. Usos. — **ESTRICNINA.** — Estado natural. Extracción. — Propiedades. — Usos. — **Adrenalina.** — **GLUCOSIDOS O HETEROSIDOS.** — Taninos. — Saponinas.

Definición. — Se designan con el nombre de alcaloides a sustancias de carácter básico, que contienen uno o más núcleos heterocíclicos nitrogenados, de origen vegetal y que generalmente manifiestan una enérgica actividad fisiológica.

Algunos autores dan, para los alcaloides, una definición más amplia, que involucra también a otros compuestos básicos de origen animal.

Historia. — A pesar que desde épocas remotas se conocían y utilizaban las propiedades medicamentosas y tóxicas de ciertas plantas que contienen alcaloides, sólo a principios del siglo pasado se consiguieron aislar los primeros.

Derosne (1803) extrajo del opio una substancia cristalizada: la *narcotina*. Seguin y, algunos años más tarde (1807) Setuerner aislaron otro alcaloide del opio: la *morfina*. Pocos años después dos farmacéuticos franceses, Pelletier y Caventou descubrieron la *estricnina*, la *quinina*, etc.; y ya en 1835 se conocían unos treinta alcaloides. Desde entonces el estudio de los alcaloides ha preocupa-

do a numerosos investigadores y el número de los conocidos va aumentando continuamente.

Origen. — La mayor parte y los más importantes de los alcaloides son de origen vegetal.

Algunas familias de plantas (solanáceas, leguminosas, rubiáceas, papaveráceas, etc.), son particularmente ricas, mientras que otras (labiadas, rosáceas), no presentan alcaloides en ninguna de sus especies.

Se localizan preferentemente en determinados órganos vegetales, unos en las hojas, otros en las raíces o en la corteza, etc., aunque a veces se hallan difundidos en toda la planta.

Por lo general los alcaloides no se encuentran libres sino salificados, esto es, combinados con ácidos como el acético, oxálico, málico, cítrico, mecónico, quínico, etc.

En cuanto al papel que desempeñan en los vegetales, aún no está bien establecido. Se los ha considerado como productos de desecho, medios de defensa o sustancias en reserva. La analogía constitucional que existe entre ciertos alcaloides y algunos ácidos aminados y esteroides hace pensar que son precursores de los prótidos o bien residuos de la degradación de los mismos.

Existen alcaloides que han sido creados artificialmente por síntesis total por ejemplo, las *eucainas*, o por modificaciones químicas de los alcaloides naturales, por ejemplo, la *dionina* o *dietyl morfina*.

Desde el punto de vista toxicológico se suelen estudiar conjuntamente con los alcaloides ciertas bases orgánicas de origen animal que se forman durante el proceso de putrefacción de los cadáveres y para las cuales se reserva la denominación de *ptomainas*.

Constitución. — Todos los alcaloides contienen nitrógeno por definición, y la mayor parte también oxígeno, de manera que son compuestos cuaternarios (C, H, N, O). Su constitución es compleja, contienen núcleos heterocíclicos. Desde el punto de vista químico se clasifican teniendo en cuenta la naturaleza del núcleo heterocíclico principal que encierran en su molécula; ese núcleo del

eual pueden considerarse derivados puede ser la piridina, pirrolidina, quinoleina, isoquinoleina, imidazol, etc.

De los trescientos alcaloides que aproximadamente se conocen en la actualidad sólo unos sesenta tienen una consitución bien establecida conociéndose su fórmula estructural.

Propiedades físicas. — Los alcaloides que contienen oxígeno son, en general, sólidos, cristalizados, incoloros, inodoros, de sabor amargo. Los alcaloides exentos de oxígeno como p. ej.: *la nicotina, la ciculina, esparteína*, etc. son líquidos aceitosos, volátiles, de olor penetrante y desagradable.

En general son *insolubles en agua y solubles en los disolventes neutros*: éter, cloroformo, éter de petróleo, benzol, etc. *Las sales de alcaloides en cambio son solubles en agua y en alcohol e insolubles en éter, cloroformo etc.*

Estas diferencias de solubilidad que presentan los alcaloides libres y salificados, se aprovechan, como luego veremos, para su extracción de los vegetales o de las vísceras de los sujetos intoxicados en los casos de investigaciones judiciales (Procedimiento de Stas). Casi todos los alcaloides son ópticamente activos.

Algunos (quinina, esculina) presentan fluorescencia.

Propiedades químicas. — Los alcaloides tienen función básica; de este carácter proviene precisamente su nombre: (alcaloides: semejantes a los álcalis); sus soluciones azulean el tornasol y se combinan con los ácidos dando sales solubles en el agua.

Sus soluciones precipitan por la acción de ciertos reactivos llamados « reactivos generales de alcaloides » de los cuales señalaremos los más importantes:

Reactivo de Bouchardat o ioduro de potasio iodurado.

Se disuelven 2 g de ioduro de potasio y 4 g de iodo en 10 cm³ de agua, y luego se completa a 100 cm³ con agua destilada.

Da con las soluciones de sales de alcaloides precipitados de color pardo.

Reactivo de Mayer o iodohidrargirato de potasio:

En 100 cm³ de agua dest. se disuelven 2.71 g de cloruro mercuríco y 10 g de ioduro de potasio, y después se completa a 200 cm³ con agua destilada.

Da precipitados blancos o amarillentos. Estos son los dos reactivos más sensibles y más usados para poner en evidencia los alcaloides.

Acido pícrico.— En solución acuosa al 1 p. 100. Precipitados amarillos de picratos de alcaloide que cristalizan fácilmente; la forma y el aspecto de los cristales observados al microscopio puede servir para la identificación de muchos alcaloides.

Práctica.— Para poner de manifiesto las propiedades más interesantes de los alcaloides podemos utilizar uno de los más corrientes: la quinina, bajo forma de sulfato neutro de quinina, o la estrienina, como sulfato de estrienina.

Observar los caracteres organolépticos: pequeños cristales incoloros, brillantes, inodoros, dotados de sabor sumamente amargo.

Por tratarse de una sal es soluble en el agua. Disolver 0.10 g. en 20 cm³. de agua (0.50 p. 100). Observar la fluorescencia azul que presenta la solución, a luz solar y a la luz producida por la combustión de una cinta de magnesio.

A 2 ó 3 cm³. de esa solución dispuestos en un tubo de ensayo añadir poco a poco solución de amoníaco: se notará la aparición de un precipitado blanco; el alcaloide que se hallaba disuelto por encontrarse al estado de sal precipita al agregar amoníaco pues queda en libertad y los alcaloides libres son muy poco solubles en agua. Agregar en el mismo tubo unos cm³. de éter y agitar con cuidado: el precipitado desaparece pues el alcaloide se disuelve en el éter.

Con una pipeta se decanta la capa superior etérea y se deja evaporar en un vidrio de reloj o cristizador: quedará el alcaloide como un residuo blanco.

Se colocan 2 gotas de la solución primitiva de sulfato de quinina al 0.5 p. 100 se añaden 10 cm³. de agua y se agita. Tendremos

así una solución aproximadamente al 1:20.000. Se vierten en el tubo unas gotas de Reactivo de Mayer y se notará la producción de un enturbiamiento blanco.

En otro tubo se vierten dos gotas de solución de sulfato de estrienina al 1 p. 1000, se añaden 10 cm³. de agua, se agita y se chan unas gotas de Reactivo de Bouchardat; aparece un enturbiamiento pardo rojizo. La sal de estrienina estaba diluida aproximadamente al 1:100.000 y el reactivo a esa dilución la revela netaamente. La sensibilidad alcanza a 1:1.000.000.

A la solución de sulfato de estrienina 1 p. 1000 en un tubo se añade solución de ácido pícrico, se origina un precipita amarillo *crystalino*.

Propiedades fisiológicas. — La mayor parte de los alcaloides gozan de propiedades fisiológicas muy acentuadas. La acción farmacodinámica que muchos de ellos ejercen en el hombre hace que constituyan preciosos agentes terapéuticos. Baste recordar en este sentido, el uso de la quinina como antipirético y en el tratamiento de la malaria, (paludismo), de la cocaína como anestésico local, de la morfina como analgésico, etc.

Los alcaloides son medicamentos que hay que manejar con mucho cuidado pues las dosis tóxicas son ligeramente superiores a las dosis terapéuticas. Así por ejemplo: basta 1 milígramo de aconitina o unos centígramos de estrienina o atropina para ocasionar rápidamente la muerte de un hombre.

Experiencia. — (Portier y López-Lomba). — En dos matraces de medio litro se colocan 200 cm³. de agua potable. En uno de ellos se vierten 4 cm³. de solución de sulfato de estrienina al 1 p. 1000 y se agita. En cada balón se introduce un pececillo colorado, de esos que habitualmente se crían en las peceras de unos 7 cm. de longitud. Se notará que el pez del balón que contenía estrienina muere antes de una hora, mientras que el otro, que hace las veces de testigo permanece vivo al cabo de muchos días.

La acción tóxica de la estrienina queda así de manifiesto, produciendo la muerte del pez en poco tiempo, a pesar de encontrarse

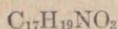
muy diluída, pues la concentración de la solución en las condiciones indicadas es aproximadamente de 1:50.000.

Extracción.— Los procedimientos de extracción reposan en los caracteres de solubilidad de los alcaloides y sus sales. En general pueden seguirse dos caminos:

a) Se trata la droga vegetal pulverizada con agua acidulada en la cual se disolverán los alcaloides al estado de sales. Esta solución se alcaliniza con una base p. ej. amoníaco que por ser más fuerte deja a los alcaloides en libertad. El líquido se agita repetidas veces con un disolvente neutro no miscible al agua (éter, cloroformo, etc.). Los alcaloides libres muy poco solubles en agua y solubles en los disolventes neutros pasarán en solución en estos últimos, que se separan por decantación y por evaporación abandonan los alcaloides.

b) La droga se trata con lechada de cal (hidróxido de calcio) que descompondrá las sales que los alcaloides forman con los ácidos orgánicos de los vegetales y quedarán libres. Extrae la droga con solventes orgánicos éter p. ej., que disolverá no sólo a los alcaloides sino también otras sustancias (lípidos, etc.). Se agita el disolvente con agua acidulada; los alcaloides se salificarán y se disolverán en el líquido acuoso mientras que las otras sustancias que las acompañaban quedarán en el éter. Del líquido acuoso alcalinización podrán extraerse con disolvente neutros y luego retirados de éste por evaporación del disolvente.

MORFINA



Estado natural.— Se encuentra en el opio. El opio está constituido por el jugo desecado que fluye al practicar incisiones en las cápsulas del *Papaver Somniferum*. Es un producto complejo que encierra una veintena de alcaloides que alcanzan, la $\frac{1}{5}$ parte de su peso. El resto son sustancias extractivas, grasas, resinas, etc.

Los alcaloides principales del opio son: morfina, narcotina, narcaina, papaverina, codeína, etc. El opio oficial debe contener 10 p. 100 de morfina.

Extracción.— Del opio, por procedimientos industriales.

Propiedades.— Cristaliza con una molécula de agua en prismas incoloros amorfos.

Es monobásica; su solución alcohólica azulea el tornasol; se combina con los ácidos dando sales de las cuales la más usada es el clorhidrato ClH , $\text{C}_{17} \text{H}_{19} \cdot \text{NO}_3, 3\text{OH}_2$.

Por la acción de ciertos deshidratantes la morfina pierde una molécula de agua y se transforma en *apomorfina* $\text{C}_{17} \text{H}_{17} \text{NO}_2$ substancia que posee la propiedad de excitar al centro del vómito siendo empleada en terapéutica como emético.

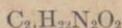
Usos.— Se emplea como analgésico.

El uso continuado de la morfina así como algunos de sus derivados, heroína p. ej. y de otras preparaciones del opio, producen hábito; se establece una tolerancia particular hacia esos venenos pudiéndose así soportar cantidades que para sujetos no iniciados serían mortales y es preciso aumentar considerablemente las dosis para lograr los mismos efectos y se crea un « *estado de necesidad* » que caracteriza estas intoxicaciones crónicas (morfinomanía, opiomanía).

En los morfinómanos se manifiesta falta de apetito, adelgazamiento, anemia, palidez, ebriedad, etc. y trastornos psíquicos: disminución de la inteligencia, pérdida notable de la memoria y de la voluntad, relajamiento moral, etc.: todos los esfuerzos se concentran para procurarse la droga que constituye una obsesión.

Estas intoxicaciones crónicas han adquirido desgraciadamente mucho incremento en los últimos años y en la mayor parte de los países se han dictado leyes y tomado enérgicas medidas para combatir esos vicios de funestas consecuencias.

ESTRICNINA



Estado natural. — Es el principal alcaloide de ciertas especies de plantas del género *Strychnos*: *Nux vomica* (vomíquero), Habas de San Ignacio, etc. Estos vegetales contienen además de la estri-
cni-
na otro alcaloide estrechamente vinculado a ella la brucina.

Extracción. — De la nuez vómica o de las habas de San Ignacio mediante los procedimientos generales que hemos indicado.

Propiedades. — Cristales prismáticos incoloros, inodoros, de sabor amargo extremadamente amargo, y persistente. Muy poco soluble en agua y éter; algo más soluble en alcohol; muy soluble en cloro-
formo. Con los ácidos forma sales solubles en agua. De las cua-
les la más usada es el sulfato neutro: $SO_4 H_2 (C_{21} H_{22} N_2 O_2)$

La estri-
cni-
na es un veneno violento; produce espasmos tetánicos por excitación de la médula espinal.

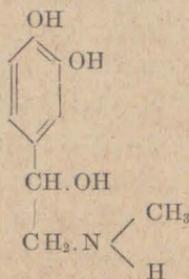
La dosis mortal oscila alrededor de 0.05 cinco centigramos.

Usos. — Se emplea en terapéutica.

ADRENALINA

La adrenalina es una sustancia básica nitrogenada, de origen animal, que puede considerarse, aunque no estrictamente, como un alcaloide. Es un producto elaborado por la médula de las glán-
dulas suprarrenales, y desempeña un papel importante en la vida de los animales, manteniendo bajo su control el sistema nervioso simpático.

Su fórmula es



y científicamente se llama: *piroctequinaetanol-metilamina.*

Se prepara sintéticamente y es utilizado en terapéutica frecuentemente, para elevar la presión sanguínea.

GLUCOSIDOS O HETEROSIDOS

Glucósidos o Heterósidos. — Los glucósidos son productos de condensación de una o varias moléculas de azúcar, con substancias no glúcidas (alcoholes, fenoles, aldehidas, etc.).

Existen en cantidad en el reino vegetal, pudiéndose obtener también en forma sintética en los laboratorios.

Son en general substancias cristalinas, solubles en el agua y el alcohol, de sabor generalmente amargo, y dotadas de poder rotatorio.

Los ácidos diluídos y los fermentos los hidrolizan.

El glucido es frecuentemente la glucosa, pero existe también la arabinosa, la axilosa, la rhamnosa, etc.

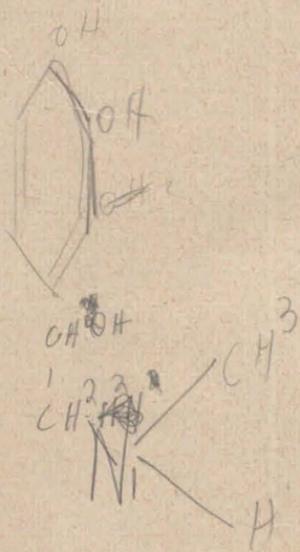
Se clasifican de acuerdo con la naturaleza del grupo no glúcido (aglucón).

Taninos. — Son glucósidos que pueden considerarse como éteres sales de una azúcar con un fenol o un ácido fenolcarbónico. Se extraen de los vegetales, por el agua, alcohol o el éter.

Los principales son los de la nuez de agallas, del quebracho, algarrobo. Los diversos taninos no tienen siempre la misma composición ni propiedades químicas idénticas. Lo que los caracteriza es la propiedad de transformar la piel en una substancia impermeable e imputrescible: el *cuero*.

Saponinas. — Son solubles en el agua y alcohol caliente, insolubles en el éter, benzol y cloroformo. Sus soluciones acuosas dan espuma persistente. Se las encuentra en las raíces, hojas, granos y tallos de los vegetales. Muchas son tóxicas. Las saponias comerciales se extraen generalmente de la madera del quillay.

N O T A S



CAPITULO XXI

CICLO BIOQUÍMICO DE LOS ELEMENTOS

Principios inmediatos que constituyen el cuerpo humano: *Grasas, hidratos de carbono, proteínas.* — *Sales minerales.* — **Ciclo bioquímico de los elementos:** *Carbono, nitrógeno, fósforo, azufre, oxígeno e hidrógeno.* — *El agua: Importancia.* — **Las sustancias minerales.** — *Absorción por los vegetales.* — **Metabolismo de los hidratos de carbono, de las grasas y de las proteínas.**

Los elementos que constituyen la «materia viva» de los animales y vegetales, están en continua transformación, pasando, en forma sucesiva, de la forma mineral, a la vegetal y animal, y de ésta a la mineral, realizando así, un ciclo cerrado continuo.

Principios inmediatos que constituyen los seres vivos. — El análisis químico muestra que la materia viviente se halla compuesta por un pequeño número de elementos, siendo los más importantes el *carbono*, el *hidrógeno*, el *oxígeno*, el *nitrógeno*, el *azufre* y el *fósforo*, a los cuales se agregan el *cloro*, el *sodio*, el *potasio*, el *calcio*, el *magnesio*, el *hierro* y accesoriamente el *silicio* y el *flúor*.

Estos elementos forman las distintas sustancias o *principios inmediatos* orgánicos e inorgánicos, que constituyen a los seres vivos.

Algunos principios inmediatos se hallan formados por sólo tres elementos: *carbono*, *hidrógeno* y *oxígeno*, y por esa causa reciben el nombre de *sustancias ternarias*. En otros, se halla además el *nitrógeno* constantemente, por lo cual se les llaman sustancias *cuaternarias* o

azoadas. Entre las sustancias nitrogenadas hay muchas en las cuales intervienen otros elementos: el azufre, el fósforo, etc.

Las sustancias inorgánicas o minerales, se hallan representadas principalmente por el agua, sales minerales y gases.

La observación fisiológica enseña que los elementos que constituyen a los seres vivos son tomados al reino mineral (y esta operación está reservada casi exclusivamente al reino vegetal), bajo las siguientes formas:

El carbono, del anhídrido carbónico.

El hidrógeno, del agua.

El nitrógeno, del amoníaco o del nitrógeno atmosférico.

El fósforo, del ácido fosfórico.

El azufre, del ácido sulfúrico.

A expensas de estas sustancias minerales, la materia viviente efectúa fenómenos de *síntesis*, a veces muy complejos, hasta formar los principios inmediatos que constituyen los tejidos y los órganos. Los más importante de estos principios inmediatos, son:

Ternarios { Los hidratos de carbono.
Las grasas.

Cuaternarias { Las sustancias proteicas o proteínas.

Estos cuerpos orgánicos no constituyen, en verdad, por sí solos, la materia viviente: están íntimamente asociados a las sustancias minerales: sales de sodio, potasio, calcio, etc. Pero estas sales, son directamente tomadas del medio externo, mientras que las proteínas, las grasas y los hidratos de carbono nacen por el trabajo de síntesis que realizan los seres vivos.

Carbono. — La asimilación del carbono se realiza en las hojas de los vegetales, que mediante la energía producida por la luz solar, actuando la clorófila de los cloroplastos como catalizador, fijan

y combinan al agua el anhídrido carbónico del aire, transformándose después de perder oxígeno, en un producto que para muchos autores, es el metanal y para otros solo un compuesto semejante a éste, pero inestable, que se polimeriza inmediatamente, transformándose en hidratos de carbono (ver pág. 248).

Los azúcares formados por la foto-reducción del anhídrido carbónico del aire, son utilizados en parte para la respiración, descomponiéndose por oxidación y eliminando las plantas verdes, por este motivo, en la obscuridad, anhídrido carbónico, mientras que a la luz solar absorben oxígeno.

El exceso es transformado en productos de reserva, insolubles, (almidón, inulina, etc.), o de sostén (celulosa, etc.).

Cuando los necesita, el organismo utiliza los productos de reserva, degradándolos hasta transformarlos en azúcares sencillos que luego quemará, en el proceso de la respiración.

Los animales toman estos productos, ya formados, de los vegetales, los de moléculas condensadas son descompuestos por los fermentos del tubo digestivo, comenzándose la transformación, por la ptialina de la saliva, que actúa sobre el almidón. La digestión se continúa, en forma muy débil, en el estómago — realizada casi exclusivamente por la ptialina englobada en el bolo alimenticio, y por el HCl del jugo gástrico — y se termina, con los fermentos del intestino: amilasa, para los almidones y las específicas: sacarasa, lactasa y maltasa, para estos otros glúcidos. El resultado final, es la formación de glucosa, que se asimila por el intestino delgado, pasa al torrente sanguíneo, de donde la toman los tejidos para cubrir sus necesidades, siendo empleada otra porción para su transformación en glucógeno que se acumula en el hígado, como producto de reserva.

La cantidad de la glucosa en la sangre es sensiblemente normal y está regulada por un sistema humoral complejo.

La glucosa es quemada para liberar energía, necesaria para el organismo, transformándose después de una serie de productos intermedios, finalmente, en CO_2 y H_2O , que son eliminados, el

CO₂ por los pulmones, en el proceso de la respiración, y el H₂O en parte por los pulmones, y el resto por el sudor, o la orina.

Un hombre desprende unos 22 litros de gas carbónico por hora que corresponde a unos 300 g. de carbono al día.

Este gas carbónico pasa a la atmósfera. Una parte de él es descompuesto por los vegetales mediante la función clorofiliana, que ya hemos visto, otra parte, se disuelve en las aguas, en donde forma con el carbonato de calcio el bicarbonato, soluble pero fácilmente disociable, lo que se realiza cuando la proporción del CO₂ en el aire es menor de 3/10.000.

De lo que dejamos, dicho es evidente que el carbono pasa sucesivamente a la atmósfera, a las sustancias minerales, para volver de estas dos, a los vegetales y los animales, de donde es eliminado, para entrar nuevamente en el ciclo.

Nitrógeno. — El nitrógeno existe en gran cantidad en el aire (79 %), pero en esta forma sólo es asimilable por cierta clase de vegetales (las leguminosas) que lo toman mediante la acción de microorganismos que se acumulan en sus raicillas y constituyen nudo­sidades (bacilos radicícolas). La mayor parte del nitrógeno es tomado por las plantas del suelo, donde existe en estado de nitratos, resultando de la transformación, por los procesos de descomposición, de los productos nitrogenados orgánicos.

La putrefacción de esta materia se inicia por un proceso de reducción que forma amoníaco, seguido luego de procesos de oxidación, que transforman el amoníaco en N₂O₃ y finalmente N₂O₅, que se combina con los metales alcalinos del suelo, para formar los nitratos.

Estos nitratos son utilizados por el vegetal para elaborar sus compuestos nitrogenados (proteínas, nucleoproteínas, alcaloides, etc.), mediante procesos que nos son, aún, en su gran mayoría desconocidos.

Los animales toman los compuestos nitrogenados de los vegetales o de otros animales que a su vez los han tomados de los vegetales, y mediante sus jugos y fermentos digestivos los disgregan, hasta transformarlos en ácidos aminados, que luego emplean, para obtener sus propias proteínas.

La digestión se realiza en primer término en el estómago, transformándose las proteínas por la acción de la pepsina, en albumosas y peptonas, que pasan al intestino donde se completa su transformación por la tripsina del jugo pancreático y las enzimas del jugo intestinal.

Los ácidos *aminados* son absorbidos en el intestino delgado, por vía sanguínea.

Una parte de estos ácidos aminados es empleada para la reposición de las sustancias nitrogenadas del organismo (proteínas, hormonas, etc.), quedando otra porción que es catabolizada, quemándose totalmente o transformándose, con pérdida de nitrógeno, en forma de NH_3 , en sustancias de reserva, glucógeno o grasas.

La destrucción de los ácidos aminados en exceso, se realiza principalmente en el hígado, y el amoníaco que resulta, se transforma en úrea por la acción de esta misma glándula.

La úrea se elimina al exterior por la orina, donde sufre fácilmente el proceso que dejamos expuesto, para reintegrar de este modo, conjuntamente con los residuos orgánicos que también sufren la putrefacción y ulterior transformación en amoníaco primero y nitratos finalmente, el ciclo biológico del nitrógeno.

Fósforo. — Los vegetales asimilan el fósforo del suelo, en forma de fosfatos, que existen normalmente o que se les suministra en forma de abonos (estiércol, abonos, fosforados, etc.).

Los principales abonos fosforados son los superfosfatos, que están constituidos por una mezcla de fosfato monoácido, soluble y sulfato de calcio, resultante de la acción del ácido sulfúrico sobre el fosfato de calcio.



De los vegetales, el fósforo, ya combinado bajo forma orgánica, como compuestos fosforados (nucleo-proteínas, fosfatidos, etc.), pasa a los animales, entrando a formar parte de los huesos, de la ma-

teria cerebral, de las nucleínas, etc., eliminándose el exceso, que ha sufrido los procesos catabólicos correspondientes, por la orina.

Azufre. — El azufre existe en los animales en tres formas: azufre mineral que constituye parte de las sustancias minerales, principalmente como sulfato, de sodio, potasio, magnesio, etc. Azufre formando parte de compuesto su interior, sulfoconjugados, es decir ésteres del ácido sulfúrico, y finalmente azufre que entra a formar partes de las proteínas, por ser componente de ciertos ácidos amínicos, cistina, cisteína, etc.

En todas estas formas el azufre es tomado por los animales y sufre en los procesos digestivos que corresponden a sus estados eliminándose, el exceso, por la orina, también como sulfatos inorgánicos, sulfoésteres y azufre neutro.

Los compuestos sulfurados orgánicos en el suelo, sufren los procesos de putrefacción propios de toda materia orgánica, en primer término un proceso de reducción, con formación de SH_2 y luego procesos de oxidación, que lo transforman, principalmente en sulfatos, forma en que son absorbidos por los vegetales, para constituir sus propios compuestos sulfurados, pasar a los animales, luego y cerrar el ciclo después.

Oxígeno e hidrógeno. — El oxígeno lo toman los animales directamente del aire o lo ingieren con los compuestos oxigenados, eliminándolo nuevamente, en forma de anhídrido carbónico, por los pulmones y de compuestos oxigenados por las heces y la orina.

El hidrógeno es tomado principalmente del agua y de los compuestos orgánicos, y se elimina también como agua o compuesto orgánico.

El agua: importancia y proporción. — El agua representa el medio en el cual se cumplen todos los actos químicos de la vida; es la que transporta, sea como soluciones verdaderas, sea el estado de suspensiones coloidales, los materiales de reparación a los tejidos; sirve de vehículo a los productos de excreción que deben eliminarse; y tiene un papel preponderante en el fenómeno de la

regulación de la temperatura por la evaporación cutánea y en la exhalación de vapor de agua por el pulmón. Además de estas acciones físicas, el agua interviene químicamente en las numerosas reacciones de hidratación e hidrólisis, (hidratación con desdoblamiento), cuya importancia es capital en la vida celular.

La vida no es posible en ausencia de agua, y las experiencias realizadas en ciertos seres inferiores muestran que en ellos la vida se detiene con la desecación, y retorna cuando se les restituye el agua necesaria.

La *repartición* del agua en el organismo es muy variada. En total, el cuerpo humano contiene aproximadamente un 63 % de su peso en agua, variando de 58 % en el adulto hasta un 69 % en el recién nacido.

Haciendo abstracción del tejido óseo, que sólo encierra un 27 % de agua, y del tejido adiposo, que contiene cerca de 20 %, los órganos y tejidos del hombre contienen un 70 a 80 %.

Las sales minerales. — Las sales minerales representan, término medio, el 4,7 % del peso del cuerpo humano. Siendo el peso medio de un adulto 70 kilogramos, el contenido en sustancias minerales es de 3 kilogramos aproximadamente. La mayor parte provienen del esqueleto: 83 %, y el 17 % restante de las partes blandas del organismo.

Entre los principales constituyentes de las sales minerales podemos considerar: el sodio, el potasio, el magnesio, el calcio, el zinc, el cobre, el hierro, el cloro, el fluor, el ácido fosfórico, el ácido carbónico, la sílice; en los tejidos se han hallado además otros elementos cuya presencia es constante, aunque las proporciones en que se hallan sean mínimas: el arsénico, el iodo, el manganeso, el bromo, etc.

Los análisis efectuados muestran que la composición de la parte mineral varía bastante en los diversos tejidos, órganos y humores del organismo, pero se han hallado algunos hechos interesantes.

La presencia de ciertos elementos está ligada a las condiciones de los tejidos en que se encuentran. Los tejidos de vida activa, (músculos, nervios), son muy pobres en fluor, (de 2 a 4 miligramos

por 100 gramos de tejido seco), mientras que en los huesos, en los dientes, en los cartílagos, en los tendones, órganos y tejidos de vitalidad reducida, la proporción de ese elemento es mayor.

El *iodo*, predomina en la glándula tiroidea; el *zinc*, elemento constante en la serie animal en un gran número de tejidos, se halla con más abundancia en el cerebro y en el timo, que en el músculo y en la tiroidea.

El *fósforo* al estado de combinaciones fosforadas complejas, se halla en el cerebro, (lipoides), en los huesos como fosfato tricálcico.

El *hierro* es el elemento fundamental de la hemoglobina.

Papel fisiológico de las substancias minerales.—Las substancias minerales desempeñan en la vida animal un papel eminentemente plástico: es decir, *son constituyentes celulares indispensables* y también de los *humores orgánicos* como lo prueba por sí solo el hecho de que existe una serie de sales minerales que no faltan en ninguna célula vegetal o animal.

Animales sometidos a un régimen de alimentación tal que se excluyan en absoluto las sales minerales, no tardan en sucumbir. Si durante el período de experimentación se analizan los productos de secreción, se encuentran en ellos sales minerales que el animal secreta, lo que muestra que los tejidos y los humores son consumidos por autofagia.

El animal mantiene siempre una concentración y relación constante de substancias minerales en sus tejidos, órganos y humores. Si se ingiere una gran cantidad de cloruro de sodio, el exceso es rápidamente eliminado por la orina. Inversamente, la privación de la sal marina en la alimentación, está seguida de inmediato por una enorme disminución en la cantidad de cloruro de sodio excretada por la orina.

El estudio de los microorganismos ha demostrado, globalmente, que ciertos elementos son indispensables para el desarrollo y mantenimiento de los seres vivientes.

Por otra parte los fisiólogos han hallado que ciertos elementos son indispensables para el funcionamiento de ciertos tejidos, órganos y enzimas. El músculo cardíaco necesita para su funcionamiento sales de calcio solubles.

Ciertas acciones diastásicas, por ejemplo, la coagulación de la sangre, sólo se efectúa por la enzima fibrino-fermento, en presencia de sales de calcio.

Los mecanismos de la acción de las sales son variados:

1º Las materias minerales desempeñan un papel físico importante en el mantenimiento de la presión osmótica en el organismo, regulando el intercambio entre los tejidos y los humores orgánicos.

2º Las sales actúan sobre los coloides celulares, y por lo tanto, sobre toda la vida celular. En ciertos casos, determinadas sales pueden hacer variar la permeabilidad celular, variación necesaria en la vida orgánica.

3º Intervienen de una manera preponderante en las acciones diastásicas.

4º Los productos de degradación de los alimentos introducidos en el organismo, dan nacimiento a un gran número de compuestos de función ácida, algunos fuertes, como el sulfúrico y el fosfórico, que provienen respectivamente del azufre y del fósforo de las proteínas; otros débiles como el ácido úrico y el carbónico. La cantidad de ácidos formados es bastante grande. 100 grs. de albúmina contienen 1,5 grs. de azufre, que se transforma en sus $\frac{7}{10}$ partes en ácido sulfúrico, lo que corresponde a la formación de 3.20 grs.

Para el normal funcionamiento del organismo, la reacción de sus humores debe mantenerse alcalina, la neutralización de estos productos ácidos está a cargo de las sales minerales de reacción alcalina.

Al cloruro de sodio se le atribuye un papel especial y preponderante, a pesar de que su función no se halla aún bien determinada.

Por último señalaremos que gran número de sales desempeñan papeles fisiológicos muy complejos; así el hierro acumulado en forma de hemoglobina en los glóbulos rojos de la sangre, sirve como transportador del oxígeno a los tejidos; las sales de potasio son indispensables para la contractibilidad muscular; las de calcio para la coagulabilidad de la sangre, etc.

Los gases. — Todos los líquidos del organismo tienen gases disueltos: éstos son el anhídrido carbónico, el oxígeno y el nitrógeno. Hemos hablado, al tratar cada uno de ellos, de su papel fisiológico:

el anhídrido carbónico es el resultado de las combustiones internas, y es expulsado en la espiración.

Disueltos en los líquidos orgánicos, sirve para mantener en un cierto límite la reacción de éstos combinándose a las bases cuando un exceso de ellas son puestas en circulación, etc.

El nitrógeno se comporta como un gas inerte cuyo único papel es diluir el oxígeno que lo acompaña en el aire.

Principios orgánicos. - Hidratos de carbono. — Han sido estudiados desde el punto de vista químico en páginas anteriores, por lo cual ahora sólo los consideramos en lo que se relaciona a su papel fisiológico.

Los hidratos de carbono, que constituyen la masa principal de los tejidos vegetales, sólo entran en mínima parte en la constitución de los tejidos animales.

Osas Monosacáridos. — En esta familia sólo consideraremos en primer lugar las *hexosas*, y secundariamente las *pentosas*. Entre las hexosas de fórmula $C_6H_{12}O_6$, es necesario señalar dos aldosas, la *glucosa* y la *galactosa*, y una cetosa la *levulosa*.

Son estas las tres hexosas que pueden interesar fisiológicamente: se hallan formadas en los alimentos: la glucosa y la levulosa abundan especialmente en las frutas y en la miel, o se forman en el tubo digestivo por desdoblamiento de los óxidos: disacáridos, polisacáridos, etc.

El tipo $C_6H_{12}O_6$ es la forma en la cual casi la totalidad de los hidratos de carbono son transformados para poder ser absorbidos y asimilados por el organismo.

Las pentosas, de fórmula general $C_5H_{10}O_5$, no están contenidas como tales en nuestros alimentos, pero los tejidos vegetales son muy ricos en pentosanas. En la alimentación animal su importancia es quizá muy pequeña.

Oxidos-Disacáridos. — $C_{12}H_{22}O_{11}$. La sacarosa o azúcar común y la *lactosa*, o azúcar de leche, son los dióxidos más abundantemente representados en nuestros alimentos.

La *maltosa* está contenida muy raramente en los alimentos, pero en cambio se forma en gran cantidad durante la digestión de los polisacáridos: por ejemplo, el almidón.

Estos tres ósidos son desdoblados por acción de los jugos digestivos, transformándose en los osas mencionados anteriormente, y bajo esta forma son ofrecidos a la nutrición de las células.

Sacarosa	— Por hidrólisis (fijación de agua) da:	{	una molécula de glucosa y una molécula de levulosa
Lactosa		{	una molécula de glucosa y una molécula de galactosa
Maltosa		{	dos moléculas de glucosa

Polisacáridos. — Como sabemos, responden a la fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$ y están formados por la condensación de n moléculas de hexosas con pérdida de n moléculas de agua.

En los tejidos animales los polisacáridos se hallan representados por el *glucógeno*, que es una especie de dextrina animal, depositada especialmente en el hígado y en el tejido muscular. Para los animales el glucógeno desempeña un papel semejante al del almidón en los vegetales, como veremos más adelante; representa el producto en que se transforman las hexosas absorbidas en el tubo digestivo, como material de reserva.

Las *celulosas*, cuyo papel digestivo en la alimentación de los herbívoros es preponderante, no tiene en los carnívoros sino una acción mecánica.

Fisiología de los hidratos de carbono. — La digestión de los hidratos de carbono contenidos en los alimentos ingeridos da a la sangre, principalmente, glucosa, y secundariamente otras hexosas, (levulosa, maltosa, etc.), monosacáridos que el hígado retiene bajo la forma de glucógeno.

Es sobre todo este depósito de glucógeno hepático el que provee las necesidades del organismo en hidratos de carbono: es éste el

que vierte a la sangre la glucosa que ésta lleva a los tejidos, los cuales, o la fijan a su vez bajo la forma de glicógeno, o la consumen transformándola en agua y anhídrido carbónico.

Aunque la digestión vierte en la sangre, bajo la forma de azúcares reductores, cantidades variables que a veces son de consideración, hasta 400 grs. y más, la proporción en que se hallan contenidos en la sangre permanece siempre entre los mismos límites, en los organismos normales: (en el hombre, de 0,70 a 1 gr. por mil); lo que implica necesariamente la existencia de un mecanismo regulador; el hígado es el órgano encargado de esta función, transformándola en glicógeno cuando hay exceso.

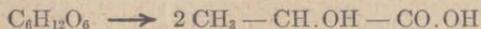
Destrucción de la glucosa en el organismo.—El destino de los hidratos de carbono en el organismo es ser conducidos finalmente al estado de agua y de anhídrido carbónico: el análisis comparativo de la sangre arterial y de la sangre venosa demuestra que el azúcar es destruído sin cesar en la periferia: la sangre arterial es más rica que la venosa.

Cuestión muy importante es saber cómo se opera esta simplificación, puesto que se trata de un producto que representa más del 50 % del valor energético de la ración alimenticia, que todos los tejidos consumen en diverso grado, y que es el alimento más importante del trabajo muscular.

Dos hipótesis se presentan: o bien la oxidación de la glucosa se realiza sobre la molécula intacta, o bien la destrucción comienza por un *desdoblamiento* previo de la molécula de glucosa en varios fragmentos, y son estos fragmentos los que sufren la *combustión*.

La segunda hipótesis es la más verosímil y más de acuerdo con los hechos observados.

La glucosa es previamente transformada en *ácido láctico*:



Intervienen luego fenómenos de oxidación, que transforman finalmente el ácido láctico en anhídrido carbónico y en agua, previa formación de otros productos intermediarios.

Los agentes de degradación de la glucosa en el organismo son *diastasas* secretadas por el páncreas, con la ayuda de otras contenidas en los tejidos.

Papel de los hidratos de carbono en la alimentación animal.— Estos cuerpos ocupan un lugar muy importante en la alimentación, pues suministran al organismo una parte notable de la energía calorífica y la mayor parte de la energía mecánica que aquél necesita.

En los músculos, y especialmente durante sus contracciones, la glucosa se oxida, por una reacción exotérmica, y la energía calorífica que se produce es transformada en gran parte por el músculo en trabajo mecánico: *La oxidación de la glucosa suministra al músculo la energía necesaria para sus contracciones.*

Fisiología de las materias grasas.— Sabemos que los alimentos de los seres vivos responden a cuatro necesidades esenciales: ~~vivos responden a cuatro necesidades esenciales:~~

1ª Suministran la cantidad de energía necesaria para el trabajo mecánico, tanto exterior (movimiento), como interior (respiración, circulación de la sangre, etc.).

2ª Suministran la energía calorífica necesaria para mantener el cuerpo a una temperatura constante.

3ª Suministran los materiales necesarios para reparar el desgaste de las células y aseguran la composición constante de los tejidos y de los humores.

4ª Suministran los materiales necesarios para el crecimiento de los tejidos, y para la reproducción de los mismos y de la especie.

Las materias grasas sirven especialmente para suministrar al organismo gran parte de la energía calorífica necesaria, y también para formar el tejido adiposo, que desempeña un papel de reserva alimenticia y además plástico y mecánico.

Al ser ingeridas, en el intestino las grasas se hacen absorbibles por la acción combinada de los fermentos del jugo pancreático, de la bilis y del jugo intestinal: en parte son *saponificadas* y en parte *emulsionadas*, absorbidas por la mucosa intestinal.

Las grasas repartidas por la sangre a todos los tejidos dan como productos finales de destrucción, anhídrido carbónico y agua, pro-

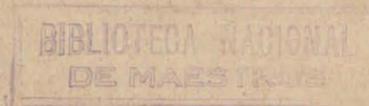
duciéndose al mismo tiempo un considerable desprendimiento de energía calorífica.

Si las cantidades ingeridas de grasas son elevadas, mayores que las necesidades del organismo, el exceso se fija en los tejidos formando cúmulos más o menos grandes de reservas alimenticias que se utilizan en caso necesario (tejido adiposo).

Fisiología de las sustancias proteicas. — El organismo puede prescindir, hasta un cierto límite, de los hidratos de carbono y de las grasas, pero no ocurre así con las proteínas: éstas son indispensables para substituir las proteínas celulares a medida que se desgastan y se destruyen. Al contrario del vegetal, el organismo animal es incapaz de efectuar la síntesis de las proteínas, partiendo de los elementos o de las combinaciones simples de éstas: agua, anhídrido carbónico, sales de amonio, etcétera. Las proteínas ingeridas sirven especialmente para reemplazar las proteínas protoplasmáticas desgastadas y si hay exceso de albúmina ingerida el organismo la descompone con desprendimiento de energía calorífica o mecánica.

La compleja molécula albuminoidea no puede ser absorbida por la mucosa intestinal sin previa acción de los jugos digestivos, que la dislocan y la descomponen en una serie de fragmentos, llevándola hasta el estado de ácidos animados. Los productos de simplificación de las moléculas proteicas atraviesan la mucosa intestinal, pero no pasan a la sangre de la circulación general de este estado de división; se combinan entre sí para reconstruir otras moléculas proteicas propias para cada especie de animal.

Las materias proteicas constituyen esencialmente el protoplasma de todos los seres vivientes: todos los fenómenos vitales tienen por sede del protoplasma, esto es, las proteínas, lo que dá una idea del papel que desempeñan.



NOTAS

NOTAS

INDICE ALFABETICO

A

- Aceites, 327.
 Aceites lubricantes, 155.
 Acetona, 241.
 Acidos, 82 - 271.
 > alcoholes, 291.
 > aminados, 296 - 413.
 Acido acético, 282.
 > benzoico, 399.
 > cianhídrico, 353.
 > cítrico, 295.
 > fórmico, 279.
 > láctico, 293.
 > oxálico, 287.
 > pícrico, 398.
 > tartárico, 293.
 Acrílico - serie, 285.
 Adrenalina, 432.
 Alcaloides, 425.
 Alcoholes, 81 - 165.
 > bivalentes, 217.
 > polivalentes, 217.
 > primarios, secundarios y terciarios, 169.
 Alcohol etílico - industria del, 209.
 > metílico, 187.
 Aldehidos, 82 - 223.
 Aldehido acético, 240.
 Aldehidos aromáticos, 399.
 Aldehido benzoico, 399.
 Almidón, 261.
 Alquitrán de hulla, 136.
 Alquitrán de madera, 305.
 Amidas, 85 - 340.
 Aminas, 85 - 339.
 > aromáticas, 383.
 Aminoácidos, 296.
 Análisis elemental, 42.
 > > cualitativo, 43
 > > cuantitat., 44 - 54.
 > inmediato, 11 - 29.
 Anhídridos de ácidos, 309.
 Anilina, 387.
 Antraceno, 405.
 Aromáticos - hidrocarburos, 371.
 Arsinas, 359.
 Auxocromos, 410.
 Avogadro - Ampere - Hipótesis de, 67
 Azufre - investigación del, 50.

B

- Balanza de Wöhr y Westphall, 24.
 Bases amoniacaes, 85.
 Benceno, 372 - 380.
 Bujías esteáricas, 336.

C

- Caracteres organolépticos, 12.
 Carbilaminas, 355.
 Carbón activado, 305.
 > de madera, 305.
 Carbono asimétrico, 99.
 > ciclo del, 436.

Carbono dosaje del, 55.
 » reconocimiento del, 44.
 Carburantes, 215.
 Celulosa, 264.
 Ceras, 334.
 Cetonas, 88 - 223.
 Cerveza - industria de la, 205.
 Cianógeno, 355.
 Ciclanos, 369.
 Ciclo bioquím. de los elementos, 435.
 » del azufre, 440.
 » » carbono, 436.
 » » fósforo, 439.
 » » hidrógeno, 440.
 » » nitrógeno, 438.
 » » hidrógeno, 440.
 » de las sales numerales, 441.
 Cloral, 243.
 Colorantes - nociones sobre, 408.
 Combustibles, 146.
 Compuestos cíclicos, 367.
 » órgano-magnesianos, 363
 » órgano-metálicos, 362.
 » órgano-minerales, 359.
 Cracking, 153.
 Cresoles, 395.
 Cristalización fraccionada, 34.
 Cromóforos, 409.
 Cromógenos, 409.
 Cuerpos cíclicos, 86.

D

Densidad, 19:
 » de los líquidos, 23.
 » » » sólidos, 21.
 Densímetros, 25.
 Derivados halogenados, 324 - 381.
 » nitrogenados, 382.
 Desnaturalizantes, 216.
 Destilación fraccionada, 37.
 » de la madera, 299.
 Diálisis, 14.

Disacáridos, 246.
 Difenoles, 395.

E

Elementos biogénicos, 6, 8.
 Enantiomorfos, 99.
 Especies químicas, 11.
 Esteres, 82 - 318.
 » haloideos, 324.
 Estereoisomería etilénica, 103.
 Estereoquímica, 95.
 Esterificación, 177.
 Estricnina, 432.
 Etanal, 240.
 Etanol, 214. =
 Eteres, 83.
 Eter etílico, 317.
 Eteres óxidos, 312.

F

Fenilamina, 387.
 Fenoles, 388.
 Fermentación, 181. = 191
 Fórmula bruta, 65.
 » empírica, 65.
 » estructural, 73.
 » de constitución, 73.
 » molecular, 73.

Fosfátidos, 336.
 Fosfinas, 361.
 Fósforo - investigación del, 54.
 » - ciclo del, 439.
 Fuerza vital, 3.
 Funciones químicas, 77.
 » nitrogenadas, 85.
 » primarias, secundarias y
 terciarias, 87.
 » mixtas, 289.

G

Gas de alumbrado, 136.
 Glicerina, 218.

Glicoles, 217.
 Glúcidos, 245.
 Glucosa, 255.
 Glucósidos, 266 - 425 - 433.
 Gomas, 266.
 Grasas, 327.
 » metabolismo de las, 437.
 Grupos funcionales, 77.

H

Halógenos - dosaje de los, 55.
 » - investigación de los, 51.
 Heterósidos, 266 - 433.
 Heterocíclicos, 78 - 406.
 Hexosanas, 261.
 Hidratos de carbono, 245.
 » » » ciclo de los,
 267 - 444.
 Hidrato de cloral, 243.
 Hidrocarburos, 78 - 109.
 » acetilénicos, 112.
 » aromáticos, 371.
 » etilénicos, 111.
 » saturados o forménicos,
 109 - 111 - 114.
 » » - isomería
 de los, 120.
 Hidrógeno - investigación del, 46.
 Homocíclicos, 78.
 Hulla - destilación de la, 135.

I

Isonitrilos, 86 - 355.
 Isomería, 91.
 » por compensación, 93.
 » de posición, 92.
 » óptica, 95.
 Isoparafinas, 121.

L

Lactosa, 260.
 Levulosa, 257.
 Lípidos, 327.

Lipoides, 337.

M

Manita, 219.
 Materias grasas, 327.
 » » ciclo de las, 447.
 Mercaptanos, 219.
 Metamería, 94.
 Metanal, 239.
 Metano, 124.
 Metilamina, 344.
 Meyer - método de Víctor, 68.
 Monosacáridos, 245.
 Morfina, 430.

N

Naftaleno, 402.
 Naftoles, 404.
 Neoparafinas, 121.
 Nitrilos, 85 - 351.
 Nitrobeneno, 386.
 Nitrógeno - dosaje del, 60.
 » - investigación del, 47.
 Nitroglicerina, 218.
 Nomenclatura de los compuestos orgánicos,
 88.
 Núcleos condensados, 401.
 » conjugados, 409.

O

Orgánica - química - definición, 5.
 Orgánicas - combinaciones - propiedades de las, 5.
 Orgánicos - cuerpos, 5.
 Osas, 245.
 Osidos, 257.

P

Parafinas, 109 - 111 - 155.
 Peptonas, 421.
 Peso específico, 19.
 » » determinación del, 21

- Peso molecular - determinación del 67
 Petróleo, 141 - 144 — 150.
 » composición del, 144.
 Piridina, 406.
 Poder calorífico, 146.
 Poliacidos, 286.
 Polialcoholes, 127.
 Polimería, 94.
 Polipéptidos, 421.
 Polisacáridos, 261.
 Principios inmediatos, 11.
 » » separación de los, 31.
 Propanona, 241.
 Propiólica - serie, 286.
 Proteínas, 413.
 » ciclo de las, 448.
 Punto de ebullición, 18.
 » » fusión, 15.
- Q**
- Quinoleína, 407.
 Quinonas, 396.
- R**
- Racémicos, 99.
 Raoult - método de, 71.
- S**
- Sacarosa, 258.
 Sales minerales - ciclo de las, 441.
- Saponinas, 433.
 Series, 78 - 111.
 Serie acrílica, 285.
 » heteróloga, 113.
 » homóloga, 113.
 » isóloga, 113.
 » propiólica, 286.
 Solubilidad, 13.
 Sustancias proteicas, 413.
 » » ciclo de las, 448.
 » cuaternarias, 436.
 » ternarias, 435.
- T**
- Taninos, 433.
 Tautomería, 95.
 Thioalcoholes, 219.
 Tricloroetanal, 241.
 » hidrato de, 243.
- U**
- Urea, 348.
- V**
- Vidrio, 372.
 » soluble, 370.
 Vinagre, 284.
 Vino - industria del, 201.



ml. 49087

Este libro se terminó de imprimir el 14 de Febrero de 1939

en los Talleres Gráficos "TOMAS PALUMBO" - La Madrid 321-325 - Buenos Aires

A

x-3

95

QUÍMICA ORGÁNICA

Talleres Gráficos "TOMAS PALUMBO"
LA MADRID 321-325 - 21-1733 - BUENOS AIRES
