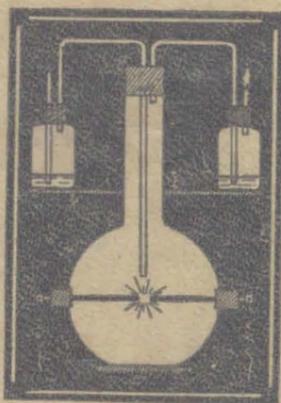


DR. PEDRO AMBIELLE

QUIMICA DEL CARBONO



C. NACIONAL - LICEO - E. NORMAL

1937



00064628

"LIBRERIA DEL COLEGIO"
BUENOS AIRES

50

Zanjas
Marco, Paz 4025
Devoto

**QUIMICA
DEL CARBONO**

Del mismo autor:

QUIMICA INORGANICA

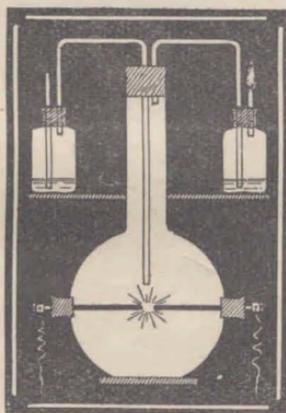
(Adaptada a los nuevos programas)

QUIMICA DEL CARBONO

POR EL

DR. PEDRO AMBIELLE

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



1937

LMV. 52 657

24-5-90

Derechos reservados.

*Queda hecho el depósito
prescripto por la ley nú-
mero 11,723.*

FE DE ERRATAS

<u>Pág.:</u>	<u>Líneas:</u>	<u>Dice:</u>	<u>Debe decir:</u>
89	última	(fig. 12)	(fig. 15)
121	17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$2 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
129	31	<i>destubанизación</i>	<i>desbutanización</i>
220	24 y 27	<i>acetato férido</i>	<i>acetato férrico</i>
238	25	$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{O}$	$(\text{C}_{10}\text{H}_{22})_2\text{O}$
258	15	$\begin{array}{c} \\ [\text{CO.O}] - \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ [\text{CO.O}]_3 - \text{CH}_2 \end{array}$
265	3	H_2O	$2 \text{H}_2\text{O}$
308	5	$\text{HONa} \Rightarrow$	$2 \text{HONa} \Rightarrow \dots + \text{H}_2\text{O}$
322	17	refrigerante	refringente
335	16	$-\text{N} \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right. \\ \left\langle \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \right. \end{array}$	$-\text{N} \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R}' \end{array} \right. \\ \left\langle \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \right. \end{array}$

DOS PALABRAS

La publicación del presente manual de "Química del Carbono" responde:

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

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

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

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

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

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

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

Buenos Aires, Julio de 1937.

INDICE DE MATERIAS

CAPITULO I	1-7
Conceptos iniciales. Objeto de la Química del Carbono. Elementos biogénicos. Caracteres de los compuestos orgánicos. La fuerza vital. La síntesis orgánica.	
CAPITULO II	8-18
Análisis inmediato. Objeto. Procedimientos: mecánicos, físicos, químicos. Verificación. Constantes físicas.	
CAPITULO III	19-32
Análisis elemental. Cualitativo. Investigación de C, de H, de N, de S, de P. Cuantitativo. Análisis de una substancia no nitrogenada. Análisis de una substancia nitrogenada. Resultados del análisis cuantitativo.	
CAPITULO IV	33-42
Fórmulas empíricas. Ley de Avogadro-Ampère. Determinación del peso molecular: métodos. Fórmulas moleculares y estructurales.	
CAPITULO V	43-70
Funciones. Nomenclatura. Series. Funciones: hidrocarburo saturado, hidrocarburo etilénico, hidrocarburo acetilénico, alcohol, aldehído, cetona, ácido, éter, anhídrido, éster, nitrilo, amina, amida. Funciones mixtas. Funciones primarias, secundarias, terciarias. Series: homóloga, heteróloga, isóloga, acíclica, heterocíclica. Cuadro general.	
CAPITULO VI	71-85
Isomería. Tautomería. Polimería. Isomería: concepto e interpretación. Isomería plana: de posición, de compensación, de metamería. Estereoisomería: geométrica, óptica. Tautomería. Polimería.	
CAPITULO VII	86-90
Reacciones generales. Hidrogenación. Oxidación. Deshidratación. Hidrólisis.	

- CAPITULO VIII 91-100
Hidrocarburos saturados. *Preparación: métodos generales. Propiedades: físicas y químicas. Metano: preparación y propiedades.*
- CAPITULO IX 101-106
Hidrocarburos etilénicos. *Preparación: métodos generales. Propiedades: físicas y químicas. Etileno: preparación y propiedades.*
- CAPITULO X 107-115
Hidrocarburos acetilénicos. *Preparación: métodos generales. Propiedades: físicas y químicas. Acetileno: preparación y propiedades. Relación entre las 3 series de hidrocarburos acíclicos.*
- CAPITULO XI 116-122
Derivados halogenados y organo-metálicos. *Derivados halogenados: preparación, propiedades. Cloroformo. Cloruros de metilo y etilo. Iodoformo. Organometálicos.*
- CAPITULO XII 123-137
Petróleos. *Propiedades. Composición. Origen. Yacimientos petrolíferos. Extracción. Destilación. Datos estadísticos. Combustibles.*
- CAPITULO XIII 138-155
Alcoholes. *Preparación de alcoholes primarios, secundarios, terciarios. Propiedades físicas y químicas. Etanol: fabricación, propiedades. Metanol. Polialcoholes: glicol, glicerol, manitol. Tioalcoholes.*
- CAPITULO XIV 156-173
Fermentación. *Fermentación alcohólica. La fermentación en general: agentes, clases, acción diastásica. Evolución del concepto de fermentación. Aplicaciones de la fermentación. Industria del vino. Industria de la cerveza. Industria del alcohol. Fermentos seleccionados.*
- CAPITULO XV 174-184
Aldehidos. *Preparación, propiedades, reactivos. Etanal. Metanal. Cloral.*
- CAPITULO XVI 185-190
Cetonas. *Preparación y propiedades generales. Propanona.*

CAPITULO XVII	191-212
Glúcidos. Constitución y clasificación. <i>Glucosa</i> : obtención y propiedades. <i>Sacarosa</i> : propiedades. Fabricación del azúcar. <i>Almidón</i> . Extracción. Propiedades. <i>Celulosa</i> : propiedades. <i>Glucósidos</i> .	
CAPITULO XVIII	213-229
Acidos. Preparación y propiedades generales. <i>Etanoico</i> : preparación y propiedades. <i>Etanoatos</i> . <i>Acidos no-saturados</i> : series acrílica y propiólica. <i>Industria del vinagre</i> . <i>Acido oxálico</i> . <i>Acidos-alcoholes</i> : ácido láctico, ácido tartárico, ácido cítrico.	
CAPITULO XIX	230-236
Destilación de la madera. Productos de destilación. Separación de los productos líquidos. Industrias derivadas.	
CAPITULO XX	237-246
Eteres — Anhídridos — Cloruros de ácido. <i>Eteres-óxidos</i> : preparación y propiedades generales. <i>Eter etílico</i> : preparación, propiedades físicas y químicas. <i>Anhídridos</i> : propiedades; anhídrido acético. <i>Cloruros de ácido</i> .	
CAPITULO XXI	247-260
Esteres — Lípidos. Esterificación y Saponificación. Preparación de ésteres y propiedades generales. Esteres más importantes: nitroglicerina, acetato de amilo, etanoato de etilo. <i>Lípidos</i> : constitución, propiedades, hidrólisis, saponificación. Jabones y bujías.	
CAPITULO XXII	261-275
Funciones nitrogenadas. <i>Nitrilos</i> : preparación, propiedades. <i>Carbilaminas</i> : propiedades. <i>Acido cianhídrico</i> y cianuros. <i>Aminas</i> : preparación, propiedades; metilaminas. <i>Amidas</i> : preparación, propiedades. <i>Urea</i> . <i>Acido úrico</i> .	
CAPITULO XXIII	276-283
Funciones aromáticas. Nomenclatura. Hidrocarburos bencénicos: benceno y homólogos. Derivados halogenados, nitrados, sulfonados. Funciones: alcohol, fenol, aldehído, ácido.	
CAPITULO XXIV	284-293
Destilación de la hulla. Fabricación del gas de alumbrado. Productos de destilación. Subproductos del gas. Subproductos del alquitrán. Extracción del benceno, del tolueno. Usos de los productos y subproductos.	

CAPITULO XXV	294-306
Hidrocarburos aromáticos. <i>Benceno</i> : preparación, propiedades, aplicaciones. <i>Constitución del núcleo bencénico.</i> <i>Homólogos del benceno</i> : tolueno, xilenos. <i>Naftaleno</i> : propiedades y usos. <i>Antraceno</i> : propiedades y usos.	
CAPITULO XXVI	307-315
Fenoles — Quinonas. <i>Fenoles</i> : preparación, propiedades. <i>Fenol</i> : obtención, propiedades. <i>Difenoles y trifenoles.</i> <i>Naftoles y antroles.</i> <i>Quinonas</i> : benzoquinona.	
CAPITULO XXVII	316-320
Funciones aromáticas nitrogenadas. <i>Nitrobenceno.</i> <i>Nitrofenoles</i> : ácido pírico. <i>Aminas aromáticas</i> : fenilamina, toluidinas.	
CAPITULO XXVIII	321-327
Aldehidos, alcoholes, ácidos aromáticos. Aldehido benzoico. Acido benzoico. Acido salicílico. Acidos gálico y tánico. Alcohol bencílico.	
CAPITULO XXIX	328-337
Series heterocíclicas. Alcaloides. Colorantes. <i>Series heterocíclicas</i> : pentagonal, exagonal. <i>Alcaloides</i> : extracción, propiedades, reactivos; principales alcaloides. <i>Colorantes.</i> <i>Alcanfor.</i>	
CAPITULO XXX	338-345
<i>Prótidos.</i> <i>Constitución.</i> <i>Hidrólisis — Amino-ácidos.</i> <i>Clasificación</i> : proteínas y proteidos. <i>Propiedades</i> : reacciones de coloración y de precipitación. <i>Lana y seda.</i>	
CAPITULO XXXI	346-357
Ciclo bioquímico de los elementos. <i>Nutrición vegetal</i> : alimentación de los vegetales; esbozo de las grandes síntesis. <i>Nutrición animal</i> : alimentación de los animales; transformaciones de las sustancias orgánicas. <i>Mineralización de las sustancias orgánicas.</i>	
INDICE ALFABETICO	359
PROGRAMAS	363

CAPÍTULO I

CONCEPTOS INICIALES

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

1. compuestos naturales y son:

a) los que se encuentran en los organismos vivientes: animales o vegetales; tales son: la albúmina, la glucosa, la caseína, el azúcar, las grasas y aceites, el almidón, los alcaloides, el alcanfor, la celulosa, etc.;

b) los que resultan de la desasimilación, descomposición, fermentación, putrefacción de los anteriores, como: la urea, el ácido úrico, el alcohol, la glicerina, el ácido acético, etc.

2. compuestos artificiales, sintéticos, preparados en los laboratorios o industrialmente:

a) por transformación, elaboración de productos naturales; citemos las sedas artificiales, obtenidas a partir

1. Con excepción de los compuestos oxigenados (CO_2 , CO), sulfurados (S_2C), sulfocarbonatos; carbonatos y compuestos metálicos, que se estudian en Química mineral.

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

b) por síntesis, partiendo de los elementos o de sustancias minerales: C, H, O, N, CO_2 , CO, H_2O , halógenos, ácidos. Ejemplos: el acetileno, obtenido por Berthelot por combinación del C con el H en el arco voltaico; el aldehído fórmico (formol) preparado por hidrogenación del CO_2 en presencia de catalizadores; la urea resultante de la acción del cloruro de carbonilo: Cl_2CO sobre el amoníaco.

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

ELEMENTOS BIOGENESICOS. — Los elementos que entran en la composición de las sustancias orgánicas son pocos: unos 20 solamente. Entre ellos:

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

unos 10-12: C, H, O, N, S, P, K, Na, Fe, Mg, Ca, son los constituyentes esenciales, fundamentales de la materia viviente animal o vegetal;

otros, como: Cl, Si, I, Mn, Zn, As, etc., existen en mínimas cantidades en los seres vivientes (0,1 %); pero son "tan necesarios al metabolismo general como el C, H, O, N y los demás elementos esenciales" (G. Bertrand). Todos esos elementos, existentes en los seres vivientes, han sido llamados *elementos biogénicos*.

Estos pocos elementos constitutivos de los compuestos orgánicos son los mismos que hemos estudiado en la Química Inorgánica. Por otra parte, las sustancias orgánicas, tanto en su formación como en sus transformaciones, obedecen las mismas leyes generales que las sustancias minerales. Cabe, pues, preguntar: ¿Por qué se

divide la Química en dos partes distintas: Química Inorgánica y Química Orgánica?

Son dos los motivos principales que justifican esa división:

1º El ingente número de cuerpos que debe estudiar la Química del Carbono; se conocen actualmente más de 250.000 y no pasa día sin que se preparen otras substancias nuevas;

2º Los caracteres particulares que presentan los compuestos orgánicos.

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

1º **Afinidad extraordinaria del C.** — Se combina casi indiferentemente con los elementos más diversos, electropositivos y electronegativos, metaloides y metales.

2º **Autosaturación del C.** — El C tiene la propiedad de unirse consigo mismo, de saturarse; los átomos de C, así unidos, forman cadenas carbonadas variadísimas: rectas, ramificadas, abiertas o cerradas, con enlaces simples, dobles, triples, etc. Las valencias disponibles, o sea las valencias que no forman ligaduras entre los átomos de C, son saturadas por otros elementos o por radicales. Esas dos propiedades del C explican la

3º **Complejidad molecular** de los compuestos orgánicos: las moléculas orgánicas son complejísimas, mucho más que las minerales; el número de átomos integrantes de estas moléculas, generalmente superior a 10, resulta a menudo considerable: 100, 500, hasta 3.000 y 4.000 en las substancias albuminoideas. Pero esos edificios moleculares complejos, tienen poca solidez, siendo la

4º **Inestabilidad**, otro carácter de las sustancias orgánicas. Salvo muy raras excepciones, se descomponen a temperaturas poco elevadas; casi ninguna puede resistir temperaturas superiores a 500°-600°. Cuando la sustancia contiene O, o cuando se calienta en contacto con el aire, la descomposición produce CO_2 y H_2O . Si la cantidad de O es escasa, la sustancia se carboniza, dejando un residuo de C.

5º **Pereza química**. — A pesar de su poca estabilidad, los compuestos del C se transforman lenta y progresivamente; debido a esa lentitud, a esa pereza, las reacciones no desprenden mucho calor y con frecuencia son limitadas por reacciones contrarias. (Véase esterificación y saponificación: cap. XXI).

6º **La isomería** es otra propiedad muy común en las sustancias orgánicas por la cual una misma fórmula molecular puede representar varios compuestos dotados de propiedades diferentes. En los capítulos siguientes comprenderemos, cuán frecuente e importante es la isomería y cómo ella es la causa del número elevadísimo de sustancias orgánicas.

FORMACION NATURAL DE SUBSTANCIAS ORGANICAS. — Los organismos vivientes animales y vegetales son una fuente abundantísima e inagotable de compuestos orgánicos. Las plantas, especialmente, operan en sus células síntesis maravillosas. En efecto, empleando todas las mismas

materias primas: anhídrido carbónico, aire, agua, pequeñas cantidades de sales minerales: nitratos, fosfatos, etc.; y bajo la acción de los mismos

agentes físicos y químicos: energía solar, radiaciones, luz, calor, fermentos y diastasas; mediante

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

productos variadísimos: alcoholes, ácidos, ésteres, azúcares, grasas, aldehidos, etc. En cuanto al

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

Todo aquello nos dice que, en los organismos vivientes, existe un principio activo, una fuerza que ordena y coordina todas las energías aplicándolas de una manera tan suave y perfecta a la elaboración de las sustancias necesarias al sér vivo.

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

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

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

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

SINTESIS ORGANICA. — En 1825,¹ el químico alemán Wöhler, calentando el isocianato de amonio OCN—NH_4 , preparó la urea: $\text{CO(NH}_2)_2$.

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

En 1834, Liebig prepara el óxido oxálico.

En 1843, Kolbe obtiene el ácido acético.

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

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

el alcohol etílico, en 1854;

el ácido fórmico, en 1856;

el alcohol metílico, en 1857;

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

el alcohol etílico, en 1862, a partir del acetileno.

Preparó, además, otros muchos cuerpos: ácidos, grasas, esencias, etc.

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

IMPORTANCIA DE LA SINTESIS ORGANICA. —

Científica y prácticamente la síntesis orgánica tiene suma importancia.

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

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

Finalmente, la síntesis orgánica, al producir compuestos orgánicos con material inorgánico, demuestra la unidad de la química y la identidad de las fuerzas químicas y de

las leyes que rigen la formación de los compuestos del C, naturales o artificiales.

2º **Práctica.** — Nos brinda procedimientos seguros para obtener nuevas sustancias.

Muchísimos compuestos sintéticos tienen aplicaciones medicinales o industriales: productos farmacéuticos, alcaloides artificiales, materias colorantes, resinas sintéticas, sedas artificiales, perfumes, caucho sintético, nafta sintética, etc.

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

Los compuestos orgánicos artificiales, obtenidos por transformación de los naturales o por síntesis totales, son mucho más numerosos que los naturales; de los 250.000 compuestos del C conocidos, más de 200.000 son productos de laboratorio o industriales; a cuya lista ya tan larga deben agregarse anualmente centenares de cuerpos nuevos.

CAPÍTULO II

ANÁLISIS INMEDIATO

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

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

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

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

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

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

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

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

I. **Métodos mecánicos**, sólo aplicables a los sistemas heterogéneos. Los más usados son: la filtración, la decantación, la centrifugación y la levigación:

a) *La filtración y la decantación* permiten separar los sólidos de los líquidos. Son de uso diario en los laboratorios, donde sirven para separar precipitados;

b) *La centrifugación* acelera la decantación y se emplea especialmente para separar sólidos dispersados en líquidos siruposos, espesos. Ejemplos: centrifugación del jarabe azucarado para separar el azúcar de la melaza (cap. XVII). Obtención de la naftalina y del antraceno (cap. XXV);

c) *La levigación* utiliza, para separar los sólidos mezclados, una corriente de agua que arrastra unos y deja los demás. Ejemplo: extracción del almidón.

II. **Métodos físicos**. Son los que, sin alterar la composición de las especies químicas, permiten aislarlas, valiéndose de las propiedades físicas de dichas especies: estado físico, solubilidad, fusibilidad, volatilidad, etc.

a) *Presión*. Separa las sustancias líquidas contenidas en otras sólidas. Ejemplos: extracción de los aceites de oliva, de maní, de algodón. Obtención del guarapo por trapichado de la caña azucarera.

b) *Vacío o presión reducida*, para extraer los gases disueltos, en líquidos. Así, el petróleo se "estabiliza" eliminando por medio del vacío, o por el calor y vacío conjuntamente, los hidrocarburos gaseosos que contiene en disolución. (Ver cap. XII).

c) *Fusión*. Mediante la fusión podemos separar sustancias de distinta fusibilidad o una sustancia fusible mezclada con otras que no funden. Ejemplos: Ex-



Fig. 1.

tracción de la grasa del sebo. Eliminación del ácido oléico en la preparación de la estearina para bujías (cap. XXI).

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

El ácido benzoico, por ejemplo, se obtiene fácilmente calentando una resina aromática, el benjuí, en una cápsula; se recubre la cápsula con papel de filtro y se coloca encima un cono de cartulina. El ácido benzoico se sublima y sus vapores, atravesando los poros del papel, van a condensarse sobre las paredes frías de la cartulina, tapizándolas con hermosos cristales. (Fig. 1). La naftalina se purifica por sublimación.

e) *Congelación fraccionada*. Se aplica en los casos de mezclas de sustancias líquidas que se solidifican a distintas temperaturas. Sea, por ejemplo, una mezcla de benceno (p. de fusión 5°) y de tolueno (p. de fusión -95°); enfriándola enérgicamente el benceno cristaliza y puede así separarse del tolueno que permanece líquido; los cristales de benceno contienen aún un poco de tolueno; fundiéndolos y repitiendo varias veces la congelación fraccionada se puede conseguir benceno puro.

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

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

LOS DIGESTORES Y EXTRACTORES son los aparatos empleados para efectuar las disoluciones. Los más comunes son el digestor de Robiquet y el extractor de Soxhlet.

El Robiquet (fig. 2) consta de un frasco con tubuladura lateral y robinete y de una alargadera A, provista de una llave. El cuerpo que se quiere tratar se desmenuza y se coloca en la alargadera, agregando luego el disolvente; después de un tiempo más o menos largo se abre la llave y la solución pasa al frasco F. El Robiquet se utiliza para disoluciones en frío.

El Soxhlet, (fig. 2), en cambio, trabaja en caliente. El disolvente, calentado en el balón A, hierve; los vapores escapan por el tubo *t*, se condensan en el refrigerante de reflujo *R* y caen sobre la materia orgánica contenida en una bolsita de amianto o de papel de aluminio *C*; cuando el líquido alcanza el nivel *h* vuelve al balón por el sifón *t'*.

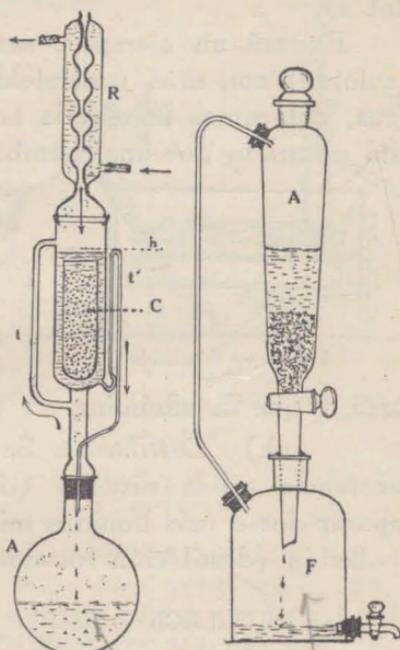


Fig. 2. — Soxhlet y Robiquet.

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

g) *Diálisis*. Sirve para separar las sustancias cristalizables de las sustancias coloidales. Las sustancias cristalizables gozan de la propiedad de atravesar las membranas de pergamino o de colodión; los coloides en cam-

bio no pasan. (Recuérdese lo estudiado en el primer curso: Bol. I).

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

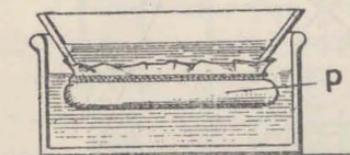


Fig. 3. — Dializador

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

urea y que la albúmina no ha atravesado la membrana.

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

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

LA DESTILACIÓN FRACCIONADA es una operación más delicada:

a) Si los puntos de ebullición de los líquidos mezclados son muy distantes (70° o más; v. gr. ácido acético: 118° , con aldehído etílico: 21°) se utiliza un balón provisto de un tubo lateral oblicuo con el cual se enchufa un refrigerante; un termómetro colocado a la altura del tubo lateral indica la temperatura de los vapores que destilan (fig. 4);

b) si los puntos de ebullición son bastante cercanos, el dispositivo anterior resulta insuficiente y se debe colocar entre el balón y el refrigerante una columna rectificadora de la cual existen varios modelos. Una de las

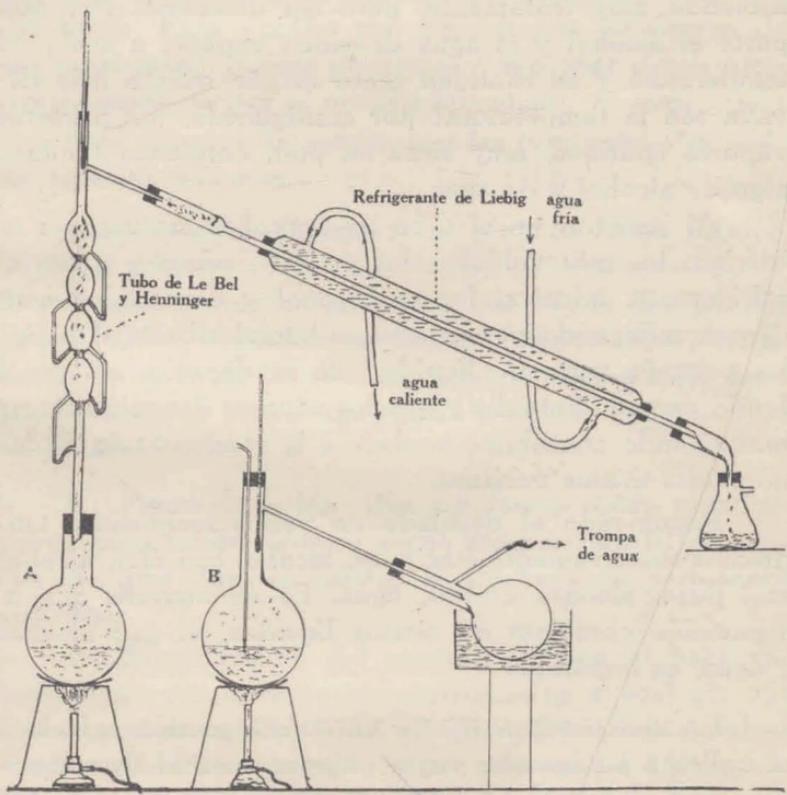
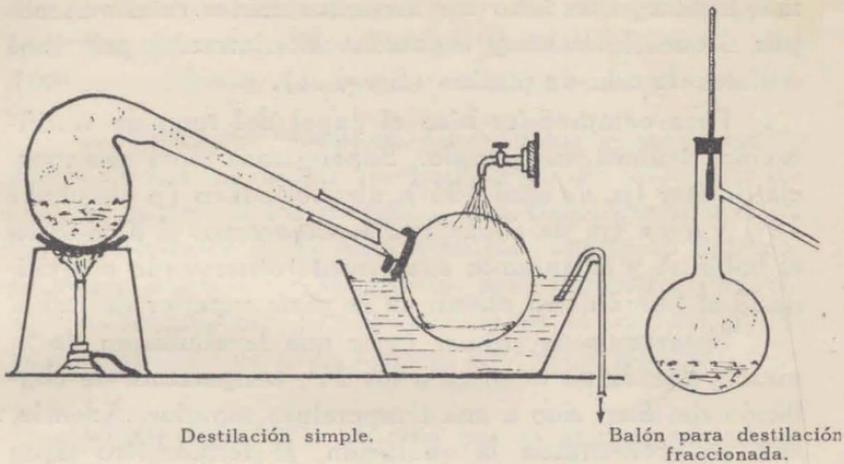


Fig. 4. — Destilación fraccionada y Destilación al vacío.

más usadas es un tubo con ampollas unidas exteriormente por sifones laterales y separadas interiormente por unos dedales de tela de platino (fig. 4 A).

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

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

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

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

LA DESTILACIÓN EN EL VACÍO o a presión reducida, se aplica a las mezclas cuyos componentes se descomponen fácilmente por el calor; la disminución de presión,

que se consigue generalmente con una trompa de agua, hace descender la temperatura de ebullición de unos 50°-100°, permitiendo así destilar sustancias poco estables.

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

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

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

Las constantes físicas son *propiedades físicas invariables que caracterizan las sustancias químicamente puras*. Se expresan en valores numéricos, que vienen consignados en las Tablas de constantes. Las más importantes son: El punto de fusión de los sólidos, el punto de ebullición para los líquidos, la forma cristalina, la solubilidad, el peso específico.

I. **Punto de fusión.** Una sustancia sólida químicamente pura funde siempre a una temperatura determinada; mientras dura la fusión, la temperatura permanece invariable.

La determinación del punto de fusión se hace cómodamente con el dispositivo señalado en el grabado 5a: una pequeña cantidad de la sustancia bien seca y pulverizada se coloca en un tubo de pequeño calibre (4-6mm.), atado a un termómetro; el tubo y el termómetro se ponen

en un tubo de ensayo con SO_4H_2 concentrado y el conjunto se calienta en un balón que contiene también SO_4H_2 .¹

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

Práctica:

Determinación del punto de fusión de algunas substancias puras. Con el dispositivo indicado en el grabado

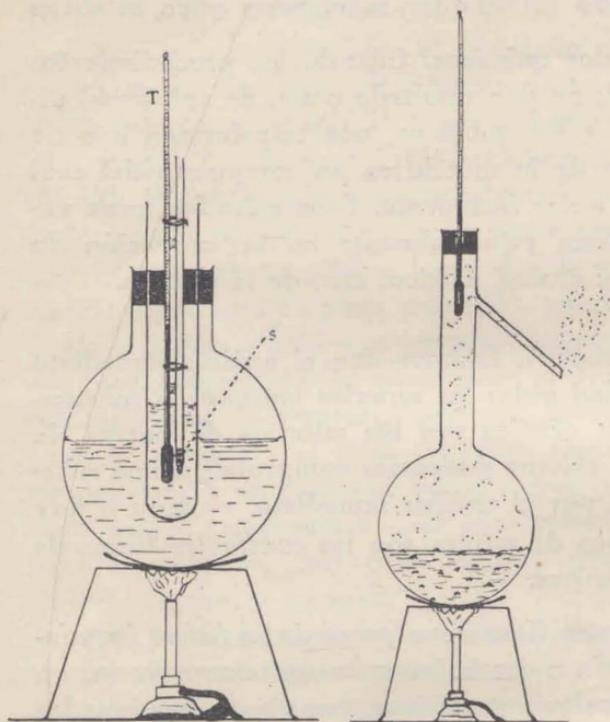


Fig. 5. — Punto de fusión y punto de ebullición.

5, experimentétese con naftaleno (p. de fusión: 80°), con ácido esteárico (p. de fusión 69°), con aspirina (funde a 128°).

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

II. Punto de ebullición. Si la substancia líquida es químicamente pura hervirá siempre a una temperatura fija, bajo la misma presión; durante toda la ebullición, la temperatura permanecerá constante.

1. O bien aceite, glicerina, anilina.

Para averiguar el punto de ebullición de una sustancia líquida, se la calienta en un balón de destilación fraccionada (fig. 5), colocando el bulbo del termómetro a la altura del tubo lateral. Como los vapores de muchas sustancias orgánicas son fácilmente inflamables, se suelen condensar con refrigerante lo mismo que en la destilación.

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

III. **Forma cristalina.** El examen microscópico de una sustancia orgánica cristalizada puede proporcionar datos interesantes acerca de su pureza. Si los cristales observados son idénticos, podemos afirmar que nos hallamos en presencia de una sustancia pura.

Práctica: Observación de algunas sustancias orgánicas cristalizadas:

- 1) macroscópica (sin instrumentos); obsérvense: azúcar cande, ácido tartárico, sal de Seignette o tartrato doble de K y Na, acetato de cobre, ácido cítrico, etc.;
- 2) con lente, pueden observarse: urea, hidrato de cloral, oxalato de K, oxalato de amonio, estricnina, etc.;
- 3) con microscopio, se podrán ver los cristales de: naftaleno, iodoformo, glucosa, ácido benzoico, etc.

IV. **Peso específico.** Las tablas de constantes indican el peso específico correspondiente a cada especie química. Bastará, pues determinar la densidad de la sustancia por los medios adecuados: Picnómetros, balanza hidrostática, etc. Si el peso específico hallado concuerda con el que dan las Tablas tendremos una prueba más de la pureza de la sustancia.

V. **Solubilidad.** Varios son los factores que influyen en la solubilidad: substancia disuelta, disolvente, temperatura del disolvente y además, para los gases, la presión. Pero en un disolvente dado y a una temperatura determinada el coeficiente de solubilidad de una substancia químicamente pura es constante e invariable. La solubilidad constituye por consiguiente un buen criterio de pureza.

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

Además de esas propiedades físicas constantes que nos permiten comprobar su pureza, las substancias orgánicas presentan ciertos

Caracteres organolépticos: color, sabor, olor, los cuales, aunque de nada o poco nos sirven para apreciar el grado de pureza de las substancias, nos revelan sin embargo su presencia.

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

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

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

CAPÍTULO III

ANALISIS ELEMENTAL

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

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

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

ANALISIS ELEMENTAL CUALITATIVO

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

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

substancia por 5 de óxido); se introduce la mezcla en un tubo de ensayo, provisto de un tubo de desprendimiento,

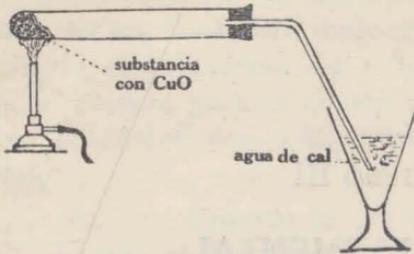
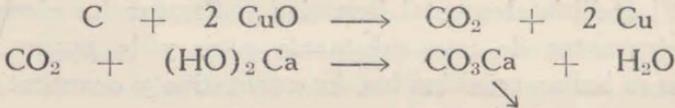


Fig. 6. — Investigación del C.

cuyo extremo se sumerge en agua de cal (fig. 6). Se calienta al rojo oscuro.¹ El calor descompone la substancia orgánica, cuyo C reduce el CuO, con formación de CO₂. Este enturbia el agua

de cal, dando un precipitado de CO₃Ca:



Experimentétese con azúcar, glucosa, etc. . .

II. Investigación del Hidrógeno. Se procede como

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

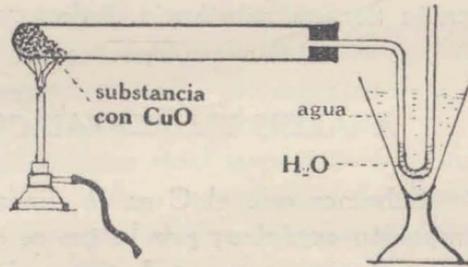
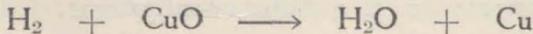


Fig. 7. — Investigación del H.

vapor de agua, que se condensa en un tubo en U sumergido en agua fría (fig. 7):



1. Se recomienda mantener el tubo en posición horizontal, como muestra el grabado; de no hacer así, el vapor de agua condensado en la boca del tubo corre hasta la parte caliente, provocando muy a menudo la ruptura del tubo.

Para caracterizar el C y el H en una substancia líquida volátil (éter, benceno, alcohol, etc.) se hacen pasar los vapores de dicha substancia por un tubo que contiene CuO calentado al rojo (fig. 8).

III. Investigación del Nitrógeno. La presencia de N en los compuestos orgánicos se comprueba por 2 métodos:

1) *Por el K o el Na metálico.* (Método Lassaigne, 1843). Una pequeña cantidad de materia seca se mezcla con un poco de K o de Na cortado en laminillas y desecado entre 2 hojas de papel de filtro; colocada la mezcla en un tubito bien seco, se calienta en la llama de un Bunsen, suavemente al principio,

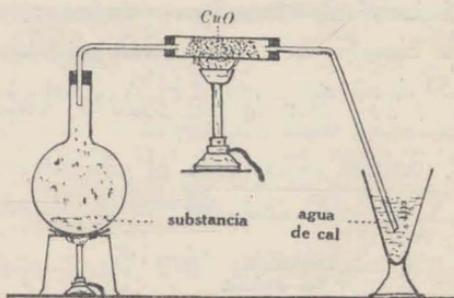
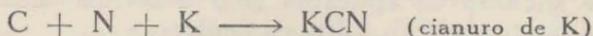


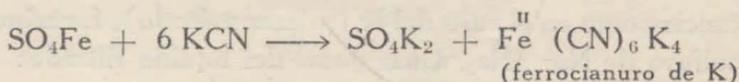
Fig. 8. — Investigación del C.

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

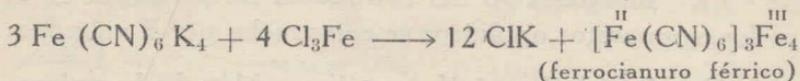
Si la substancia contiene N, se ha formado cianuro de K (o de Na) con el C y el N de la substancia:



Agregando al líquido filtrado (que debe tener reacción alcalina; de lo contrario se alcaliniza con unas gotas de HOK) algunas gotas de una solución de SO_4Fe y de Cl_3Fe y haciendo hervir durante 2-3 minutos, se forma ferrocianuro de K o prusiato amarillo:



Se añade entonces ClH . Si la substancia no contiene N, el líquido queda amarillento; si contiene N, se obtiene una solución de color azul intenso (o verde si hay poco N), que después de algún tiempo de reposo, deja un precipitado de azul de Prusia o *ferrocianuro férrico*:



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

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

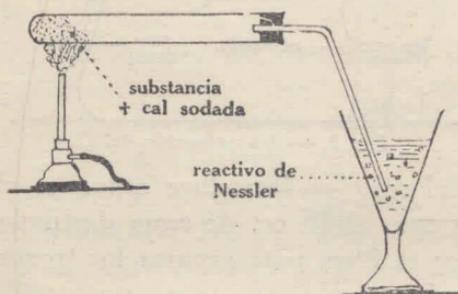


Fig. 9. — Investigación del N.

Calentando una porción de substancia-problema con 5 partes de cal sodada, se desprende NH_3 , que se reconoce fácilmente por su olor característico, o mejor por el reactivo de Nessler (2IK , I_2Hg) con el cual da un precipita-

do rojo-anaranjado (véase lámina en colores, n^o 15).

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

Substancias para experimentar: albúmina seca, caseína, urea.

IV. Investigación del Azufre. Puede hacerse:

1) *Por el Na (o por el K) metálico.* Se trata la substancia como en el caso del N (primer método), formándose sulfuro de Na: SNa_2 . Unas gotas del líquido filtrado:

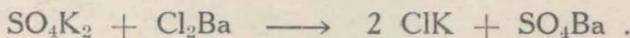
agregadas a una solución de nitroprusiato sódico, producen una hermosa coloración violeta intensa;

con una solución de acetato de plomo, dan un precipitado negro de sulfuro de plomo.

2) *Por oxidación.* Se funde en un crisol (fig. 10) 1 parte de la substancia en estudio con 4 partes de la mezcla fundente y oxidante $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{NO}_3\text{K}$, o con peróxido de Na puro: Na_2O_2 . Se agrega agua y se filtra, añadiendo luego ClH hasta reacción ácida. Echando en el líquido filtrado y acidulado unas gotas de una solución de Cl_2Ba , notamos la formación inmediata de un precipitado blanco de sulfato de Ba: SO_4Ba :



Fig. 10.



Experimentétese con albúmina seca, clara de huevo.

V. Investigación del Fósforo. La presencia de fósforo se reconoce fundiendo la substancia con la mezcla: $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{NO}_3\text{K}$, lo que produce fosfato de K, que se disuelve en agua y se filtra. Por adición de ácido nítrico en exceso y de molibdato de NH_4 , se obtiene, en caliente, un precipitado cristalino amarillo de fosfomolibdato amónico.

Háganse experimentos con cenizas de garbanzos, de habichuelas.

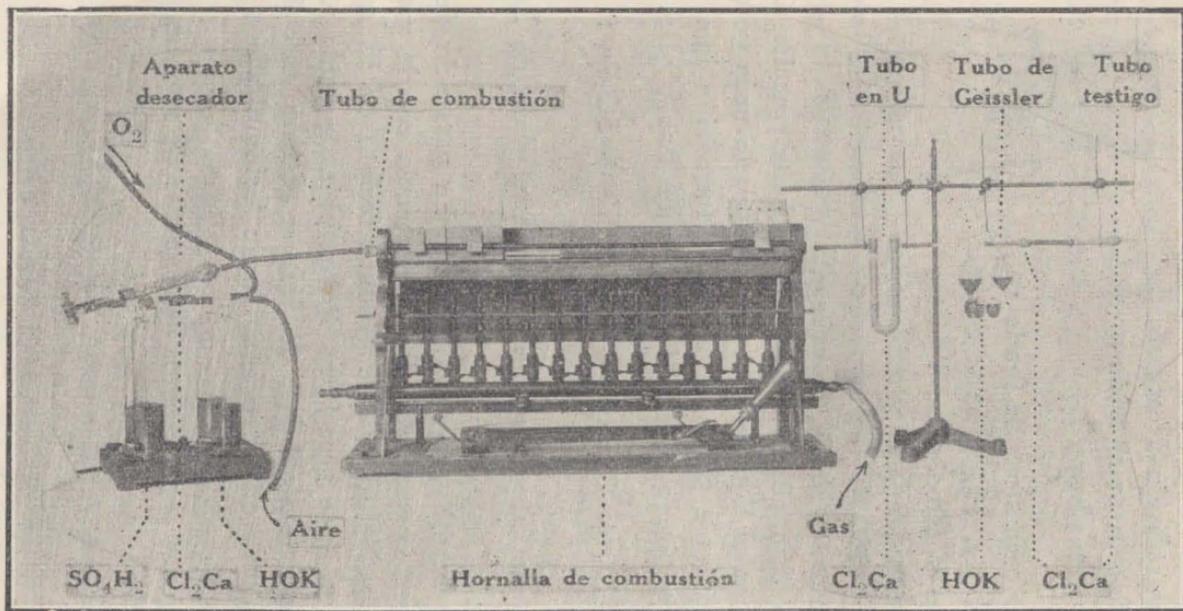


Fig. 11. — Equipo de análisis cuantitativo.

ANALISIS ELEMENTAL CUANTITATIVO

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

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

ANALISIS DE UNA SUBSTANCIA NO-NITROGENADA

Fundamento del método. Un peso conocido de substancia-problema se somete a la acción de cuerpos oxidantes: CuO, Oxígeno, cromato de Pb, etc.; todo el C pasa al estado de CO_2 y todo el H al estado de H_2O . El CO_2 y el H_2O se recogen separadamente y de sus pesos se deduce el peso del C y el peso del H contenidos en la substancia.

El O se dosifica por diferencia.

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

1) *un tubo de combustión*, de vidrio poco fusible (vidrio de Jena), de unos 80 ctms. de largo y de 15 mm. de diámetro interior; se llena como lo indica el grabado (fig. 12);

2) *una navecilla* de platino o de porcelana, en la cual se coloca un peso conocido (150-250 mgrs.) de substancia pura y bien seca;¹

3) *tubos de absorción*, en los cuales se recogen los productos de la combustión: CO_2 y H_2O (fig. 11); éstos son:

1. Si la substancia es un líquido volátil, se la coloca en una ampollita de paredes delgadas s (fig. 12), que se introduce en el tubo de combustión, cubriéndola luego con CuO; bajo la acción del calor el líquido se vaporiza y rompe la ampollita.

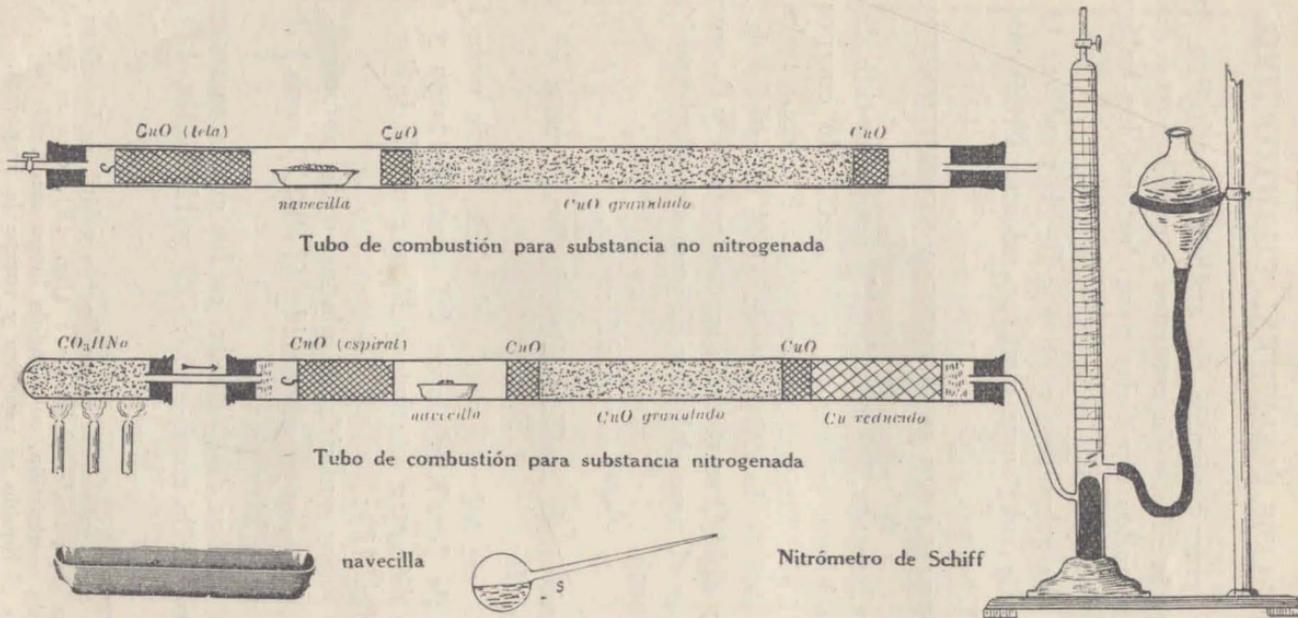


Fig. 12. — Tubos de combustión para análisis cuantitativo.

UN TUBO EN U, lleno de Cl_2Ca granulado o de piedra pómez embebida en SO_4H_2 ; dicho tubo tiene por finalidad absorber el H_2O formada;

UN TUBO DE GEISSLER, con solución concentrada de HOK, que fija el CO_2 ;

UN TUBO RECTO CON BOLA, unido generalmente al de Geissler; contiene Cl_2Ca , destinado a retener el vapor de agua que puede producir el burbujeo del CO_2 caliente en la solución de HOK;

UN TUBO-TESTIGO, con Cl_2Ca o cal sodada; el peso de éste no debe variar en el curso de la operación;

4) *hornalla de combustión*, formada por unos 15-20 picos de Bunsen para calentar el tubo de combustión;

5) *aparato desecador* de gases (Oxígeno y aire); el Cl_2Ca y el SO_4H_2 concentrado absorben la humedad de dichos gases; el HOK elimina el CO_2 contenido en el aire.

Marcha del análisis. Después de pesar prolijamente y por separado los tubos de absorción y después de hacer pasar una corriente de O seco y caliente por el tubo de combustión, se enchufan los tubos de absorción. Se calienta entonces el tubo de combustión progresivamente y empezando por los extremos, hasta llegar a la temperatura del rojo. El CuO oxida la substancia descompuesta por el calor, formando CO_2 y H_2O . Cuando cesa el burbujeo de CO_2 en el tubo de Geissler, se da por terminada la operación; ésta dura habitualmente 2-3 horas. Se lanza entonces una corriente de aire para expulsar del tubo de combustión el CO_2 y el O remanentes.

Enfriados los tubos de absorción se pesan nuevamente y por separado. El aumento de peso del tubo en U representa el peso del H_2O ; el aumento de peso del tubo de Geissler y del tubo recto juntos nos da el peso del CO_2 formado. Estos pesos nos permitirán luego calcular los pesos de C y de H.

ANALISIS DE UNA SUBSTANCIA NITROGENADA

Puede hacerse por 2 métodos:

1) dosificando el N volumétricamente al estado libre (método Dumas, aplicable a cualquier compuesto orgánico nitrogenado);

2) dosificando el N el estado de NH_3 (métodos Kjeldahl y Will-Warrentrapp). Describiremos el primer método.

Fundamento del método. La combustión de una sustancia orgánica nitrogenada produce: CO_2 , H_2O y óxidos de N (especialmente NO y NO_2); una espiral de Cu calentada al rojo reduce estos óxidos dando CuO y N libre.

Equipo de análisis. Comporta:

1) *un tubo generador de CO_2* : lleno de carbonato ácido de Na o de Carbonato de Mg (fig. 12); el calor descompone el carbonato con producción de CO_2 ;

2) *un tubo de combustión*, que se llena en la forma indicada en la figura 12;

3) *un nitrómetro*, o tubo graduado que contiene una solución concentrada de HOK y un poco de mercurio en la parte inferior (lo suficiente para tapar el orificio del tubo que comunica con el de combustión).

Marcha del análisis. Se calienta en primer término el generador de CO_2 ; éste expulsa el aire contenido en el tubo de combustión. Luego se calienta el tubo de combustión como queda dicho anteriormente, desprendiéndose CO_2 , H_2O y Nitrógeno. El CO_2 es absorbido por la solución de HOK; el H_2O se condensa y el N sube en el nitrómetro de Schiff.

Terminada la combustión, se vuelve a calentar el generador de CO_2 ; el CO_2 arrastra hacia el nitrómetro el N que ha quedado en el tubo de combustión.

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

$$p = V \frac{(H - f) \cdot 0,001252}{760 \cdot 1 + 0,00367 t}$$

en la cual:

V = volumen leído en cc.;

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

t = temperatura;

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

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

0,00367 = coeficiente de dilatación de los gases.

ANALISIS CUANTITATIVO SIMPLIFICADO

El método de Dennstedt consiste en oxidar una substancia orgánica mediante el O puro en presencia del platino que actúa como catalizador. El dispositivo de Dennstedt, que permite hacer un análisis en $\frac{1}{4}$ de hora (en vez de 2-3 horas), consta de un tubo de cuarzo de unos 30 ctms. con una campana, también de cuarzo, en la que se coloca la navecilla N (fig. 13). Una varilla

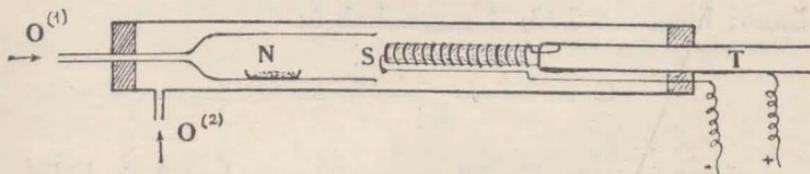


Fig. 13. — Dispositivo de Dennstedt.

de cuarzo, unida a un tubo hueco de níquel, T, lleva una espiral de platino S. El O llega por 2 tubuladuras y los tubos de absorción se conectan con el tubo de níquel.

Una corriente eléctrica pone incandescente la espiral de platino y se calienta el tubo de cuarzo con un buen mechero de Bunsen colocado debajo de la navecilla; una corriente de O oxida la substancia analizada; el CO_2 y el H_2O se recogen en los tubos de absorción.

RESULTADO DEL ANALISIS CUANTITATIVO

Los datos del análisis cuantitativo nos permiten:

1º determinar la composición centesimal;

2º establecer la fórmula mínima.

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

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

CO_2 : 293,4 mgrs.

H_2O : 120 mgrs.

I. **Composición centesimal.** — Se deben calcular las cantidades respectivas de C, H, O contenidas:

1) en los 200 mgrs. de substancia analizada;

2) en 100 mgrs. de la misma.

a) *Cantidad de C, H, O contenidos en los 200 mgrs.*

El peso molecular del CO_2 es: $12 + (16 \times 2) = 44$.

El peso molecular del H_2O es: $(1 \times 2) + 16 = 18$.

CARBONO: En 44 mgrs. de CO_2 , hay 12 de Carbono; luego en 293, 4 mgrs. habrá:

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

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

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

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

$$80 + 13,33 = 93,33 \text{ mgrs.}$$

Luego la cantidad de O será igual a:

$$200 - 93,33 = 106,67 \text{ mgrs.}$$

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

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

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

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

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

II. **Fórmula mínima.** — Para establecer la fórmula mínima se busca en primer lugar el

a) *Cociente atómico*, dividiendo la cantidad centesimal de cada elemento por el peso atómico del elemento:

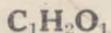
$$C = \frac{40}{12} = 3,3 \quad H = \frac{6,6}{1} = 6,6 \quad O = \frac{53,4}{16} = 3,3$$

Luego se obtiene la:

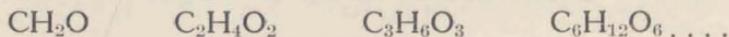
b) *Relación atómica* dividiendo los cocientes atómicos por el menor de ellos:

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

Tenemos así la fórmula mínima:



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



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

CAPÍTULO IV

FORMULAS EMPIRICAS

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

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

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

Así el peso molecular del:

$$\text{Ac. acético: } \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = 24 + 4 + 32 = 60$$

$$\text{Oxígeno: } \text{O}_2 = 16 \times 2 = 32$$

$$\text{Acetileno: } \text{C}_2\text{H}_2 = (12 \times 2) + (2 \times 1) = 26$$

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

La molécula-gramo de Oxígeno = 32 grs.

„ „ „ Acetileno = 26 grs.

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

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

22,415 litros.

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

LEY DE AVOGADRO-AMPERE. — Establece que:

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

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

$$M = 28,88 D$$

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

$$P = n \cdot M \quad (1)$$

$$P' = n \cdot M' \quad (2)$$

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

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

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

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

De (3) y de (4) sacamos:

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

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

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

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

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

$$M = 28,88 D$$

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

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

MÉTODOS PARA DETERMINAR EL PESO MOLECULAR. — Los 3 principales y más usados son:

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

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

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

“El cociente del peso p del vapor por el peso p' del aire desalojado, siempre que el vapor y el aire se tomen en idénticas condiciones.

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

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

El dispositivo experimental de V. Meyer comprende:

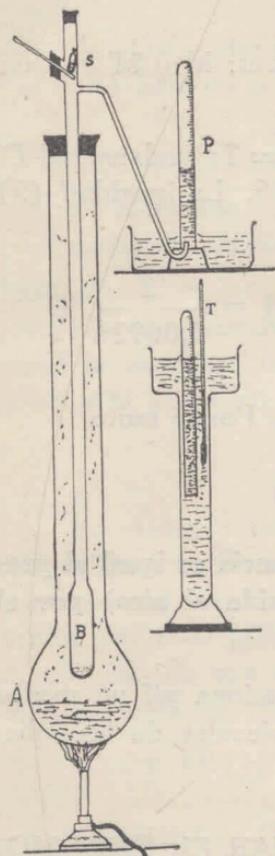


Fig. 14. — Dispositivo de V. Meyer.

a) un tubo de gran calibre A, ensanchado en su parte inferior, en la cual se coloca un líquido¹ cuyo punto de ebullición sea en unos 30°-50° superior al de la substancia (fig. 14);

b) un tubo B, provisto de un depósito cilíndrico de 100-150 cc. de capacidad y de un tubo de desprendimiento lateral;

c) una cuba de agua y una probeta graduada P, destinada a recoger el aire desalojado;

d) una ampollita s, que contiene un peso determinado (1 decigr. aproximadamente) de substancia.

1. Pueden emplearse: agua (ebull. 100°), xileno (ebull. 140°), anilina (ebull. 183°) nitrobenceno (ebull. 220°), difenilamina (ebull. 300°), SO₄H₂ (ebull. 338°), pentasulfuro de P (ebullición 520°).

Se procede del siguiente modo:

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

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

donde:

V = volumen leído en cc.;

H = presión atmosférica en mm. de mercurio;

f = tensión de vapor del agua a t° ;

t = temperatura dada por el termómetro T ;

0,00367 = coeficiente de dilatación de los gases;

0,001293 = peso de 1 cc. de aire.

La densidad D será igual al cociente de: $p \div p'$.

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

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

II. **Método crioscópico.** — *Fundamento.* Se basa en el hecho de que una substancia disuelta desciende el

peso de la substancia en la cuba

punto de solidificación del disolvente, tanto más cuanto mayor es la cantidad de substancia disuelta. Raoult ha demostrado que:

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

directamente proporcional a la cantidad C de substancia disuelta;

inversamente proporcional al peso P del disolvente;

inversamente proporcional al peso molecular M del disuelto”.

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

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

1850	5.000	3.850	7.060
agua	benceno	ác. acético	nitrobenceno

En la fórmula anterior podemos despejar M :

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

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

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

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

directamente proporcional a la cantidad C del disuelto;

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

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

La constante K tiene los siguientes valores:

520	2.600	2.900	1.680
agua	benceno	ác. acético	acetona

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

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

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

FORMULA MOLECULAR. — Una vez determinados:

la fórmula mínima, por análisis cuantitativo;

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

1) se divide el peso molecular de la substancia por la suma de los pesos de los átomos de la fórmula mínima; luego

2) se multiplica la fórmula mínima por el cociente.

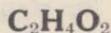
Apliquemos esta regla a la substancia analizada en el capítulo anterior. La fórmula mínima era: CH_2O . La suma de los pesos de los átomos de dicha fórmula es:

$$12 + 2 + 16 = 30$$

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

$$60 \div 30 = 2$$
$$(\text{CH}_2\text{O}) \times 2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$

La fórmula molecular es, pues:



EJERCICIOS DE APLICACION. — I. *La fórmula mínima de una substancia es CH_2 ; su densidad gaseosa ha sido hallada igual a 1,98. ¿Cuál es la fórmula molecular?*

El peso molecular M es igual a:

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

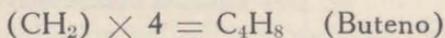
El peso de los átomos de la fórmula mínima es:

$$12 + 2 = 14$$

Luego tenemos:

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

La fórmula molecular será:¹



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

El cociente atómico del C y del H es:

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

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

La relación atómica será:

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

La fórmula mínima es: CH_4 y su peso = $12+2=16$.

El peso molecular es: $M = 28,88 \times 0,55 = 16$.

Por lo tanto la fórmula molecular es también CH_4 (metano).

III. *Una substancia tiene como fórmula mínima: CH_2O . Disolviendo 9 grs. de esa substancia en 60 grs. de agua y enfriando la solución, se observa un descenso del punto de congelación del agua de $1^{\circ}51$. ¿Cuál es el peso molecular y la fórmula molecular?*

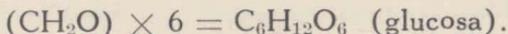
La fórmula de la crioscopia, siendo $K = 1850$, nos da:

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

Dividiendo por el peso de la fórmula mínima tenemos:

$$183,7 \div 30 = 6,12$$

La fórmula molecular será por consiguiente:



IV. *Conociendo la fórmula mínima de una substancia (C_3H_3O), y que la solución de 5 grs. de aquella en 50 grs. de agua ha elevado la temperatura de ebullición en $0^{\circ}45$, determinar la fórmula molecular.*

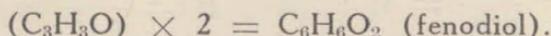
Para el agua $K = 520$. Tenemos:

$$M = 520 \frac{5}{50 \times 0,45} = 115,55$$

Peso de la fórmula mínima: $36 + 3 + 16 = 55$.

Luego: $115,55 \div 55 = 2,10$.

La fórmula molecular es:



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

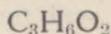
la *fórmula mínima* indica tan solo la *proporción* en que se unen los átomos en una molécula;

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

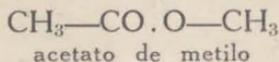
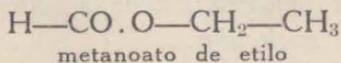
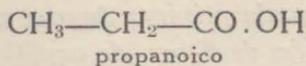
Pero la fórmula molecular es insuficiente para representar un compuesto orgánico, debido a la

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

Ejemplo: A la fórmula molecular:



corresponden los 3 compuestos:



fórmulas
de estructura

CAPÍTULO V

FUNCIONES — NOMENCLATURA — SERIES

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

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

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

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

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

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

la función "alcohol primario" tiene el grupo funcional: — CH_2OH . Este se hallará en la fórmula de cualquier alcohol primario;

la función "cetona" es representada por el grupo: — CO —; la fórmula de constitución de una cetona cualquiera deberá tener ese grupo.

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

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

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

Pero esos nombres no nos proporcionan ningún informe acerca de la estructura o de la composición de los cuerpos. Por otra parte, el número de sustancias orgánicas es tal (pasa de 250.000) que resulta imposible dar un nombre especial a cada una de ellas.

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

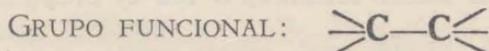
Una Comisión de Reforma de la Nomenclatura, instituída para terminar la benemérita labor del Congreso de Ginebra, se reunió sucesivamente en Varsovia (1927), en La Haya (1928) y en Lieja (1930).

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

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

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

FUNCION "HIDROCARBURO SATURADO"



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

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

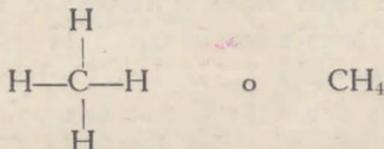
las valencias disponibles de los átomos de C están saturadas por átomos de H.

Se dividen en:

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

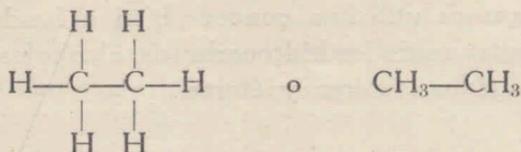
I. HIDROCARBUROS SATURADOS NORMALES

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

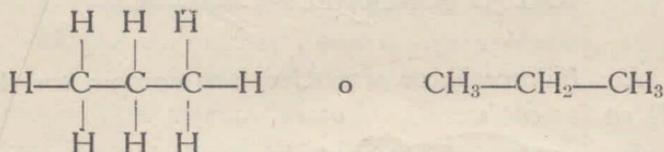


Si quitamos 1 átomo de H al metano, nos queda un radical monovalente: —CH_3 , el cual, uniéndose con otro

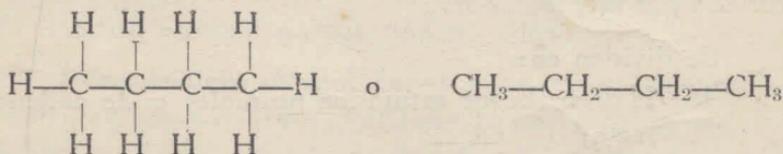
radical idéntico: —CH_3 , formará el segundo hidrocarburo, que es el *etano*:



Al reemplazar un H del etano por un radical —CH_3 , tendremos el tercer término, o sea el *propano*:



La substitución de un H terminal del propano por el radical —CH_3 nos da el cuarto hidrocarburo o *butano*.



En la misma forma, con el reemplazamiento de un H terminal por un —CH_3 se obtienen los demás términos:

pentano: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

exano: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

eptano: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Considerando las fórmulas anteriores, vemos que los átomos de C se unen entre sí formando *cadena recta*, cuyos eslabones terminales llevan 3 H y los eslabones intermedios tienen sólo 2 H. Los Carbonos terminales (—CH_3), unidos con otro C por una sola valencia, se llaman *Carbonos primarios*; los demás ($\text{—CH}_2\text{—}$) unidos con 2 átomos de C por sendas valencias, son *Carbonos secundarios*.

Nomenclatura. — Los nombres de los hidrocarburos saturados constan:

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

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

2º de la desinencia **ano**.

Así, por ejemplo:

Octano: $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—CH}_3$

Decano: $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_8\text{—CH}_3$

Exadecano: $\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_{14}\text{—CH}_3$, etc.

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

CH_4 : metano	—CH_3 : metilo
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$: etano	$\text{—CH}_2\text{—CH}_3$: etilo
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$: propano	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$: propilo

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

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

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

2. Los radicales alquílicos se representan por: R, R', R'', R'''.

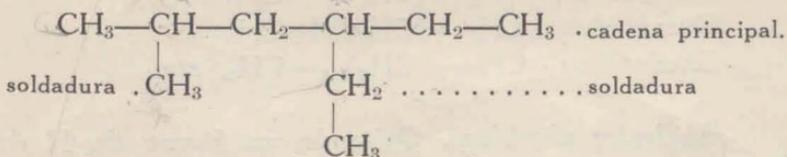
II. HIDROCARBUROS SATURADOS ARBORESCENTES

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

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

1º de una cadena principal, recta, que es siempre, de suyo, la más larga;

2º de cadenas laterales o soldaduras. Ejemplo:



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

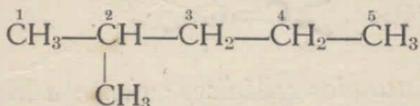
Se toma la cadena más larga que se pueda formar y se numeran sus átomos de C del siguiente modo:

- a) si hay **una** cadena lateral, el C nº1 será el C terminal más próximo a dicha cadena;
- b) si hay **dos** o **más** cadenas laterales diferentes, la numeración empieza por el extremo más cercano de la soldadura más sencilla.

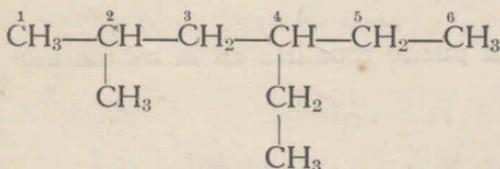
Para nombrar un hidrocarburo arborescente:

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

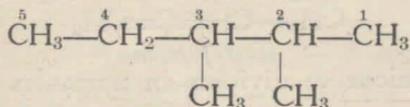
Algunos ejemplos van a facilitar la comprensión de estas reglas:



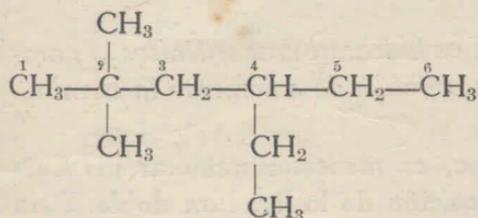
2-metil pentano.



2-metil 4-etil exano.



2-3-dimetil pentano



2-2-dimetil 4-etil exano.

Examinando la estructura de la última fórmula notamos que tiene:

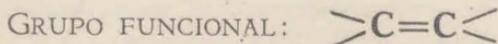
5 Carbonos primarios: son los terminales: $-\text{CH}_3$;

3 Carbonos secundarios: los n^{os}. 3 y 5 de la cadena principal, y uno de la soldadura "etilo"; $-\text{CH}_2-$

1 Carbono terciario: el n^o 4, unido por 3 valencias con 3 átomos de Carbono: $-\text{CH}-$

1 Carbono cuaternario: el n^o 2, enlazado con 4 átomos de C.

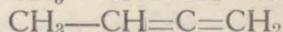
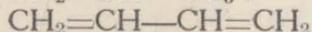
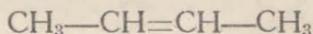
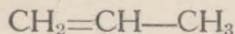
FUNCION "HIDROCARBURO ETILENICO"



Los hidrocarburos no saturados etilénicos¹ tienen a lo menos 2 átomos de C unidos por un enlace doble llamado "enlace etilénico".

La doble ligadura puede repetirse en la misma molécula.

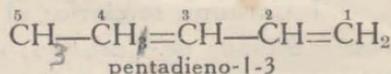
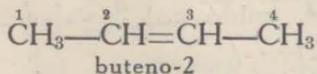
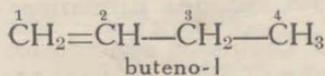
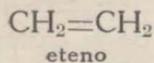
Ejemplos:



Los hidrocarburos etilénicos se dividen en normales y arborescentes.

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

A partir del buteno, es menester numerar los Carbonos para señalar la posición de la ligadura doble. Para marcar la posición de la ligadura doble, se pospone al nombre del hidrocarburo el n^o del primer C que lleva el enlace doble. He aquí algunos ejemplos ilustrativos:



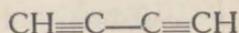
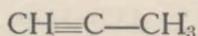
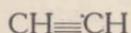
1. Así llamados del nombre del primer término de la serie: **etileno**, **eteno**.

FUNCION "HIDROCARBURO ACETILENICO"

GRUPO FUNCIONAL: $\text{—C}\equiv\text{C—}$

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

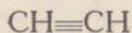
La triple ligadura puede repetirse en una misma molécula.



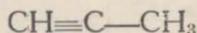
Los hidrocarburos acetilénicos son normales o arborescentes.

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

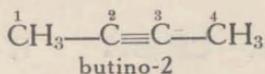
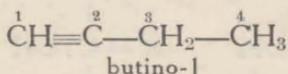
Ejemplos:



etino o acetileno.



propino



DERIVADOS HALOGENADOS

de los hidrocarburos acíclicos

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

1. Por ser el acetileno el primero de la serie.

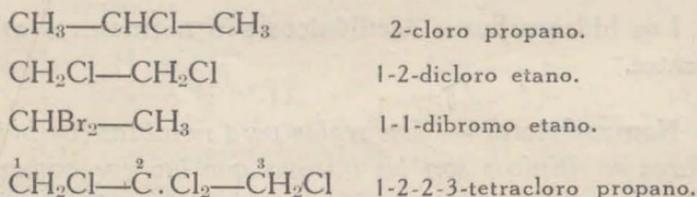
Nomenclatura. — Es muy sencilla.

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

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

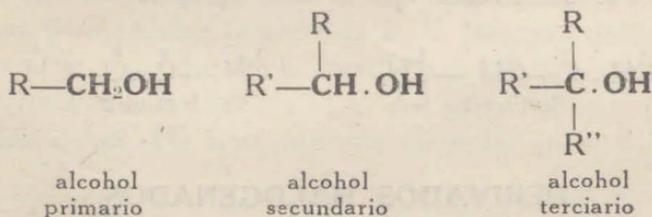
3º Finalmente se nombra el hidrocarburo.

Ejemplos:



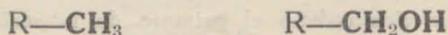
FUNCION "ALCOHOL"

GRUPOS FUNCIONALES



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

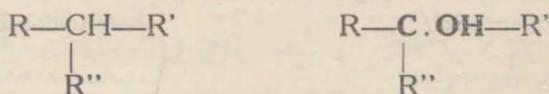
Alcoholes primarios, secundarios, terciarios. — Un alcohol es *primario*, si el H substituído por un —OH pertenece a un C primario:



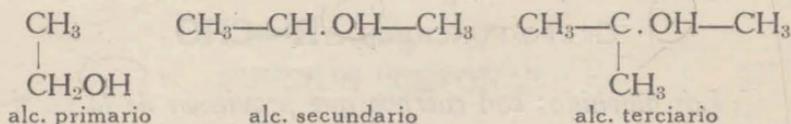
secundario, cuando el H substituído pertenece a un C secundario:



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

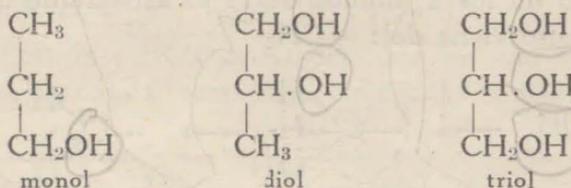


Ejemplos:



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

Ejemplos:



Nomenclatura. — *Para nombrar los alcoholes:*

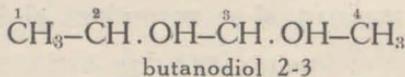
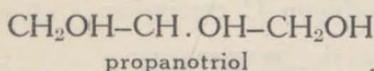
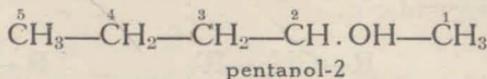
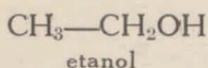
1º Se agrega la desinencia **ol** al nombre del hidrocarburo;

2º A partir del alcohol de 3 átomos de C, deben numerarse los Carbonos.

3º Los números de los C que llevan la función "alcohol" se indican después de nombrar el alcohol.

4º Si la función "alcohol" se repite, se coloca una de las partículas: *di, tri, ...*, entre el nombre del hidrocarburo y la terminación **ol**;

Ejemplos:



FUNCION "ALDEHIDO"

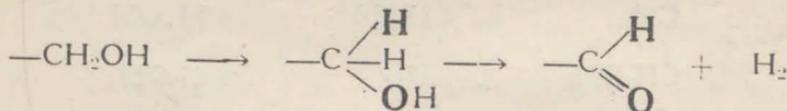
GRUPO FUNCIONAL: **R—CHO**

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

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

ALcohol **DE**s **HI**drogena **DO**

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



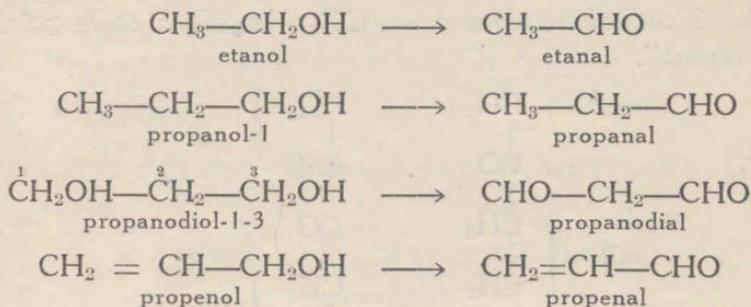
El grupo funcional: $\text{R—}\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ indica que el H y

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

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

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

Ejemplos:

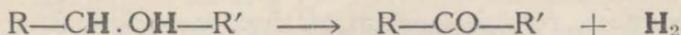


FUNCION "CETONA"

GRUPO FUNCIONAL: **R—CO—R'**

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

Son, pues, alcoholes secundarios deshidrogenados:



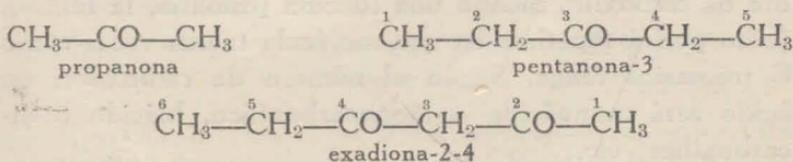
La función cetona puede repetirse en una molécula tantas veces como C secundarios tenga la molécula.

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

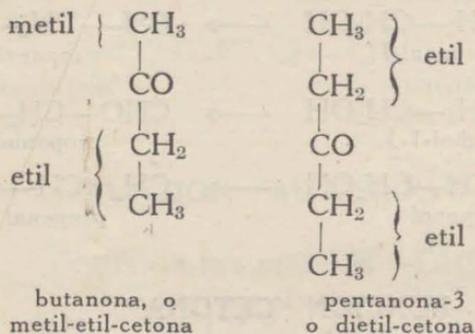
2º A partir de C₅ se debe indicar el número del C que lleva la función "cetona";

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

Ejemplos:



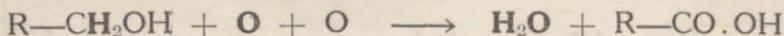
Las cetonas se designan también con los nombres de los 2 radicales unidos al —CO— seguidos de la palabra "cetona".



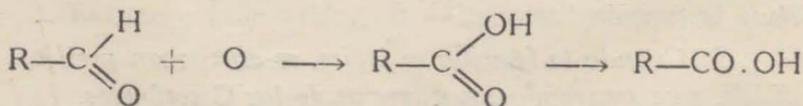
FUNCION "ACIDO"

GRUPO FUNCIONAL: **R—CO.OH**

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



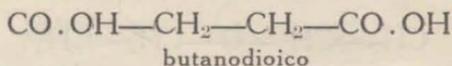
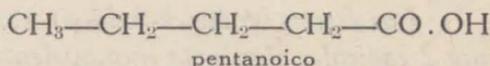
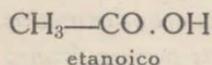
Pueden definirse también los ácidos diciendo que son productos de oxidación de los aldehidos:



El grupo funcional ácido: R—CO.OH recibe el nombre de *carboxilo*. Siendo una función primaria, la función ácido podrá repetirse en una molécula tantas veces como C primarios tenga. Según el número de *carboxilos*, un ácido será monoácido o monocarboxílico, biácido o dicarboxílico, etc.

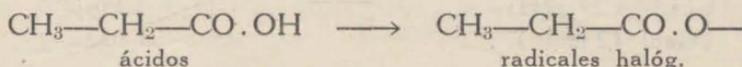
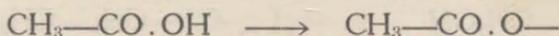
Nomenclatura. — La nomenclatura oficial designa los ácidos orgánicos cambiando la terminación **ol** de los alcoholes por la desinencia **oico**, suprimiendo la palabra “ácido”.

Ejemplos:

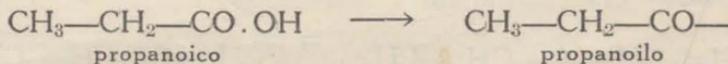
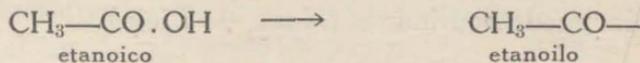


Radical halogénico y radical ácido.

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

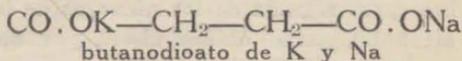
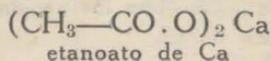
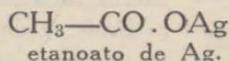
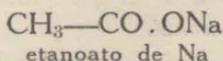
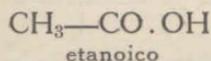


Llámase “radical ácido” o “acilo” a la molécula del ácido privada de su hidroxilo. Los radicales ácidos se nombran reemplazando la terminación **oico** por **oilo**.



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

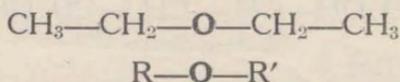
Ejemplos:



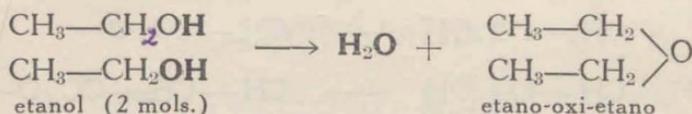
FUNCION "ETER"

GRUPO FUNCIONAL: $R-O-R'$

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

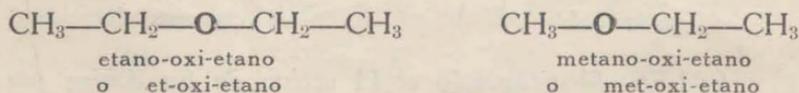


Resultan de la eliminación de 1 molécula de agua entre 2 moléculas de un alcohol:



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

Ejemplos:

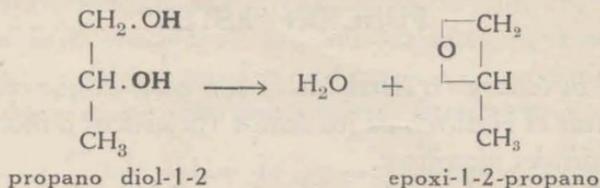


La nomenclatura antigua los denominaba *óxidos*: Óxido de etilo; óxido de metil-etilo, etc.

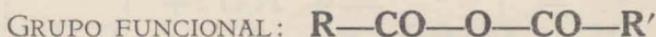
Eteres internos. — Son los que provienen de la deshidratación de 1 molécula de un polialcohol.

Se nombran anteponiendo al nombre del hidrocarburo la palabra *epoxi* seguida de los números de los C que llevaban la función alcohol y están unidos ahora por un átomo de O.

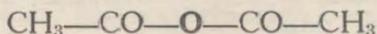
Ejemplo:



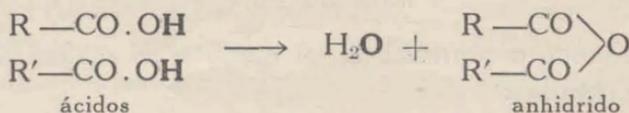
FUNCION "ANHIDRIDO"



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



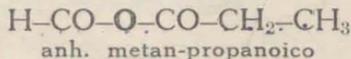
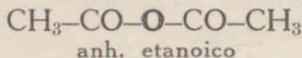
Resultan de la eliminación de 1 molécula de agua entre 2 moléculas de ácido.



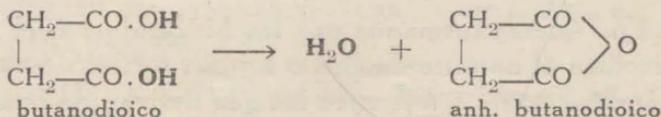
Nomenclatura. — Se designan anteponiendo la palabra anhidrido al nombre del ácido de origen.

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

Ejemplos:



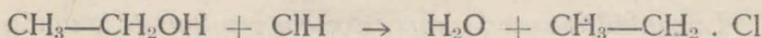
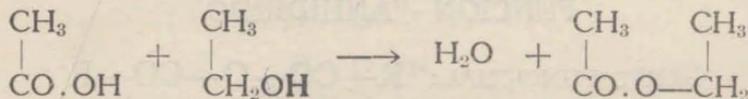
Anhidridos internos. — Son los que resultan de la deshidratación de 1 molécula de un poliácido, que tenga por lo menos 4 Carbonos.



FUNCION "ESTER"

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

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



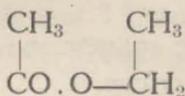
Nomenclatura. — Los ésteres se nombran cambiando la terminación del ácido:

ico en ato

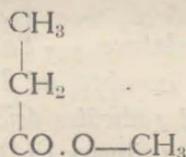
oso en ito

hídrico en uro

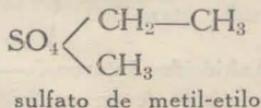
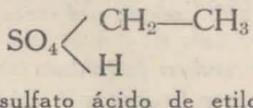
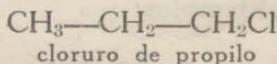
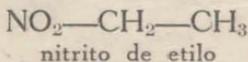
y enunciando a continuación el nombre del radical alcohólico. Ejemplos:



etanoato de etilo

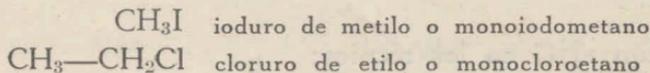


propanoato de metilo

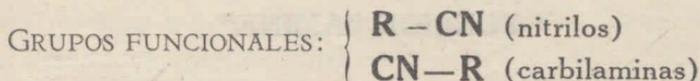


Los ésteres formados por los hidrácidos: ClH, BrH, IH, reciben el nombre de ésteres simples o ésteres haloideos, llamándose ésteres compuestos los que derivan de oxácidos.

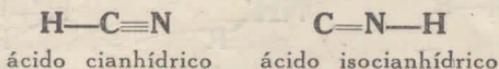
Los ésteres simples pueden considerarse también como derivados halogenados de los hidrocarburos (véase página 116). De ahí que pueden designarse o como derivados halogenados o como ésteres haloideos. Ejemplos:



FUNCIONES “NITRILO” Y “CARBILAMINA”



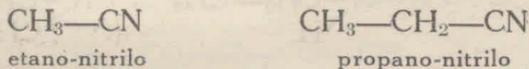
Los nitrilos y las carbilaminas, o isonitrilos, son funciones derivadas del ácido cianhídrico bajo sus 2 formas:



NITRILOS. — *Los nitrilos son compuestos que resultan de substituir el H del ácido cianhídrico (HCN) por un radical alquílico monovalente. (Ver libro de Feitile pag 296.)*

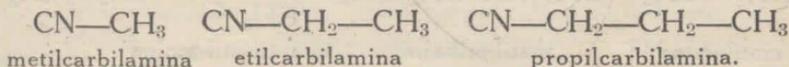
Nomenclatura. — *Parg designar los nitrilos se agrega la palabra nitrilo al nombre del hidrocarburo. (se leen como los c.)*

Ejemplos:



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

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



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

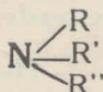
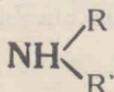
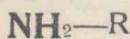
Recuérdese que el radical alquílico se une directamente:

con el C en los nitrilos;

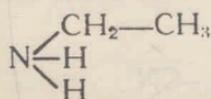
con el N en las carbilaminas.

FUNCION "AMINA"

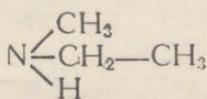
GRUPOS FUNCIONALES:



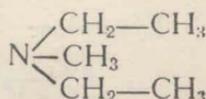
Las aminas son compuestos derivados del NH_3 cuyos átomos de H han sido substituídos por uno (aminas primarias), por dos (aminas secundarias), por tres (aminas terciarias) radicales alcohólicos monovalentes.



amina
primaria



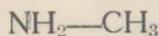
amina
secundaria



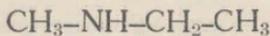
amina
terciaria

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

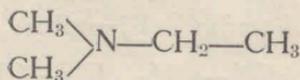
Ejemplos:



metilamina



metil-etil-amina



dimetil-etil-amina

trarse simultáneamente en una molécula; las sustancias resultantes son compuestos de “**funciones mixtas**”. Las principales son:

aldehído-alcoholes; ácido-alcoholes;
amino-ácidos; alcohol-cetonas.

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

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

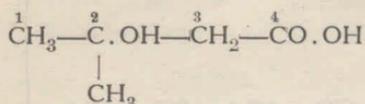
2º Cuando no hay soldadura, el C nº 1 es el más próximo a una triple o doble ligadura;

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

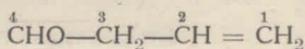
Las principales funciones por orden de importancia son:

ÁCIDO — ALDEHIDO — CETONA — ALCOHOL.

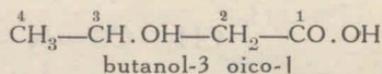
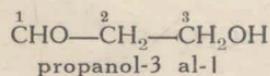
Ejemplos:



2-metil butanol-2 oico-4

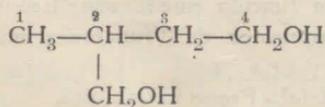


buteno-1 al-4

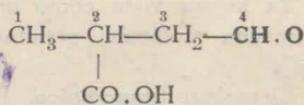


Cuando una función figura en una cadena lateral, se agrega su desinencia al nombre de la cadena lateral, precedido del número del C de soldadura.

Ejemplos:



2-metilol-butanol-4

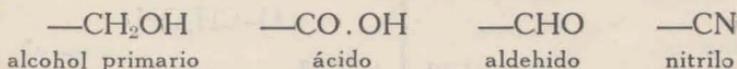


2-metiloico-butanal-4

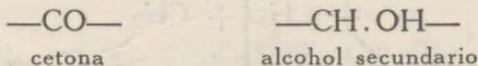
FUNCIONES “PRIMARIAS”, “SECUNDARIAS”, “TERCIARIAS”

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

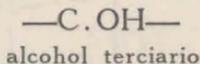
1º funciones cuyo grupo funcional contiene un C primario; son funciones primarias. Tales son las funciones:



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



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



SERIES

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

Serie homóloga. — Es toda serie de cuerpos que tienen la misma función.

En una serie homóloga, los términos:

- tienen propiedades químicas comunes;
- tienen propiedades físicas que varían de un modo gradual;
- difieren entre sí por un $\text{—CH}_2\text{—}$ o un múltiplo de $\text{—CH}_2\text{—}$.

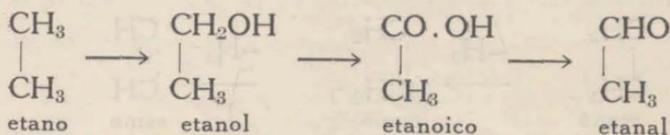
Los hidrocarburos saturados, los hidrocarburos etilénicos, los alcoholes, los ácidos, los aldehidos, etc., forman series homólogas. Tomemos, por ejemplo, los hidrocarburos saturados y los alcoholes.

HIDROCARB. SATURADOS	ALCOHOLES
CH ₄ metano	H-CH ₂ OH metanol
$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \text{Etano} \end{array}$	$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{etanol} \end{array}$
$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{propano} \end{array}$	$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{propanol} \end{array}$
$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \\ \text{butano} \end{array}$	$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{butanol} \end{array}$
$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2 \\ \text{pentano} \end{array}$	$\begin{array}{c} \swarrow + \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{pentanol} \end{array}$
.....

La analogía de propiedades químicas y la variación uniforme de las propiedades físicas¹ de los términos de una serie homóloga facilitan grandemente el estudio de la Química Orgánica. En efecto, basta que, en cada serie homóloga, se conozcan las propiedades de uno de los términos, que se elige como substancia-tipo; salvo contadas excepciones, estas propiedades se encuentran, con sólo diferencias de intensidad o de grado, en todos los miembros de la serie.

1. Que describiremos al tratar de cada función.

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



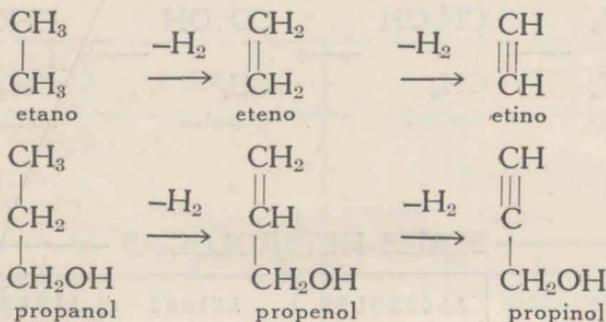
SERIES HETEROLOGAS

	HIDROCARBUROS	ALCOHOLES	ACIDOS	ALDEHIDOS
	CH ₄ metano	H—CH ₂ OH metanol	H—CO.OH metanoico	H—CHO metanal
	CH ₃ CH ₃ etano	CH ₃ CH ₂ OH etanol	CH ₃ CO.OH etanoico	CH ₃ CHO etanal
	CH ₃ CH ₂ CH ₃ propano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH propanol	CH ₃ CH ₂ CO.OH propanoico	CH ₃ CH ₂ CHO propanal
	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH butanol-1	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO.OH butanoico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO butanal

SERIES HOMOLOGAS

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

Ejemplos:



SERIES: ACICLICA, CICLICA, HETEROCICLICA

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

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

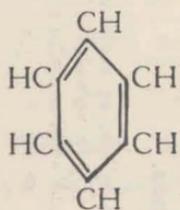
Todos los compuestos en cuya fórmula estructural figura a lo menos un núcleo, se llaman *compuestos cíclicos* y forman la *serie cíclica*.²

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

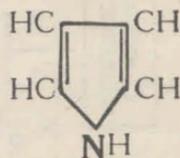
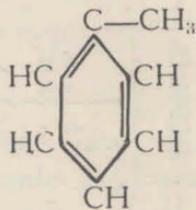
2. De *ciclos* = círculo.

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

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

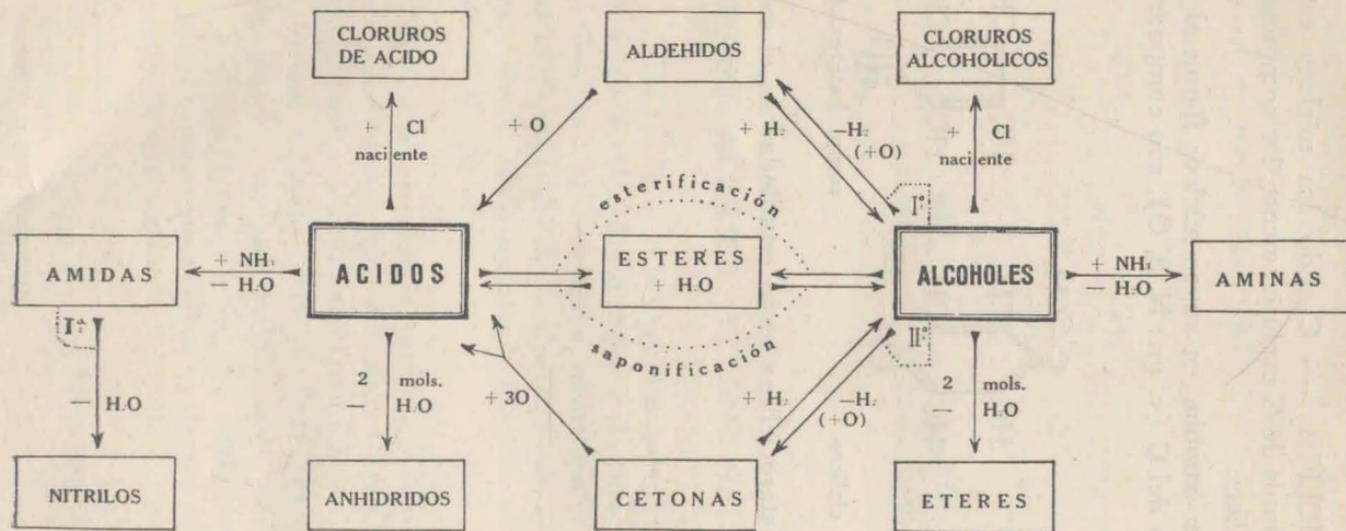


comp. cíclicos



comp. heterocíclico

Las series heterocíclicas serán estudiadas en el capítulo XXIX.



Cuadro general de las funciones.

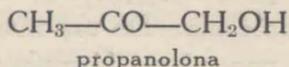
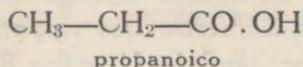
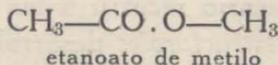
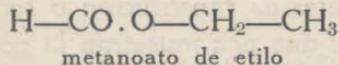
Recomendamos al alumno, al empezar el estudio de cada función, se refiera al presente cuadro para comprender el origen de la función estudiada y sus relaciones con las demás funciones. Ese estudio comparativo y sintético le será muy provechoso.

CAPÍTULO VI

ISOMERIA — TAUTOMERIA — POLIMERIA

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

Ejemplos:



Son 4 cuerpos dotados de propiedades distintas a pesar de tener la misma fórmula molecular: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Luego:

Isomería encierra:

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

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

Los que tienen solamente propiedades físicas diferentes son *isómeros físicos*,

Interpretación atomística de la isomería. — La isomería es una noción de origen experimental, comprobada por el análisis y el examen de las propiedades de los cuerpos. Pero nuestra curiosidad quiere saber: ¿Cuál puede ser la causa de la isomería? ¿Cómo se la debe interpretar?

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

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

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

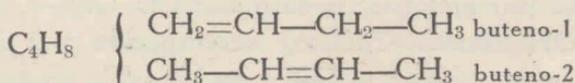
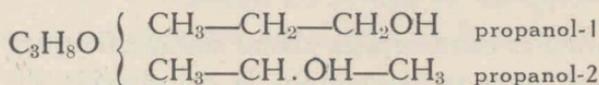
- 1) *isomería plana;*
- 2) *isomería espacial o estereoisomería,*

ISOMERIA PLANA

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

1) **Isomería de posición.** — Es la que se observa en puestos cíclicos (capít. XXIII), comprenderemos cuán grande es la importancia de la isomería de posición.

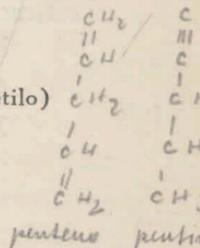
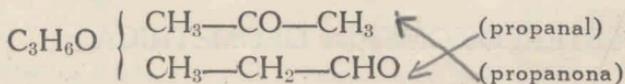
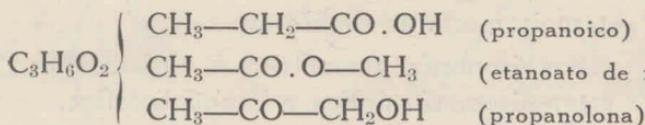
Ejemplos:



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

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

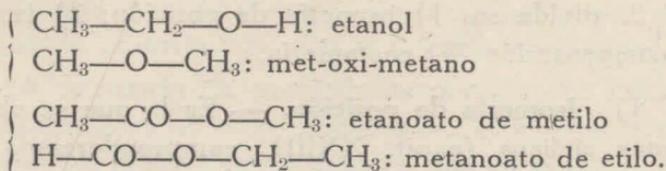
Ejemplos: *de función química diferentes: tales son*



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

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

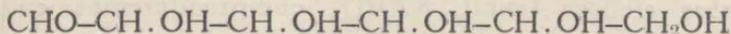
Ejemplos:



ESTEREOISOMERIA

Las fórmulas estructurales planas son insuficientes, en muchos casos, para representarnos la constitución de los isómeros. Así, por ejemplo, la fórmula: CO.OH—CH=CH—CO.OH (*buteno-2dioico*) **corresponde** a 2 isómeros: uno que se sublima a 230° y es insoluble en agua; otro que funde a los 130° y se disuelve en agua.

La fórmula:



corresponde a 16 isómeros, por lo menos.

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

La estereoisomería se divide en:

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

ESTEREOISOMERIA GEOMETRICA

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

Los isómeros geométricos tienen:

la misma cadena carbonada;

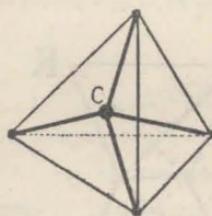
los mismos grupos injertados en los mismos átomos de C, pero diversamente colocados en el espacio.

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

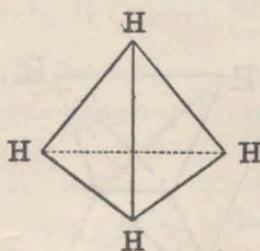
Teoría del tetraedro, que puede compendiarse en los siguientes principios:

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

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



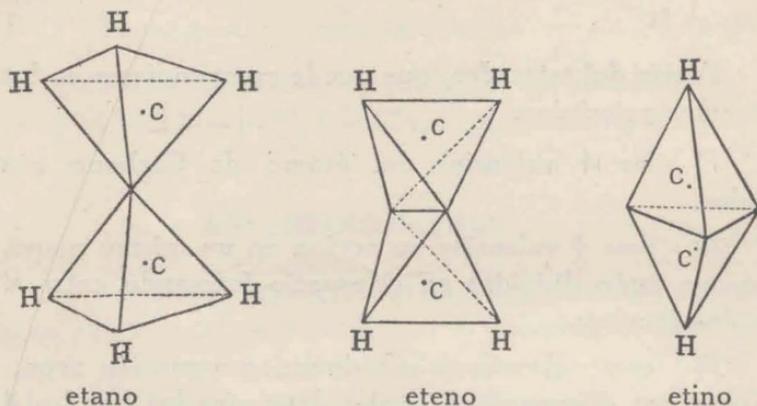
átomo de C



metano

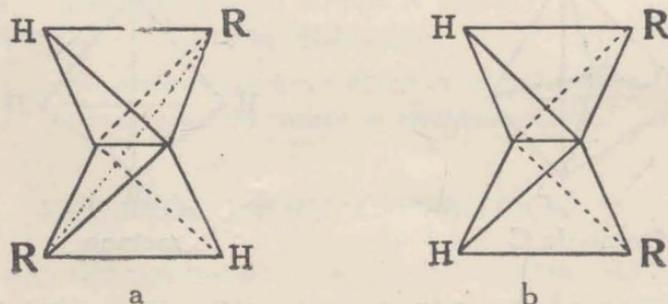
por un vértice son 2 Carbonos unidos por una ligadura simple y representan el etano. Dos tetraedros que tienen una arista común (o sea 2 vértices) son 2 átomos de C

unidos por un enlace doble y representan el etileno. El acetileno tendrá como fórmula estérica dos tetraedros unidos por una cara, o sea 3 vértices.



Isómetros geométricos. — Los compuestos cuyos átomos de C se enlazan por una ligadura simple (tetraedros unidos por 1 vértice) o por una triple ligadura (tetraedros unidos por una cara) no presentan casos de isomería geométrica. En cambio los encontramos en los hidrocarburos etilénicos y sus derivados.

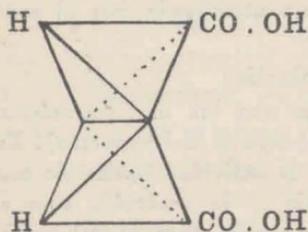
Consideremos la fórmula estérica del eteno. Si sustituímos, en cada tetraedro, un H por un residuo monovalente R, tendremos 2 esquemas insuperponibles y por lo tanto diferentes:



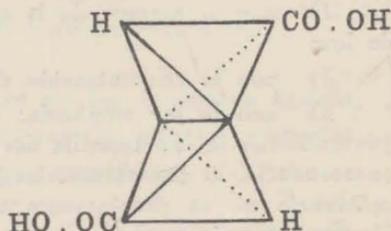
Los compuestos del tipo (a), que tienen los residuos R diagonalmente opuestos, reciben el nombre de "derivados *trans*"; los

del tipo (b), en los cuales los residuos están del mismo lado del espacio, se llaman "derivados *cis*".

Ejemplo: Sea el *buteno-2* *dioico*: CO.OH—CH=CH—CO.OH

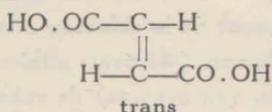
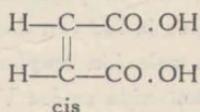


buteno-2 *dioico* "*cis*"
o ácido maleico



buteno-2 *dioico* "*trans*"
o ácido fumárico

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



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

ESTEREOISOMERIA OPTICA O ENANTIOMORFICA

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

Los isómeros ópticos tienen las mismas propiedades físicas y químicas y sólo se diferencian por su actividad óptica.

Actividad óptica o poder rotatorio. — Es la propiedad que tienen ciertas sustancias (al estado cristalizado unas, otras al estado líquido o disueltas), de hacer girar el plano de polarización cuando son atravesadas por la luz polarizada.

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

1) con el espesor de la substancia atravesada por el rayo de luz;

2) con la concentración de la solución;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Si, por ejemplo, un cuerpo tiene un poder rotatorio específico $[\alpha]_D = + 52^{\circ}5$, habrá otro de poder rotatorio $[\alpha]_D = - 52^{\circ}5$. Dichos isómeros dotados de poder rotatorio igual pero de signo contrario se denominan *enantiomorfos* (del griego *enantios* = contrario; *morfos* = forma), o *antípodas*, o *inversos ópticos*. El sentido de su

actividad óptica se indica con las letras: *d* = dextrógiro; *l* = levógiro. Ejemplos:

d-glucosa	l-glucosa
ácido d-tartárico	ácido l-tartárico.

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

Se dividen en:

- 1) *racémicos inactivos por compensación, desdoblables;*
- 2) *racémicos inactivos por naturaleza, no desdoblables.*

1) RACÉMICOS INACTIVOS POR COMPENSACIÓN. — Son mezclas equimoleculares de 2 enantiomorfos: *d* + *l*; los poderes rotatorios iguales y contrarios se anulan:

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

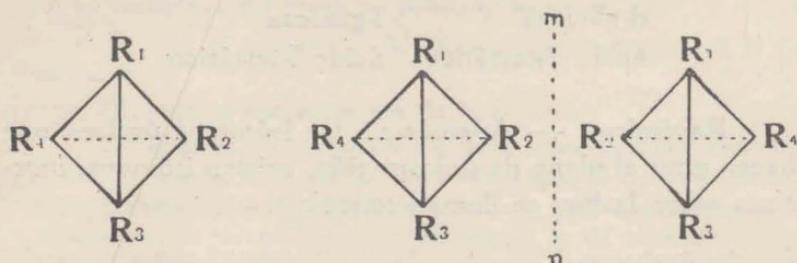
Llámanse "racémicos desdoblables" porque los inversos ópticos que los forman pueden ser separados, aislados por diversos métodos.

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

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

Un Carbono asimétrico es un átomo de C cuyas 4 valencias se hallan saturadas por 4 átomos o 4 radicales monovalentes distintos. Un tal Carbono es disimétrico, ya

que no tiene ningún plano de simetría que lo divida en 2 partes iguales. De esa disimetría fluye la disimetría de la molécula y el poder rotatorio.



Sólo dos esquemas distintos e insuperponibles pueden representar en el espacio un C asimétrico; por superposición podemos hacer coincidir R_1 con R_1 , R_3 con R_3 ; pero R_2 coincidirá con R_4 y R_4 con R_2 .

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

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

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

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

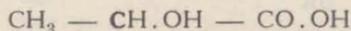
1) del número de C asimétricos.

Con		isómeros activos posibles.
1	C asimétrico hay	$2 = 2^1$
2	C asimétricos hay	$4 = 2^2$
3	C asimétricos hay	$8 = 2^3$
4	C asimétricos hay	$16 = 2^4$
n	C asimétricos hay	2^n

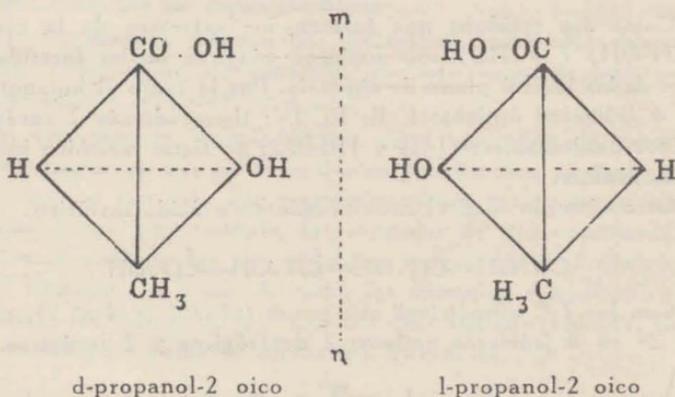
2) de la existencia de un plano de simetría, en algunos de los esquemas posibles.¹ Cuando ninguna de las fórmulas de los isómeros tiene plano de simetría, el número de isómeros activos es igual al indicado en 1). Si alguna de ellas presenta un plano de simetría, el número de isómeros activos disminuye y se forma, en cambio, un racémico inactivo por naturaleza.

Isómeros con 1 Carbono asimétrico. — Bastará un ejemplo.

Sea el *propanol-2 oico* o ácido láctico:



Tiene un C asimétrico: el n^o 2, puesto que sus valencias están saturadas por 4 residuos diferentes: (H), (—CH₃), (—OH), (—CO.OH). Luego debe existir bajo 2 formas ópticamente activas o enantiomórficas: *d-propanol-2 oico* y *l-propanol-2 oico*; las fórmulas estéricas son las siguientes:



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

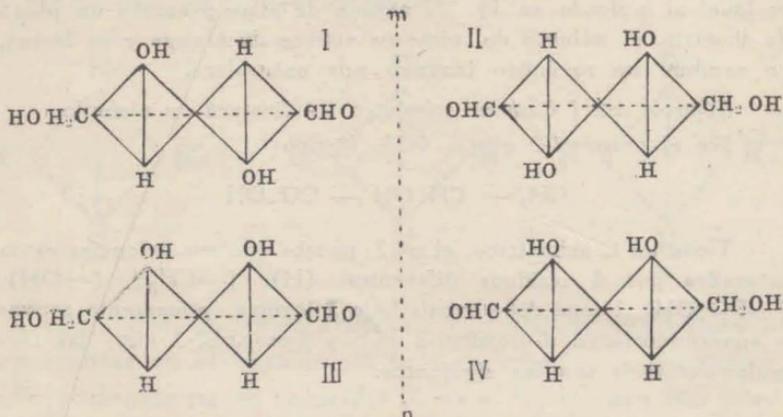
Isómeros con 2 Carbonos asimétricos.

Ejemplo: *Butanotriolal*: ⁴CH₂OH—³CH.OH—²CH.OH—¹CHO.

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

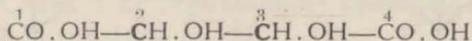
1. Evidentemente sólo puede haber plano de simetría en los compuestos que tienen 2 o más Carbonos asimétricos.

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

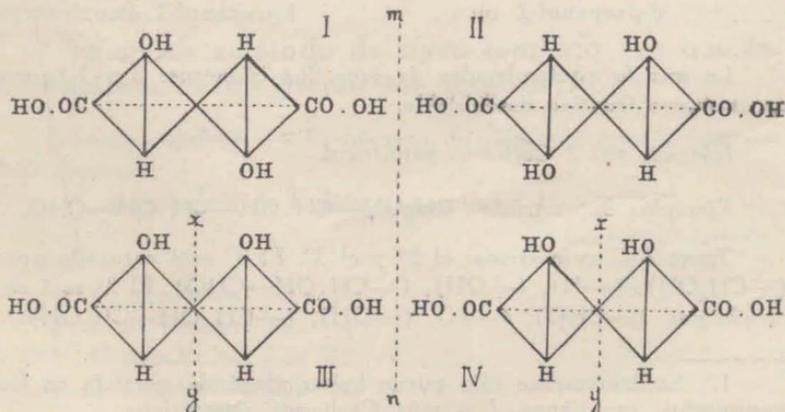


Como los residuos que forman los extremos de la cadena: ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ($-\text{CHO}$) son distintos, ninguna de las fórmulas estéricas dadas tendrá plano de simetría. Por lo tanto el butanotriolal tiene 4 isómeros ópticos: I, II, III, IV; tiene además 2 racémicos inactivos desdoblables: (I-II) y (III-IV); no tiene racémico inactivo por naturaleza.

Otro ejemplo: Sea el *butanodioldioico* o ácido tartárico:



Con los 2 C asimétricos que posee (el n  2 y el n  3), podría tener $2^2 = 4$ isómeros activos: 2 dextrógiros y 2 levógiros.



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

Luego el butanodioldioico tiene: 2 enantiomorfos: el ácido d-tartárico; el ácido l-tartárico (esquemas I y II); 1 racémico desdoblable, mezcla equimolecular de I y II; 1 racémico inactivo por naturaleza (esquema III o IV).

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

a) 2^n isómeros ópticamente activos, o sea 2^{n-1} pares de enantiomorfos, si la molécula no tiene plano de simetría;

b) 2^{n-1} racémicos desdoblables inactivos, vale decir 1 racémico por cada par de enantiomorfos;

c) 1 racémico inactivo por naturaleza, no desdoblable, si la molécula tiene plano de simetría; en este caso, el número de isómeros activos será inferior a 2^n .

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

TAUTOMERIA

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

se comportan como si tuvieran 2 fórmulas de estructura diferentes;

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

Ejemplos: Sea el ácido cianhídrico: HCN.

Con el HOK y el NO_3Ag da respectivamente cianuro de K y cianuro de Ag, de análoga constitución. Pero al hacer reaccionar el ioduro de metilo: CH_3I con esos dos cianuros, se obtienen 2 compuestos de propiedades muy distintas: etanonitrilo: $\text{CH}_3\text{—CN}$ y metilcarbílamina: CN—CH_3 . Lo que nos induce a atribuir al ácido cianhídrico y a sus derivados 2 fórmulas distintas:



Sea el ácido ciánico: NCOH .

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

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



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

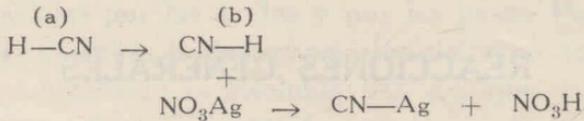
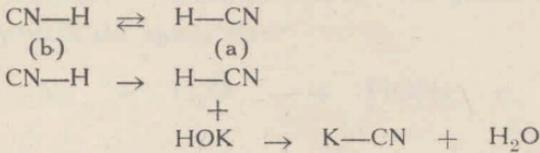
Haciendo actuar sobre la mezcla de las 2 formas tautómeras un reactivo que ataca la forma A sólo, al combinarse éste con la forma A, se rompe el equilibrio; en consecuencia la forma B se transforma en la A. Recíprocamente, un reactivo que destruye la forma B transforma la A en la B. En otros términos,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

1. El ácido fulmínico: $\text{C}\equiv\text{N—OH}$, cuya sal más conocida es el fulminato de mercurio $(\text{CNO})_2\text{Hg}$, es un isómero de los ácidos ciánico e isociánico; éste se llama también “carbimida”.

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

Ejemplo:

El ácido cianhídrico tratado con HOK y con NO_3Ag



El K—CN , con CH_3I , da etano-nitrilo: $\text{CH}_3\text{—CN}$.

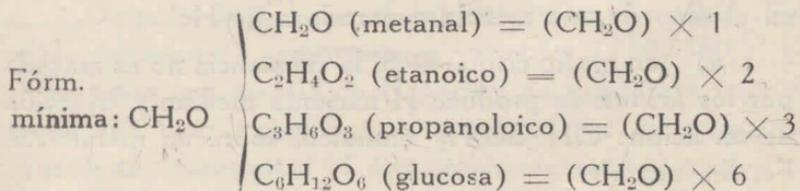
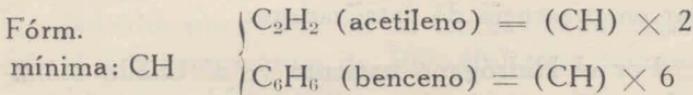
El CN—Ag , con el mismo CH_3I , da metil-carbilamina: CN—CH_3 .

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

POLIMERIA

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

Ejemplos:



CAPÍTULO VII

REACCIONES GENERALES

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

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

HIDROGENACION

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

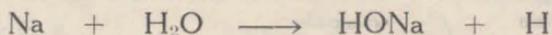
Puede hacerse: a) por el H naciente; b) por el H molecular en presencia de catalizadores.

1) **Por el Hidrógeno naciente** (o al estado atómico). — La substancia que se quiere hidrogenar se coloca en el seno de una mezcla generadora de H:

a) *en medio ácido*. — Si la substancia no es atacada por los ácidos, se produce H naciente mediante la acción de un ácido: ClH , SO_4H_2 , etanoico, sobre un metal: Zn, Fe, Sn, etc.

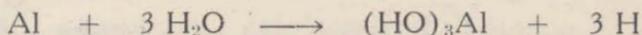
Los ácidos inestables (SH_2 , IH) proporcionan fácilmente H al descomponerse.

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



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

La amalgama de Al descompone enérgicamente el agua:



El polvo de Zn o de Mg en presencia de CINH_4 y el polvo de (Zn-Cu), que se prepara echando polvo de Zn en una solución muy diluída de SO_4Cu , descomponen también el agua proporcionando H naciente.

II) Por el Hidrógeno molecular con catalizadores.

— El método de hidrogenación catalítica, descubierto por los químicos Sabatier y Senderens (1897), se ha revelado uno de los más fecundos de la Química Orgánica. Los catalizadores empleados son metales finamente divididos y obtenidos por reducción de sus óxidos en una corriente de H a la temperatura de 300° - 400° ; los más usados son el Ni, el Co, el Fe, el Cu.

Después de colocar el catalizador en un tubo (fig. 15), calentado a temperaturas variables (150° - 300°), se hace pasar una mezcla de H puro y de sustancia vaporizada. El nuevo producto se condensa en un recipiente adecuado, mientras el H no combinado se desprende.

Las reacciones de hidrogenación son más rápidas y más completas con el método Ipatiew que utiliza el H

bajo fuertes presiones (100-150 atms.) y óxidos metálicos como catalizadores; éstos no obran sino después de ser reducidos por el H.

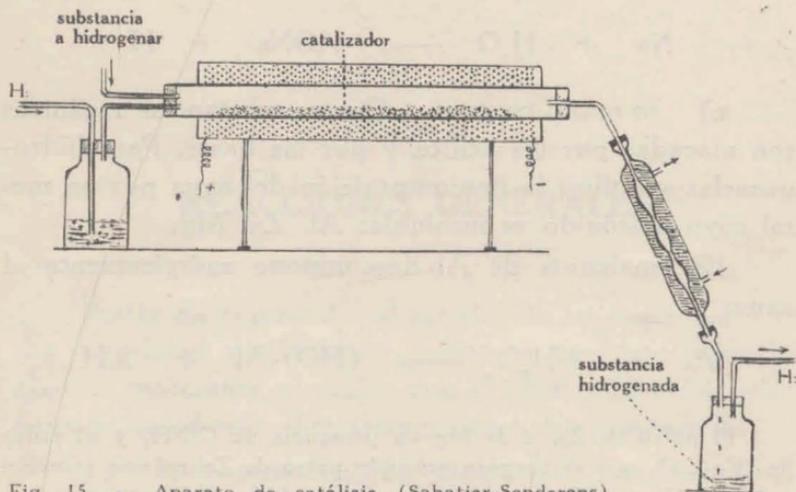


Fig. 15. — Aparato de catálisis (Sabatier-Senderens).

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

OXIDACION

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

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

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

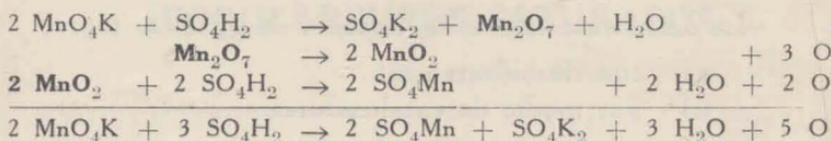
por su inestabilidad: O_3 , H_2O_2 , NO_3H , ClO_3K , agua de bromo;

por acción del agua: Na_2O_2 ;

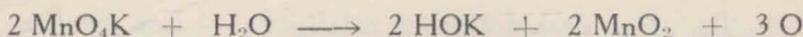
por acción de los ácidos o de las bases: MnO_4K , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

Entre los de uso corriente en los laboratorios cabe citar el permanganato de K: MnO_4K y el bicromato potásico: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

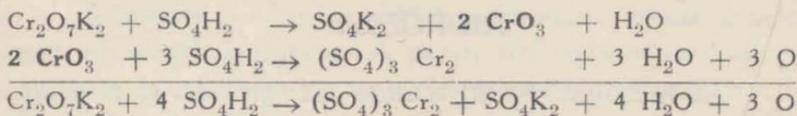
El MnO_4K proporciona: en medio ácido, 5 átomos de O por cada 2 moléculas de permanganato:



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



La mezcla crómica: ($\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$), muy empleada, produce 3 átomos de O naciente por molécula de bicromato:



La oxidación será débil o fuerte según la concentración de las soluciones de MnO_4K y de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y según la temperatura a la cual se opere.

II) **Por oxidación catalítica**, o sea por el O molecular en presencia de catalizadores. — Son catalizadores de oxidación: el Pt, la Ag muy divididos, el CuO a la temperatura el rojo sombra, el óxido de vanadio, las sales manganosas, etc. El dispositivo experimental es análogo al de la hidrogenación (fig. 15).

DESHIDRATACION

Muchos compuestos orgánicos: éteres, anhídridos, aminas, amidas, etc., se obtienen por eliminación de agua entre 2 cuerpos. Por otra parte, ciertas reacciones, v. g.: la formación de ésteres por acción de ácidos sobre alcoholes, producen agua, la cual debe ser eliminada porque su presencia entorpece, limita dichas reacciones.

La deshidratación, o eliminación de agua, se logra:

- a) con deshidratantes;
- b) por medio de catalizadores.

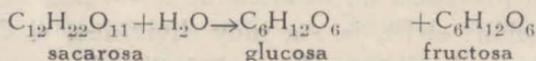
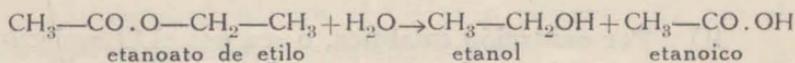
I) **Por sustancias deshidratantes.** — Las principales son: el Cloruro de Zn anhidro, el anhídrido fosfórico (P_2O_5), el SO_4H_2 concentrado, el anhídrido acético.

II) **Por deshidratación catalítica.** — Los catalizadores de uso más corriente son: la alúmina, la arcilla calcinada, el SO_4Ca anhidro, la sílice amorfa, la torina (óxido de torio: ThO_2), el óxido de titanio, el óxido azul de wolframio, etc.

HIDROLISIS

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

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

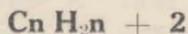


La hidrólisis se consigue con agua sobrecalentada o con agua débilmente acidulada con ácidos minerales.

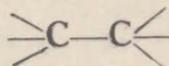
CAPÍTULO VIII

HIDROCARBUROS SATURADOS

FÓRMULA GENERAL:



GRUPO FUNCIONAL:



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

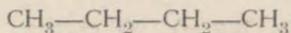
Nomenclatura: de los normales y de los arborescentes (v. pág. 47).

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

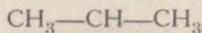
C:	4	5	6	8	10	12	13
Isómeros:	2	3	5	18	72	355	802

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

Iso: cuando el hidrocarburo tenía 1 Carbono terciario:

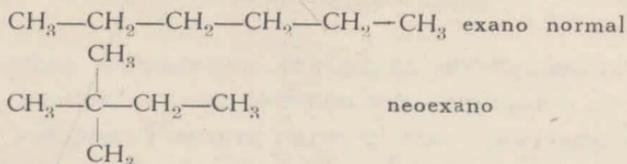


butano normal



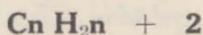
$$\begin{array}{c} | \\ CH_3 \end{array} \text{ isobutano}$$

Neo: cuando el hidrocarburo tenía 1 Carbono cuaternario



La nomenclatura oficial designa los hidrocarburos saturados normales o arborescentes, según las reglas dadas en las pp. 47-48.

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



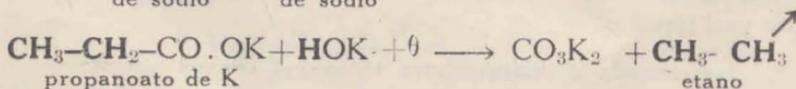
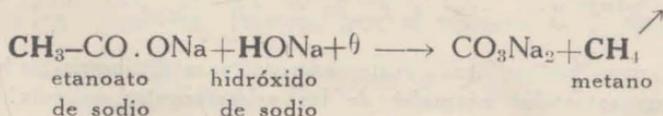
PREPARACION DE HIDROCARBUROS SATURADOS

(Métodos generales)

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

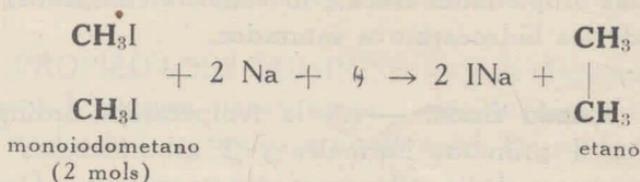
I. Por desdoblamiento.

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

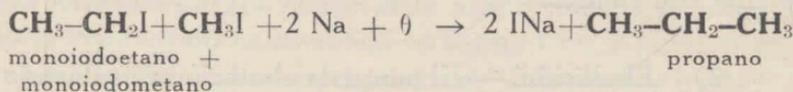


II. **Por condensación.** (Método Würtz). Al calentar, en un tubo cerrado con Na o con K, dos moléculas de un derivado monohalo-

genado (preferentemente el monoiodado), el halógeno se combina con el Na y los 2 radicales alquílicos quedan soldados, condensados en una molécula de hidrocarburo:



De la misma manera tendremos:

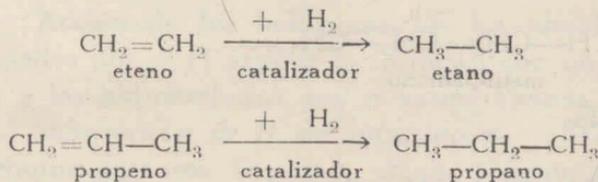


Dos moléculas de monoiodoetano darían 1 mol. de butano. En otros términos, se tratan con metales alcalinos (o por el Zn) los derivados monoiodados tales que la suma de sus átomos de C sea igual al número de átomos de C del hidrocarburo deseado. Por ese método se han podido preparar todos los hidrocarburos normales hasta el tetraexacontano: $\text{C}_{64}\text{H}_{130}$.

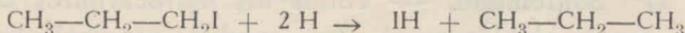
III. Por hidrogenación.

a) *Hidrogenación catalítica*; (método Sabatier-Senderens).

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



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



PROPIEDADES FISICAS. — Dijimos ya (pág. 65) que en toda serie homóloga se observa una variación gradual de las propiedades físicas; lo vamos a comprobar en la serie de los hidrocarburos saturados.

1) **Estado físico.** — A la temperatura ordinaria (15°), los 4 primeros normales y 2 arborescentes (el metil-propano y el dimetil-propano) son gaseosos. Desde el pentano hasta el pentadecano: $C_{15}H_{32}$ son líquidos. Los demás son sólidos.

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

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

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

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ hierva a 69°
 exano normal

$CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_3$,, 62°
 |
 metil-pentano
 CH_3

$CH_3-CH-CH-CH_3$,, 58°
 | |
 dimetilbutano
 CH_3 CH_3

3) **Solubilidad.** — Todos los hidrocarburos saturados son insolubles en el agua, solubles en el alcohol y sobre todo en el éter, en el benceno; la solubilidad dis-

minuye con el aumento del peso molecular. Los isómeros cuya estructura es más simétrica tienen el punto de fusión más elevado y son los menos solubles.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Los términos de toda serie homóloga tienen propiedades químicas comunes. Las de los hidrocarburos saturados son las siguientes:

1) **Combustibilidad.** — Los hidrocarburos saturados son cuerpos inflamables y arden con una llama tanto más luminosa cuanto mayor es la proporción de C. Cuando la combustión es completa se forma CO_2 y H_2O ; si es incompleta, se obtiene un depósito de C (negro de humo).

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

Los oxidantes: MnO_4K , mezcla crómica, no tienen acción alguna sobre ellos, en frío.

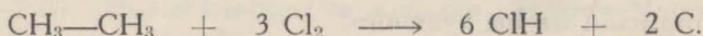
El Oxígeno libre, a temperaturas superiores a los 150° y el Ozono los transforman en ácidos.

El ácido nítrico concentrado y fumante los ataca aunque muy difícilmente.

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

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

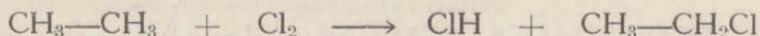
a) *Substracción de H sin substitución.* — Con los hidrocarburos gaseosos (metano, etano, propano) y en presencia de una llama, la reacción del halógeno sobre el hidrocarburo es muy viva; la mezcla: hidrocarburo + halógeno se inflama, dando un depósito de negro de humo:



b) *Substracción de H con substitución.* — Bajo la acción de la luz difusa, de los rayos ultravioletas, del calor,

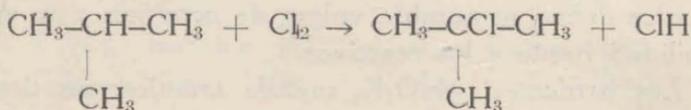
Parmanoy

la reacción de los halógenos sobre los hidrocarburos es más suave; hay primero substracción de H y luego substitución de éste por otros tantos átomos de halógeno.



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

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



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

METANO

CH₄

Peso mol.: 16,032

Ebullición: —164⁰

Sinonimia: Formeno, gas de los pantanos.

Estado natural. — El metano se encuentra: en el cieno de los pantanos, como producto de descomposición de los vegetales;

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

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

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

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

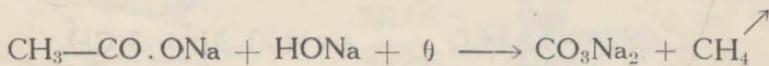
PREPARACION. — Se obtiene el metano:

I) **Descomponiendo el etanoato de Na.** — Se calienta al rojo oscuro una mezcla de etanoato sódico (1



Fig. 16. — Preparación del metano.

parte) con cal sodada (3 partes); el metano se recoge sobre el agua (fig. 16).



La cal sodada es una mezcla de $(\text{HO})_2\text{Ca}$ con HONa ; éste interviene sólo en la reacción; el $(\text{HO})_2\text{Ca}$ tiene por objeto impedir la fusión del HONa que atacaría el vidrio.

II) **Por el Carburo de aluminio** (Método Moissan). — El agua caliente descompone el Carburo de Al, (que se prepara combinando el Al y el C en polvo en el arco eléctrico).

En un balón provisto de un tubo de seguridad recto (fig. 17) se coloca C_3Al_4 pulverizado; se vierte un poco de agua por el tubo de seguridad y se calienta suavemente

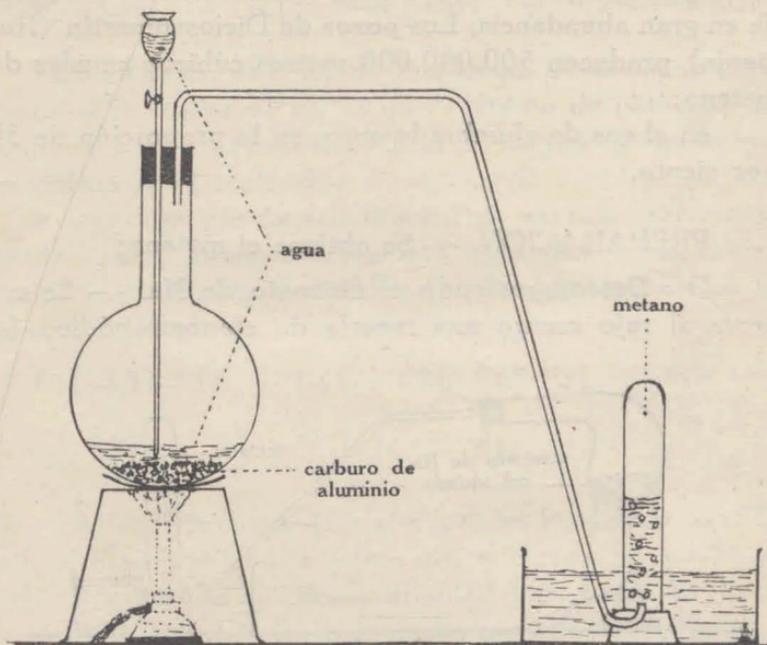
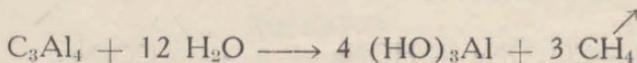


Fig. 17. — Preparación por el carburo de Al.

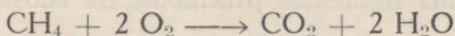
hasta que principie el desprendimiento; se aparta entonces la llama porque la reacción sigue sola, muy viva a veces.



PROPIEDADES. — El metano es un gas incoloro, inodoro, muy poco soluble en agua, soluble en alcohol, benceno, éter. Arde en el aire con llama amarillenta, poco luminosa pero caliente. Ofrece gran resistencia a los agentes químicos: oxidantes, NO_3H , SO_4H_2 (véase pág. 95).

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

plosivo es máximo con la proporción de 1 vol. de CH_4 por 2 vols. de Oxígeno o 10 vols. de aire.



La mezcla de CH_4 y de aire, muy frecuente en algunas minas de carbón, recibe el nombre de *grisú*; para precaverse contra las catastróficas explosiones se emplean:

lámparas de Davy (fig. 18), en las cuales la combustión de la mezcla se verifica dentro de un cilindro de tela metálica, sin propagarse al exterior;

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

una ventilación continua y violenta de las galerías;

aparatos indicadores de la presencia y proporciones del grisú.

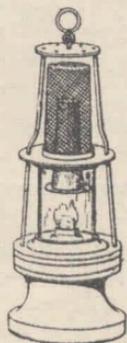


Fig. 18.

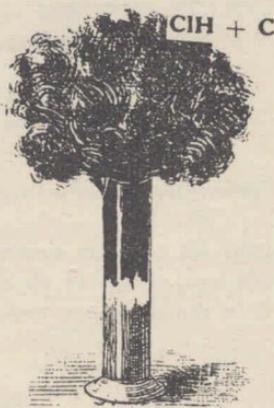
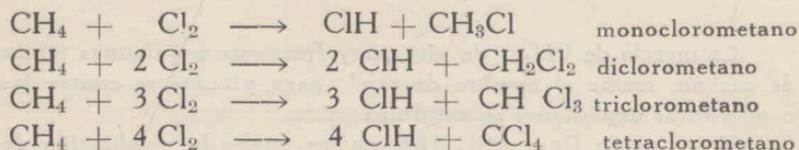


Fig. 19.

Con los halógenos. — El cloro descompone el CH_4 :

a) *por combustión.* — Se llena una probeta con $1/3$ de CH_4 y $2/3$ de Cloro; después de mezclar bien ambos gases, se acerca una llama; la mezcla se inflama y arde, produciendo ClH y una abundante nube de negro de humo (fig 19).

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

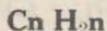


El primero se conoce también con el nombre de *cloruro de metilo*; el tercero es el *cloroformo*; el cuarto, cada vez más empleado por sus propiedades disolventes y su ininflamabilidad es el *tetracloruro de carbono*.

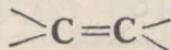
CAPÍTULO IX

HIDROCARBUROS ETILENICOS

FÓRMULA GENERAL:



GRUPO FUNCIONAL:



Sinonimia: Alquenos, hidrocarburos eténicos, olefinas.

Nomenclatura: Véase pág. 50.

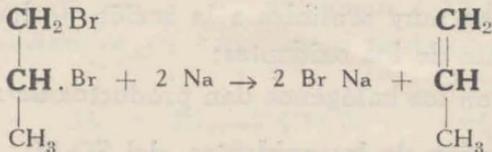
PREPARACION DE LOS HIDROCARBUROS ETILENICOS (Métodos generales)

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

M

1. Por deshalogenación de hidrocarburos saturados halogenados:

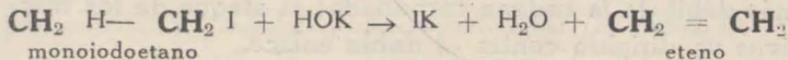
a) *de los dihalogenados en Carbonos vecinos.* Se tratan éstos por el Na o por el Zn; los 2 átomos de halógeno son eliminados, quedando así 2 valencias disponibles que van a formar el 2º enlace entre los 2 átomos de C:



1-2-dibromopropano

propeno

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



monoiodoetano

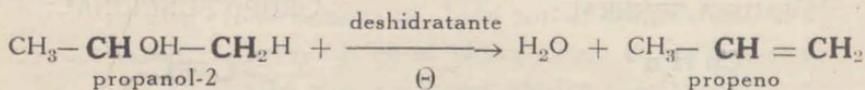
eteno

II. **Por deshidratación de alcoholes**, obteniéndose los mejores resultados con los alcoholes terciarios y secundarios, cuya deshidratación es más fácil. La deshidratación se hace:

a) *con sustancias deshidratantes* (véase p. 90). El factor "temperatura" tiene gran importancia, como lo veremos al preparar el etileno.

b) *con catalizadores* (véase p. 90).

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



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

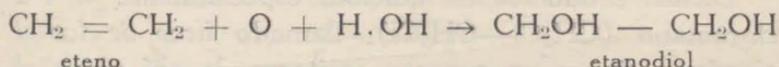
Los hidrocarburos etilénicos son *combustibles* como los saturados, pero arden con llama más luminosa.

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

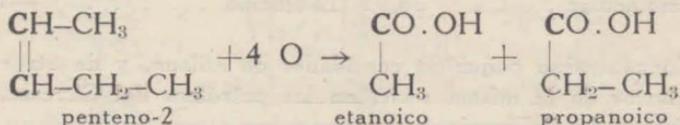
- 1) son muy sensibles a la acción de los reactivos, especialmente de los oxidantes;
- 2) con los halógenos dan productos de adición.

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

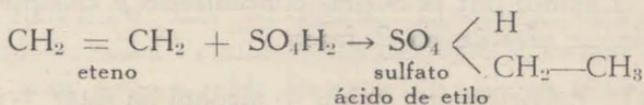
a) *Oxidación débil*: Una solución ácida muy diluída (al 1 %) de MnO_4K o de $Cr_2O_7K_2$ es decolorada por los hidrocarburos etilénicos que se transforman en dialcoholes; la ligadura doble pasa a simple; hay oxidación e hidratación simultáneas:



b) *Oxidación fuerte*: Con una solución de MnO_4K más concentrada (5 %) y caliente ($t^\circ > 20^\circ$) la cadena se rompe en la doble ligadura y se forman 2 ácidos que tiene la función "ácido" en los Carbonos unidos antes por el doble enlace:

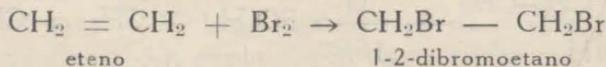


c) El SO_4H_2 concentrado se combina en frío con las olefinas, formando sulfatos ácidos alcohólicos:



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

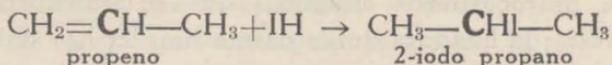
a) *Con los halógenos*: adicionan 2 átomos de Cl, Br, transformándose en compuestos saturados dihalogenados:



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

b) *Con los hidrácidos halogenados*: ClH , BrH , IH , hay adición de hidrógeno y de halógeno; el halógeno se

fija, generalmente, sobre el C menos hidrogenado. (Regla de Markownikow).



Dichos productos de adición, especialmente el 1-2 dicloroetano ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$), llamado *licor de los 4 Holandeses*, tienen un aspecto aceitoso; de ahí viene el nombre de *Olefinas* dado a los hidrocarburos etilénicos.

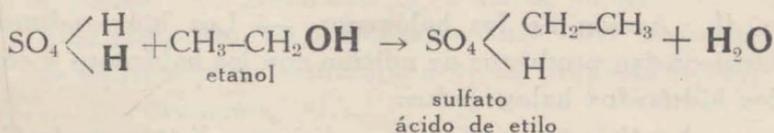
E T I L E N O $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Peso molecular 28,03 Ebullición —103°

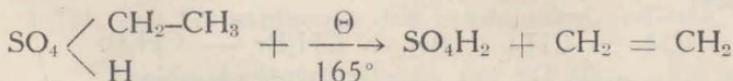
Encuéntranse pequeñas cantidades de etileno, y de otros hidrocarburos de la misma serie, en los petróleos del Cáucaso, de Birmania y de California.

PREPARACION. — El etileno se obtiene deshidratando el etanol por el SO_4H_2 concentrado y caliente. La reacción se efectúa en 2 fases:

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



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



Una mezcla de etanol (1 parte) y de ácido sulfúrico concentrado (4 partes), con un poco de arena, ¹ se ca-

1. Para evitar los sobresaltos y la formación de espuma,

lenta en un balón hasta alcanzar la temperatura de 160°-165°. ¹ El gas que se desprende se lava en un frasco con HOK (que fija el CO₂ y el SO₂), ² luego en otro frasco con SO₄H₂ concentrado que retiene el éter que se forma a temperaturas inferiores a 150° (fig. 20).

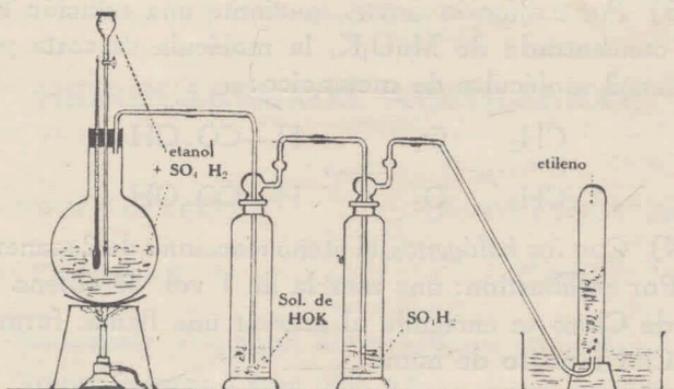
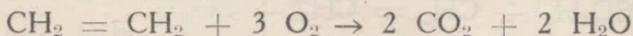


Fig. 20. — Obtención del etileno.

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

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

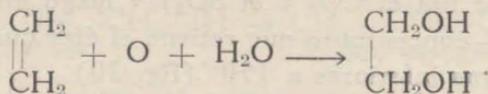


Una mezcla de 1 vol. de eteno y de 3 vols. de Oxígeno se inflama con explosión al contacto de una llama.

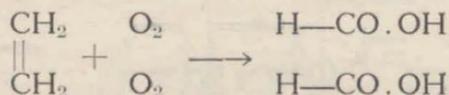
1. Calentando hasta los 140°-150° solamente se obtendría éter sulfúrico (cap. XX).

2. El eteno formado, reaccionando con SO₄H₂, da: H₂O, C, SO₂; el C reduce al SO₄H₂ con producción de H₂O, CO₂ y SO₂.

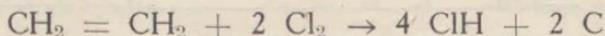
2) *Por oxidación débil*, con una solución muy diluída de MnO_4K , se transforma en etanodiol.



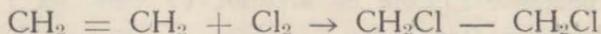
3) *Por oxidación fuerte*, mediante una solución bastante concentrada de MnO_4K , la molécula se corta y se obtienen 2 moléculas de metanoico:



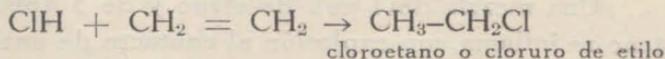
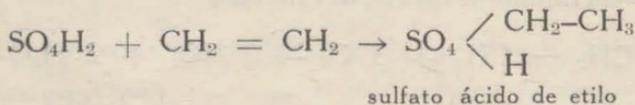
4) *Con los halógenos*, el eteno reacciona de 2 maneras:
 Por combustión: una mezcla de 1 vol. de etileno y 2 vols. de Cloro se enciende al acercar una llama, formándose ClH y negro de humo:



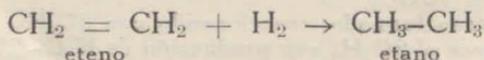
Por adición: La acción de la luz sobre la mezcla: 1 vol. de C_2H_4 + 1 vol. de cloro, produce el 1-2-dicloroetano, de aspecto oleaginoso, llamado "licor de los 4 Holandeses (Dieman, Troostwyk, Bondt, Lauwerenburg, descubridores de dicho cuerpo, 1795):



5) *Los ácidos*: ClH , SO_4H_2 concentrado, se combinan directamente con el etileno por adición:



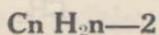
6) *Por hidrogenación* (con H naciente o por catálisis), adiciona 2 átomos de H , saturándose:



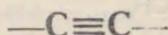
CAPÍTULO X

HIDROCARBUROS ACETILENICOS

FÓRMULA GENERAL:



GRUPO FUNCIONAL:

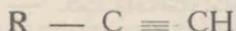


Sinonimia: Alquinos, hidrocarburos etínicos.

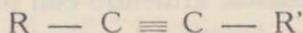
Nomenclatura: Véase pág. 51.

Acetilénicos verdaderos y bisustituidos: Tomemos el acetileno o etino: $CH \equiv CH$.

Si sustituimos un *H*, por un radical hidrocarbonado, tendremos un hidrocarburo acetilénico monosustituido, o acetilénico verdadero:



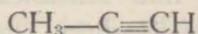
Si sustituimos los dos *H*, el hidrocarburo resultante será un acetilénico bisustituido:



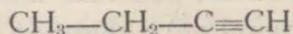
Ejemplos: Acetilénicos verdaderos:



etino

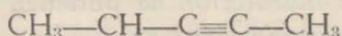


propino

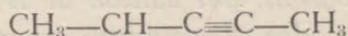


butino-1

Acetilénicos bisustituidos:



butino-2



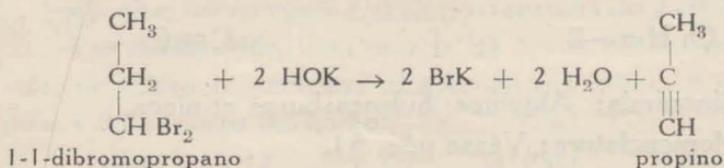
2-metil pentino-3

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

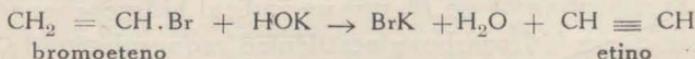
PREPARACION DE HIDROCARBUROS ETINICOS
(Métodos generales)

Los hidrocarburos acetilénicos se obtienen por deshalogenación:

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



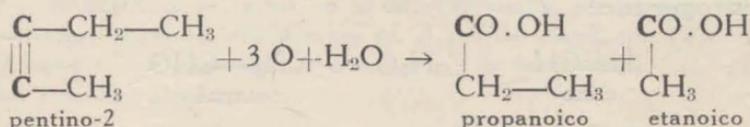
II. De hidrocarburos etilénicos monohalogenados, mediante la acción de la potasa alcohólica o de un alcoholato alcalino:



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

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

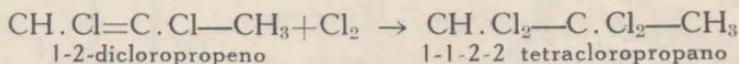
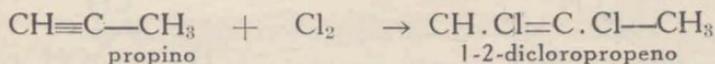
I. **Oxidación.** — Los oxidantes (MnO_4K , $Cr_2O_7K_2$) aún en solución diluída, rompen la cadena etínica a la altura de la triple ligadura, formando 2 ácidos; los 2 átomos de C que llevan el grupo: $-CO.OH$ son los que unía el triple enlace:



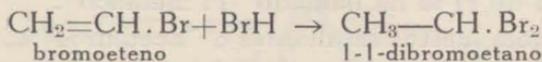
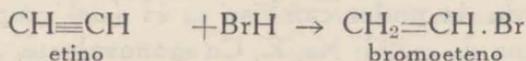
El etino es oxidado, pero sin ruptura de la cadena (véase más adelante).

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

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



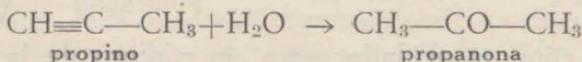
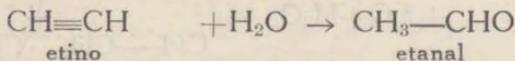
1-2 moléculas de hidrácidos halogenados, con formación de derivados monohalogenados etínicos y después derivados dihalogenados saturados:



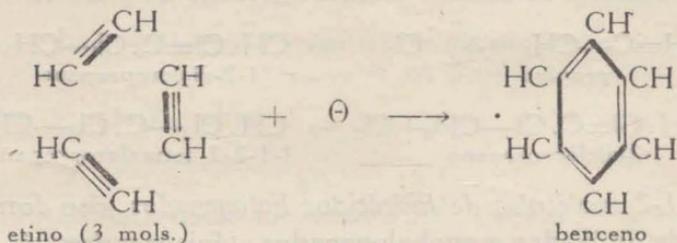
En la adición de la primera molécula de hidrácido, el halógeno se fija, por lo general, en el C menos hidrogenado; en la adición de la segunda molécula, el halógeno se fija sobre el C ya halogenado.

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

III. **Hidratación.** — En presencia de compuestos mercurícos (HgO , Cl_2Hg , SO_4Hg) o por acción del agua acidulada y caliente, los hidrocarburos acetilénicos toman una molécula de agua, dando: aldehido (el etino sólo) o cetonas (los demás); el átomo de O se fija en el C menos hidrogenado:



IV. **Polimerización.** — Los hidrocarburos acetilénicos tienen una fuerte tendencia a polimerizarse bajo la acción del calor o, en frío, en presencia de SO_4H_2 . Así, a la temperatura de 600° , 3 moléculas de acetileno se condensan formando benceno:



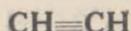
V. **Propiedad especial de los acetilénicos verdaderos.** — Es la de poder cambiar su H (del grupo R-CH por un átomo de metal: Na, K, Cu monovalente, Ag, Ca... Ese átomo de H se ha llamado "H metálico".

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

Los "acetiluros" argénticos son blancos o amarillentos; los cuprosos son amarillos, salvo el acetiluro de Cu ($\text{CCu}\equiv\text{CCu}$) que es rojo-ladrillo. El carburo de calcio es un acetiluro.

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

ACETILENO



Peso molecular . . . 26,016

Ebullición: -84°

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

PREPARACION. — El acetileno, o etino, se prepara por acción del agua sobre el Carburo de calcio. El C_2Ca es un cuerpo sólido, de color gris, que se obtiene calentando una mezcla de CaO y de C en el horno eléctrico:



Debido a las impurezas de la Cal, con la cual se fabrica el C_2Ca , el acetileno obtenido no es puro; contiene SH_2 , PH_3 , etc.; mediante una solución de SO_4Cu o de bicromato de K se consigue librarlo de esos cuerpos extraños.

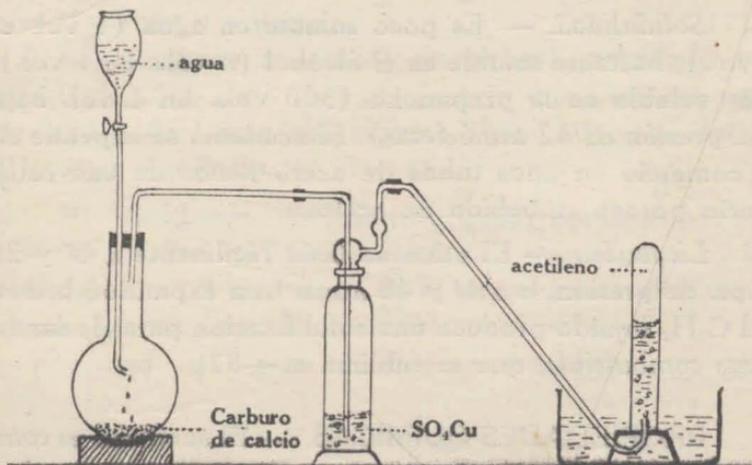


Fig. 21. — Preparación del acetileno.

En los laboratorios se usa el dispositivo de la figura 21; el agua debe caer gota a gota sobre el C_2Ca desmenuzado.

Debemos recordar aquí la síntesis del C_2H_2 por Berthelot (1862); obtuvo el etino haciendo saltar el arco eléctrico entre electrodos de Carbono en una atmósfera de H puro (figura 22); el C_2H_2 formado se reconoce por el cloruro cuproso amoniacal que va tomando un color rojo ladrillo.

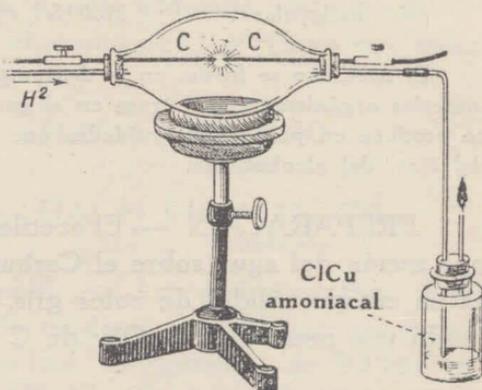


Fig. 22. — Síntesis del acetileno.

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

Solubilidad. — Es poco soluble en agua (1 vol. en 1 vol.), bastante soluble en el alcohol (6 vols. en 1 vol.), muy soluble en la propanona (300 vols. en 1 vol. bajo una presión de 12 atmósferas). El acetileno se expende en el comercio en unos tubos de acero llenos de una sustancia porosa embebida en acetona.

Licuação. — El etino se licúa fácilmente a 0° y 26 atms. de presión, o a 1° y 48 atms. Una expansión brusca del C_2H_2 líquido produce una solidificación parcial, dando *nieve combustible*, que se sublima a -82° .

PROPIEDADES QUIMICAS. — El acetileno es combustible, fácilmente oxidable; con los halógenos da pro-

ductos de adición; por *hidratación* se transforma en etanal; su *reactivo* es el cloruro cuproso amoniacal.

I. **Combustibilidad.** — El C_2H_2 arde muy fácilmente con llama fuliginosa por la fuerte proporción de C. Pero mediante el uso de picos especiales (fig. 23) la llama se

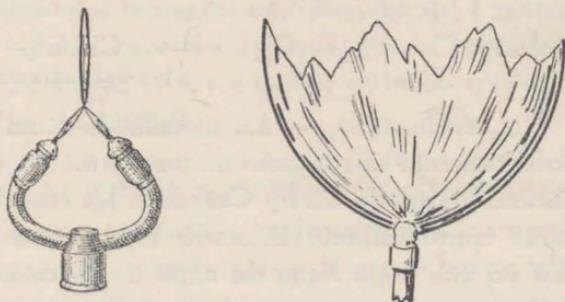
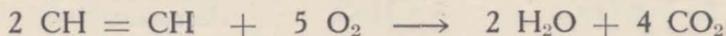


Fig. 23.

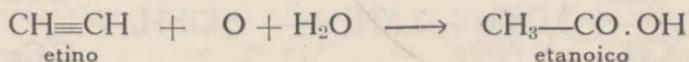
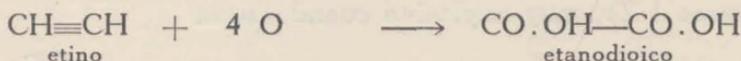
pone brillantísima y muy caliente: la combustión de una mol-gramo de etino desarrolla 315.000 cal-gr. Los productos de la combustión completa son CO_2 y H_2O :



Mezcla explosiva. — Si se mezclan C_2H_2 y Oxígeno en la proporción volumétrica de 2/5 (o bien C_2H_2 y aire en la relación de 1/10), se produce una violentísima explosión al acercar una llama.

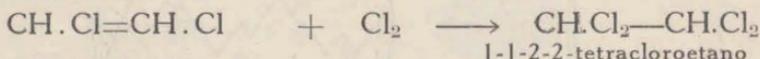
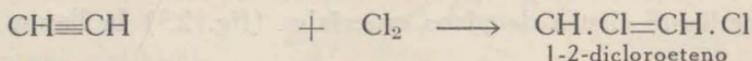
La operación se realiza sin peligro dirigiendo una mezcla de C_2H_2 y de O_2 a un mortero que contenga agua de jabón. Se forma una espuma abundante, que detona al acercar una llama.

II. **Oxidación.** — Haciendo pasar acetileno por una solución alcalina de MnO_4K , se forma etanodioico (ácido oxálico). Con el bicromato de K en solución sulfúrica, se obtiene etanoico (ácido acético):



III. **Con los halógenos**, el etino da productos de adición:

a) *adicionando 2-4 átomos de halógeno*, bajo la acción de la luz:



b) *por combustión*. — La mezcla de etino y cloro detona violentamente al contacto de una llama; la combustión instantánea produce ClH y Carbono. La reacción puede realizarse cómodamente echando fragmentos de carburo de Ca en una copa llena de agua de cloro saturada; el Cl y el C_2H_2 van a quemar en la superficie en pequeñas llamas (fig. 24).

c) *con los hidrácidos* se obtienen 2 derivados:

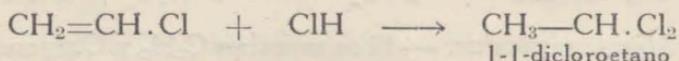
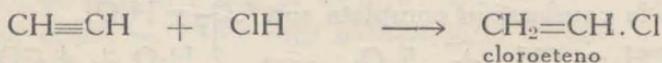
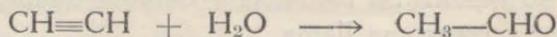
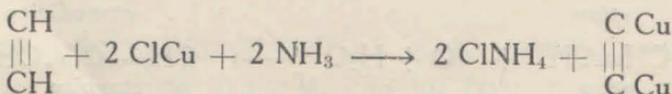


Fig. 24.

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



V. **Reactivo del etino**. — El reactivo más sensible es el cloruro cuproso amoniacal, que, con trazas de C_2H_2 , forma un precipitado rojo-ladrillo oscuro de acetiluro cuproso (ver lámina números 1-2), muy explosivo cuando seco.



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

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

Serie forménica	Serie etilénica	Serie acetilénica
$C_nH_{2n} + 2$	C_nH_{2n}	$C_nH_{2n} - 2$
— ano —	— eno —	— ino —
CH_4 : metano CH_3 etano CH_3 	 CH_2 eteno CH_2 	 CH etino CH

CAPÍTULO XI

DERIVADOS HALOGENADOS Y ORGANO-METÁLICOS

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

DERIVADOS HALOGENADOS

(O ESTERES HALOIDEOS)

MÉTODOS GENERALES DE PREPARACION

Pueden obtenerse:

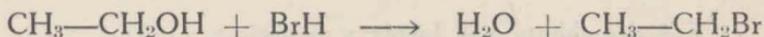
I. **A partir de los hidrocarburos saturados.** Por acción directa de los halógenos, se preparan productos de sustitución (v. p. 95).

II. **A partir de los hidrocarburos etilénicos y de los acetilénicos,** se obtienen productos de adición:

- a) *por acción directa de los halógenos.*
- b) *por acción de los hidrácidos (pp. 103, 109).*

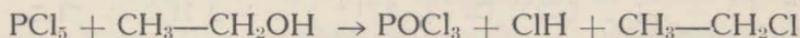
III. A partir de los alcoholes:

a) *Por acción de los hidrácidos:* ClH, BrH, IH, en caliente y en presencia de sustancias deshidratantes: Cl₂Zn, SO₄H₂ concentrado:



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

b) *Por acción de los compuestos halogenados del fósforo:* PCl₅, PI₃.

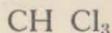


PROPIEDADES GENERALES. — Algunos son gaseosos a la temperatura ordinaria: CH₃Cl, CH₃Br, CH₃—CH₂Cl. El iodoformo (CHI₃), el exacloroetano (CCl₃—CCl₃) y los de peso molecular elevado son sólidos. Son insolubles en agua, solubles en alcohol y éter.

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

1. *Hidrocarburos saturados:* con el Na o el Zn (método Wurtz (p. 92).
2. *Hidrocarburos etilénicos,* mediante la potasa alcohólica (p. 101).
3. *Alcoholes primarios, secundarios y terciarios* (capítulo XIII).
4. *Eteres-óxidos* (pág. 238).
5. *Esteres, aminas, nitrilos, etc.*
6. *Organomagnesilos y órgano-metálicos* (véase a continuación).

CLOROFORMO



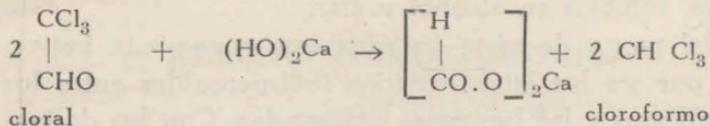
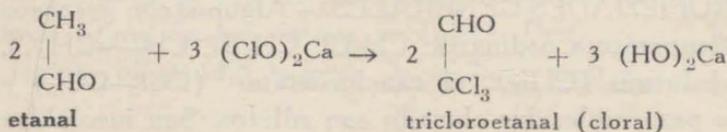
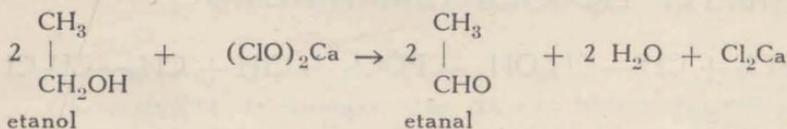
(o Triclorometano)

E Peso molecular 119,5 Densidad 1,5

Fué descubierto por Liebig y Soubeiran (1831):

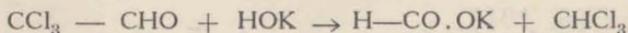
PREPARACION. — El cloroformo se obtiene por 2 métodos:

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



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

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



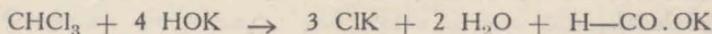
Se obtiene así cloroformo muy puro.

PROPIEDADES. — **Físicas.** El CHCl_3 es un líquido muy móvil, incoloro, de olor etéreo, de sabor picante y dulce. Hierve a los 61°. Es casi insoluble en agua: 1 %; muy soluble en éter y en alcohol.

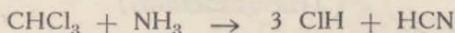
Es un excelente disolvente de: iodo, alcaloides, resinas, caucho, grasas, aceites, fósforo.

Químicas. — *Es inestable:* bajo la acción de la luz y del aire, se descompone en: ClH , Cl_2CO (fósgeno); se le agrega 1 % de alcohol absoluto para "estabilizarlo"; debe además guardarse en frascos oscuros y bien tapados.

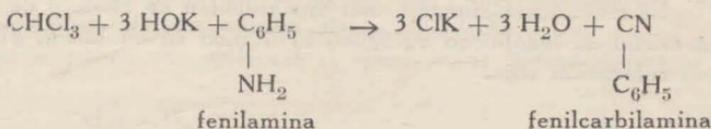
Con la potasa. Con una solución caliente de HOK da metanoato de K:



Con el amoníaco, a la temperatura del rojo, forma ácido cianhídrico:



Con aminas primarias y HOK. Calentado con las aminas primarias y potasa cáustica produce "carbilaminas" de olor nauseabundo característico. Así, por ejemplo, con la fenilamina da:



Reactivo. Uno de los reactivos del CHCl_3 es la solución alcohólica de HOK con β naftol; agregando unas gotas de cloroformo y haciendo hervir, el líquido se tiñe en azul oscuro.

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

CLORURO DE METILO



(Monoclorometano)

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

CLORURO DE ETILO $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$
(Monocloroetano)

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

IODOFORMO CHI_3
(Triiodometano)

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

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

DIFLUORO-DICLORO-METANO F_2CCl_2

Denominado también "freón".

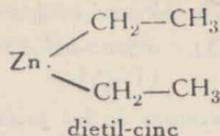
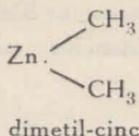
Descubierto en 1930 por los químicos norteamericanos Midgley y Henne. Es un gas incoloro, licuable bajo la presión normal a la temperatura de —30°. Densidad (líquida): 1,4.

Como refrigerante, su uso se va difundiendo rápidamente porque tiene sobre los refrigerantes habituales: NH_3 , SO_2 , CO_2 , CH_3Cl , las ventajas de: ser muy estable, no ser inflamable, ni tóxico, no atacar los metales, ni tener acción alguna sobre los productos alimenticios.

COMPUESTOS ORGANO-METÁLICOS

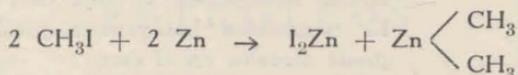
M *Los compuestos órgano-metálicos son combinaciones de ciertos metales: Zn, Na, Mg, Al, Pb, Hg, Sn... con radicales alcohólicos.*

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



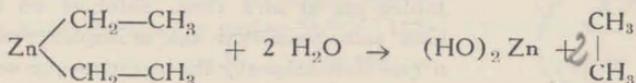
ORGANO-METALICOS. (Descubiertos por Frankland, 1849).

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



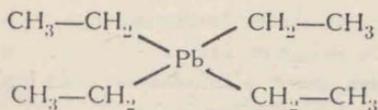
Propiedades. Los de metales alcalinos son sólidos, los demás son líquidos. Los de Na, Zn, Mg, Al, son muy inestables, se encienden espontáneamente en presencia del aire, por lo que deben guardarse en atmósfera inerte (CO_2 , N_2); sin embargo los de Na y de Mg se inflaman aún en el seno del CO_2 .

Descomponen con violencia el agua, dando hidrocarburos saturados:



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

Tetraetil-plomo. Es un líquido siruposo, incoloro, denso (1,62).



Adicionado a los combustibles de los motores de explosión en mínimas cantidades (0,05 %) constituye un excelente antidetonante.

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

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

Los compuestos órgano-halógeno-metálicos son:

1) *órgano-halógeno-magnésicos*, descubiertos por Barbier (1899) y V. Grignard (1901);

- 2) *órgano-halógeno-cíncicos*, preparados por Blaise (1911).
- 3) *órgano-halógeno-alumínicos*, obtenidos por Leone (1925).

Hablaremos de los primeros.

Preparación. Se obtienen haciendo reaccionar sobre torneaduras de magnesio, dentro del éter anhidro, un derivado monohalogenado. Un refrigerante de reflujo condensa el éter vaporizado por el calor de reacción (fig. 25); el derivado halogenado se deja caer lentamente. El compuesto halógeno-magnesilo formado queda disuelto en el éter.

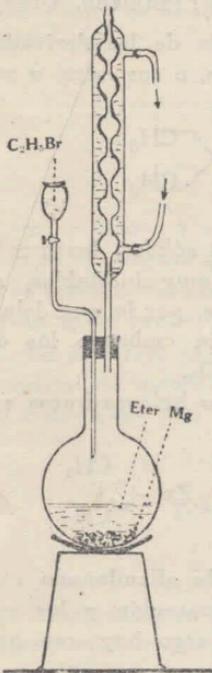
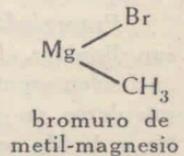
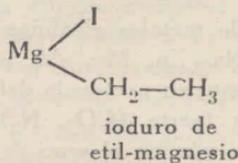


Fig. 25. — Obtención de organomagnesilo.



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

- 1) Con el agua dan hidrocarburos saturados.
- 2) Con el metanal, dan alcoholes primarios.
- 3) Con los demás aldehídos, forman alcoholes secundarios.

- 4) Con las cetonas, producen alcoholes terciarios.
- 5) Con el anhídrido carbónico, originan ácidos.
- 6) Con el CO libre, dan aldehídos o alcoholes secundarios.
- 7) Con los ésteres, se llega a alcoholes terciarios.

Todas las reacciones en las que interviene un organomagnesilo se denominan "reacciones de Grignard".

CAPÍTULO XII

PETROLEOS

PROPIEDADES FISICAS Y PODER CALORIFICO.

Los petróleos, o aceites minerales, son líquidos de consistencia oleaginosa o viscosa, de color pardo o negruzco, con fluorescencias verdes, de olor característico.

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

Densidad de los petróleos argentinos:

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

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

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

Poder calorífico. El poder calorífico del petróleo es más elevado que el del carbón. La combustión completa de 1 gr. de petróleo desarrolla de 10.000 a 11.500 ca-

lorías-gr. Entre los petróleos argentinos el de mayor potencia calorífica es el de Salta: 11.030 cal-gr.

COMPOSICION DE LOS PETROLEOS. Químicamente considerados, los petróleos son mezclas muy complejas y muy variables¹ de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de S, de O, de N combinados.

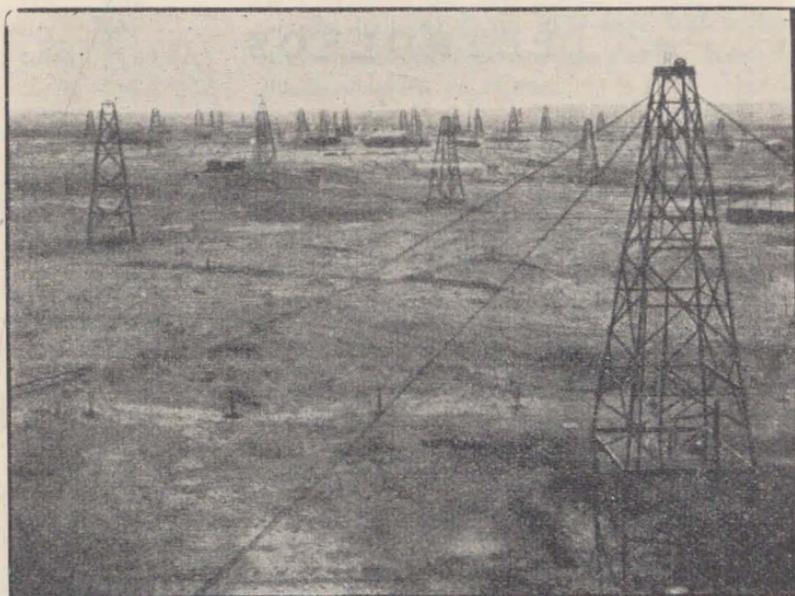


Fig. 26. — Un campo petrolífero (P. Huíncul).

Los hidrocarburos contenidos en los petróleos son:

1) *hidrocarburos saturados* o parafínicos: metano y homólogos. Los gaseosos (metano hasta butano) y los sólidos (a partir del exadecano) se hallan disueltos en los líquidos.

2) *hidrocarburos no-saturados*: etilénicos y acetilénicos. Combinándose con S, O, N, forman compuestos

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

complejos, sólidos o viscosos en su mayoría, llamados "asfaltos". De ahí el nombre de "hidrocarburos asfálticos" dado a los hidrocarburos no-saturados del petróleo.

3) *hidrocarburos nafténicos*, o cíclicos saturados. Pertenecen a las series del ciclopentano, del ciclohexano y homólogos (ver cap. XXIII).

4) *hidrocarburos aromáticos*: benceno y homólogos (cap. XXV). Se los encuentra en la porción líquida liviana de algunos petróleos, como los de Borneo, de Rumania. Los petróleos rusos tienen 10 % de esos hidrocarburos.

Todos esos hidrocarburos existen en los petróleos en proporciones muy variables, pudiéndose sin embargo, distinguir 2 tipos de petróleos:

a) *los petróleos rusos*, en los que predominan los hidroc. nafténicos; en el petróleo de Bakú, por ej., hay alrededor de 80 % de naftenos.

b) *los petróleos americanos*, que contienen una elevada proporción de hidrocarburos saturados y etilénicos. El petróleo de Pensilvania está constituido casi exclusivamente por hidrocarburos: $C_n H_{2n+2}$; tiene un 3 % solamente de hidrocarburos $C_n H_{2n}$.

Los petróleos argentinos. 1. *El de Comodoro Rivadavia* contiene hidrocarburos saturados y no-saturados (asfálticos) en proporciones sensiblemente iguales (35 y 36 %); lleva además un 27 % de naftenos.

2. *El de Plaza Huincul* tiene sobre todo hidrocarburos nafténicos, como el petróleo ruso.

3. *Los petróleos de Salta y Mendoza* se acercan más, por su composición, a los petróleos americanos; en ellos predominan los hidrocarburos parafínicos.

HIPOTESIS SOBRE EL ORIGEN DEL PETROLEO.

¿Cómo se ha formado el petróleo? La respuesta a esta pregunta difiere según los autores. Unos sostienen el:

I. **Origen mineral** del petróleo. Después de Mendeleieff, Berthelot, Sabatier, Senderens, atribuyen la formación de los aceites minerales a la acción del agua sobre los carburos metálicos en las capas ígneas de la corteza terrestre. Los partidarios del:

II. **Origen orgánico vegetal** opinan que los hidrocarburos del petróleo provienen de la destilación de la turba, o de la hulla, o bien de la acción del agua del mar sobre la celulosa de las plantas sepultadas en el interior de la tierra. La hipótesis del:

III. **Origen orgánico animal** explica la formación de petróleos por la descomposición de peces, moluscos y otros animales acumulados en el fondo del mar; por reacciones diversas entre los productos de esa descomposición y luego por una destilación de esos mismos productos debida al calor y a las altas presiones internas.

La hipótesis más aceptada hoy día parece ser la que atribuye al petróleo un origen orgánico vegetal y animal a la vez.

YACIMIENTOS PETROLIFEROS. Las regiones privilegiadas de los yacimientos petrolíferos parecen ser los bordes de los geosinclinales.

El petróleo, formado en los estratos subterráneos, atraviesa las capas porosas y permeables: arena, arenisca, caliza, dolomita, y fluye hasta que encuentre rocas y capas impermeables: arcillas, margas, pizarras; éstas forman como unos depósitos en los cuales se acumula el petróleo generalmente en bolsas o capas lenticulares y casi siempre asociado con agua salada y con hidrocarburos gaseosos (fig. 27).

Los yacimientos petrolíferos mundiales más ricos son los de:

Estados Unidos: Pensilvania, California, Texas, Luisiana

Rusia: especialmente los de Bakú, la "ciudad negra", que proporciona el 95 % de la producción rusa; Venezuela, Rumania, Persia, Méjico, etc.

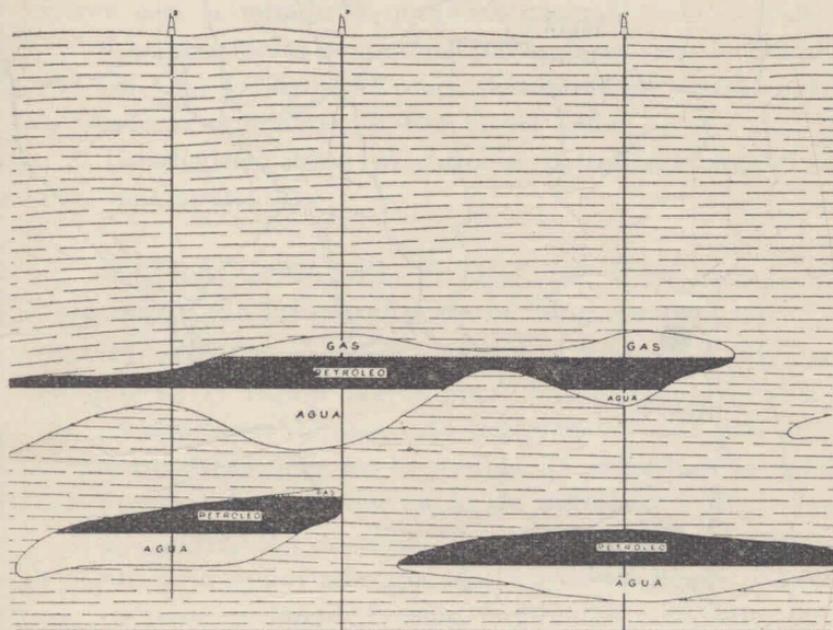


Fig. 27.

Los yacimientos petrolíferos argentinos se hallan distribuidos en cuatro zonas:

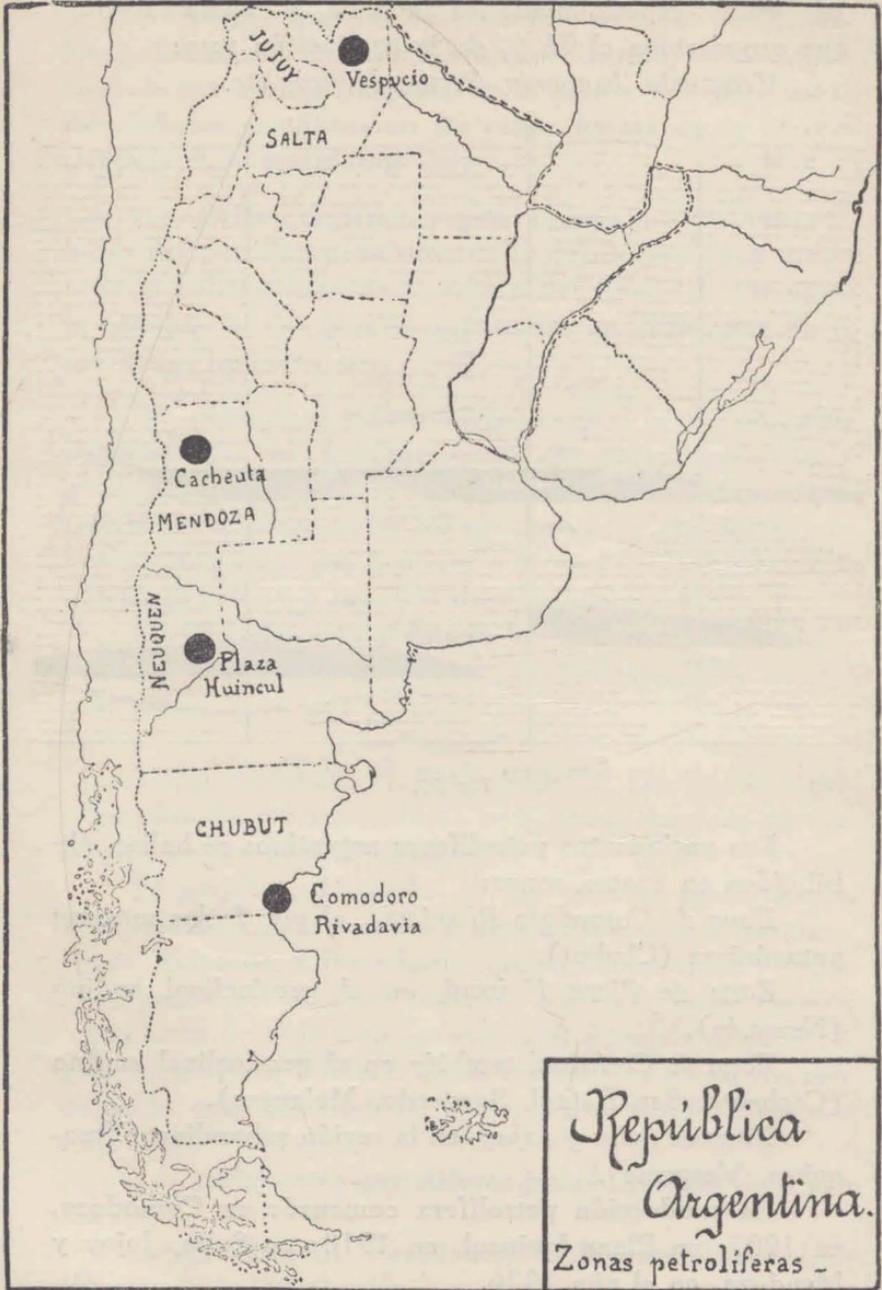
Zona de Comodoro Rivadavia, al pie de las mesetas patagónicas (Chubut).

Zona de Plaza Huincul, en el geosinclinal andino (Neuquén).

Zona de Cacheuta, también en el geosinclinal andino (Cacheuta, San Rafael, Sosneado, Malargue).

Zona de Salta y Jujuy, en la región subandina (Tranquitas, Vespucio).

La producción petrolífera comenzó: en Comodoro, en 1907; en Plaza Huincul, en 1918; en Salta, Jujuy y Mendoza, en el año 1926.



Republica
Argentina.
Zonas petroliferas -

La explotación está en manos de más de 20 compañías de las cuales la más importante es la fiscal: Yacimientos Petrolíferos Fiscales: Y.P.F., que extrae actualmente casi la mitad del petróleo nacional.

Las principales compañías particulares son: la Standard Oil Co., la Astra (Comp. Argentina de Petróleos), la Diadema Argentina, la Río Atuel Ltda.

Estadísticas sobre producción petrolífera argentina (ver más adelante).

EXTRACCION DEL PETROLEO. Para extraer el "oro negro" de las entrañas de la tierra, se requieren:

1) *exploraciones previas*: estudios geológicos y topográficos de la región petrolífera; investigaciones geofísicas, perforaciones de pozos de exploración, todo ello con objeto de determinar en lo posible, la estructura interna del terreno y localizar las capas de petróleo;

2) *perforación de pozos*, que se ejecuta con aparatos a percusión o mejor con aparatos a rotación. Esos pozos, que en toda su longitud están entubados con caños de acero, alcanzan profundidades variables que, en ciertos casos, sobrepasan los 2.500 mts.;

3) *extracción del petróleo*. El petróleo surge a veces en forma de surtidor y violentamente, debido a la fuerza de presión de los gases que los acompañan (pozos surgentes); pero habitualmente la extracción se efectúa por bombeo;

4) *almacenamiento*. El petróleo extraído de los pozos se almacena en tanques de gran capacidad: 8-12.000 metros cúbicos. Antes de ser mandado a la destilería, se lo somete a la

5) *destabilización en los llamados "separadores de gases"*, con objeto de extraer los hidrocarburos volátiles (metano, etano, propano, butano) contenidos en disolución en el petróleo bruto;

6) *deshidratación*. Para eliminar el agua que queda en suspensión (finamente dividida en gotas esféricas) en el petróleo, se calienta éste a temperaturas vecinas de 80° y se centrifuga en un campo eléctrico de alto voltaje. El petróleo, "estabilizado" por desbutanización y deshidratado hasta menos de 2 % de agua, queda listo para el

7) *transporte* a las destilerías que puede hacerse con buques-tanques, con vagones-tanques o por oleoductos (pipelines).

DESTILACION DEL PETROLEO. La destilación industrial del petróleo y la elaboración de los productos definitivos comprende varios procesos: 1) topping, o destilación primaria; 2) craking; 3) rectificación de los productos livianos: nafta y kerosene; 4) elaboración de los aceites lubricantes; 5) refinación; 6) recuperación de los gases.

I. *Topping o destilación primaria.* El petróleo crudo pasa por un alambique tubular, o sea una serie de tubos colocados en un horno, donde la temperatura va creciendo uniforme y progresivamente. Los vapores del petróleo penetran en una torre deflemadora, provista de bandejas de burbujeo. Los hidrocarburos más volátiles que ascienden hasta la parte superior de la torre van a condensarse en un refrigerante: constituyen el producto más liviano, o nafta.

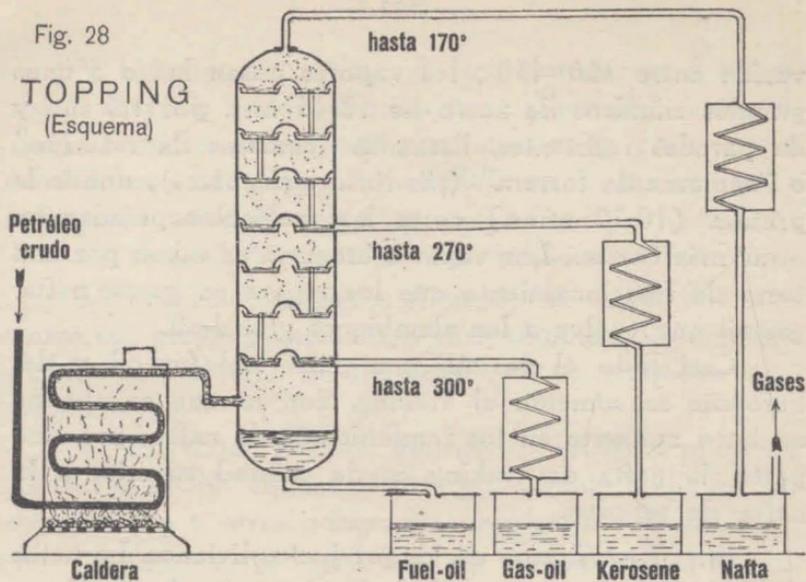
A distintas alturas de la torre se sacan productos menos livianos: kerosene y gas-oil. En el fondo queda un residuo pesado, llamado fuel-oil (fig. 28).

II. *Craking.* Consiste en obtener productos livianos mediante el *rompimiento* de las moléculas grandes que forman los productos pesados: gas-oil y fuel-oil.

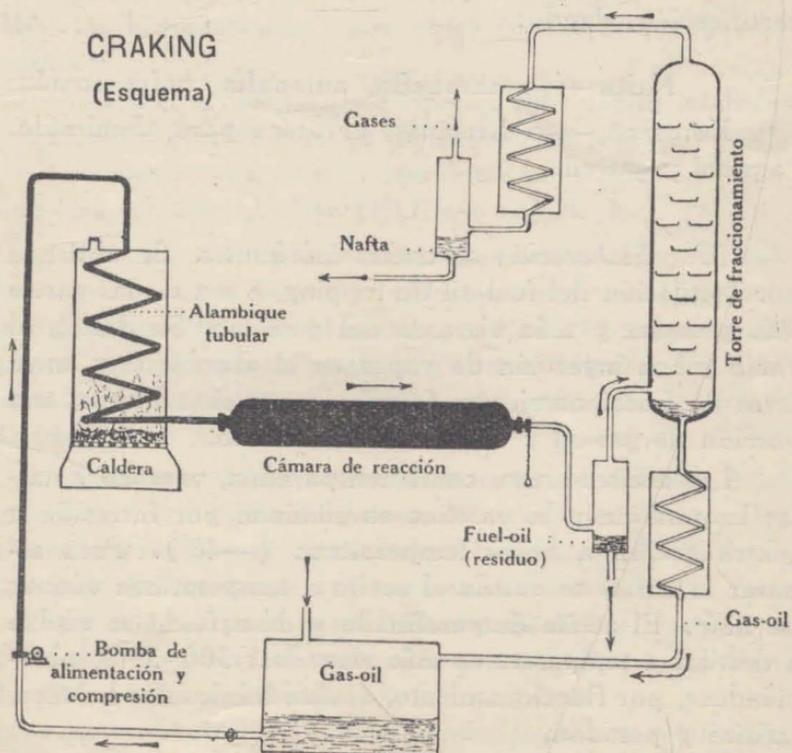
Se logra ese resultado por la acción combinada del calor y de la presión: el gas-oil (o el fuel-oil) se calienta en alambiques tubulares (fig. 28) hasta temperaturas que

Fig. 28

TOPPING (Esquema)



CRAKING (Esquema)



varían entre 380°-450°; los vapores pasan luego a unos grandes cilindros de acero de 12-15 mts. por 1,5 mt. y de paredes resistentes, llamadas "cámaras de reacción" o "cámaras de tortura" (*the torture-chambers*), donde la presión (10-50 atms.) corta las moléculas pesadas en otras más cortas. Los vapores craqueados suben por una torre de fraccionamiento que los separa en gases, nafta, gas-oil que vuelve a los alambiques y fuel-oil.

Casi todo el gas-oil, una parte del fuel-oil y del kerosene se someten al craking, con lo que se obtiene un buen aumento en los rendimientos de nafta; por otra parte, la nafta de craking es de calidad superior a la nafta de topping.

III. *Rectificación de los productos livianos.* La nafta y el kerosene son sometidos a una nueva destilación y rectificación, dando:

Nafta → aeronafta, autonafta, nafta común;

Kerosene → bencinas, kerosene para alumbrado, agrícola y gas-oil.

IV. *Elaboración de aceites lubricantes.* Se obtienen por destilación del fuel-oil de topping, o sea de las partes más pesadas y más viscosas del petróleo. Se destila al vacío y con inyección de vapor en el alambique y en la torre de fraccionamiento, formándose aceites brutos, una porción de gas-oil y un residuo de asfalto.

Los aceites brutos contienen parafina, vaselina y nafta; la parafina y la vaselina se eliminan por filtración y centrifugación a bajas temperaturas (—40°). Para separar la nafta, se destila el aceite a temperaturas vecinas de 220°. El aceite desparafinado y desnaftado se vuelve a destilar a temperaturas más elevadas: 300°-350°, obteniéndose, por fraccionamiento, aceites lubricantes livianos, medios y pesados.

V. *Refinación.* Antes de ser entregados al consumo, la mayoría de los subproductos del petróleo, especialmente la nafta, el kerosene para alumbrado y los aceites lubricantes, exigen una previa refinación, la que se lleva a cabo por medios químicos.

La aeronafta, la autonafta se refinan:

a) haciéndolas pasar, al estado de vapor, por unas torres con arcilla granulada, la cual, obrando por catálisis, polimeriza y elimina los hidrocarburos no saturados inestables; luego

b) se tratan por una solución de HONa y plumbito de Na; el HONa elimina el SH_2 y el plumbito elimina los mercaptanes y otros compuestos orgánicos sulfurados.

El kerosene se refina con un tratamiento al SO_4H_2 concentrado que elimina los compuestos sulfurados y también los hidrocarburos indeseables: no saturados y aromáticos.

Los aceites lubricantes contienen sustancias asfálticas y compuestos nafténicos; su eliminación se logra mediante un tratamiento con SO_4H_2 concentrado, seguido de otro con una solución alcalina (HONa o CO_3Na_2).

VI. *Recuperación y utilización de los gases.* El metano, el etano, el propano, el butano y el metil-propano son hidrocarburos líquidos del petróleo. Conviene separarlos, no sólo para “estabilizar” los productos líquidos, sino también por los beneficios que proporciona su utilización.

Se extraen del petróleo bruto, como ya dijimos. Además hay producción de buena cantidad de ellos en los distintos procesos de destilación: topping, craking, rectificación. Se recuperan por medios adecuados.

El metano y el etano, difíciles de licuar, forman el llamado *gas seco* o “gas natural”, que se utiliza como combustible en las destilerías.

El propano y el butano, cuyos puntos de ebullición

son: —44° y 0°6 respectivamente, se obtienen fácilmente al estado líquido bajo presión. Constituyen el *gas líquido* o "Supergas", empleado como combustible industrial y doméstico.

DATOS ESTADISTICOS sobre producción petrolífera nacional y mundial.

I. **Producción nacional** (en mts. cúbicos).

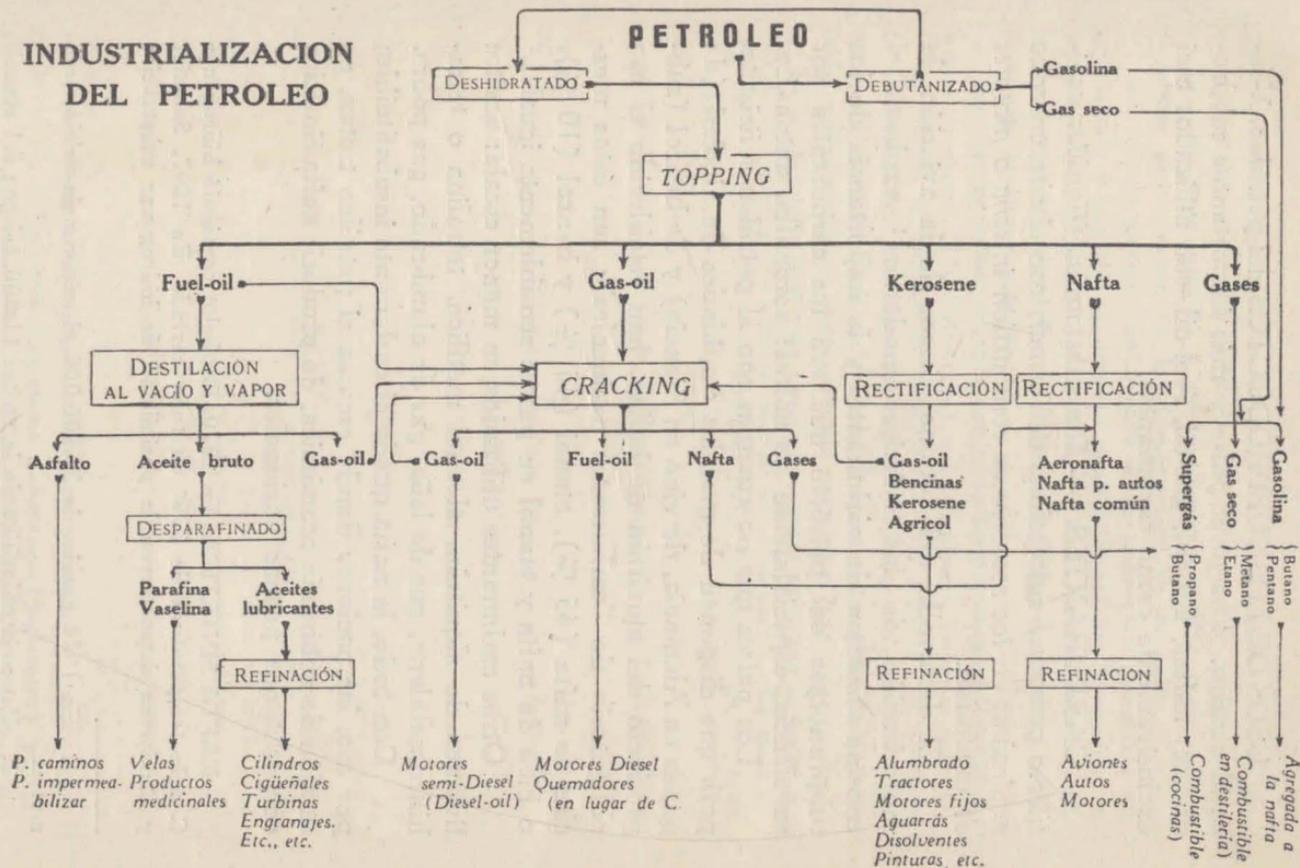
Años	Comodoro Rivadavia	Plaza Huincul	Salta y Jujuy	Mendoza	Totales
1907	16	—	—	—	16
1918	214.854	13	—	—	214.867
1926	1.212.488	33.321	223	2.000	1.248.118
1935	1.813.506	146.076	304.162	8.538	2.272.977
1936	1.996.821	166.181	281.646	12.446	2.457.094

Aumento de la producción de 1936 sobre la de 1935: 8,1 %.

II. **Producción mundial 1935-1936.** (En miles de mts. cúbicos).

PAISES	1935	1936
Estados Unidos	158.017	174.442
U. R. S. S. (Rusia)	28.090	30.510
Venezuela	24.486	25.421
Rumania	9.721	10.066
Irán (Persia)	8.332	9.103
India holandesa	6.767	7.100
México	6.396	6.522
Colombia	2.801	2.982
Perú	2.676	2.759
Irak	3.950	4.334
Argentina	2.273	2.457
Otros países	6.390	7.419
TOTALES	260.109	283.115

INDUSTRIALIZACION DEL PETROLEO



USOS DE LOS SUBPRODUCTOS del petróleo. Véase el cuadro. Los principales y más importantes subproductos: naftas, agricol, gas-oil, fuel-oil, son utilizados casi exclusivamente como carburantes.

CARBURANTES. — *Son sustancias (líquidas volátiles o gaseosas) susceptibles de formar, con el aire, mezclas explosivas en los motores de combustión interna o motores de explosión.*

El desarrollo del automovilismo, de la aviación, la motorización de los ejércitos modernos¹ explican el enorme consumo de carburantes y la importancia de los subproductos del petróleo que son los carburantes por excelencia, especialmente las naftas: aeronafta, autonafta.

Los países que no cuentan con el petróleo suficiente, pero que disponen de grandes cantidades de alcohol (de papas en Alemania, de vino en Francia) y de benzol (subproducto del alquitrán de hulla), han establecido el uso obligatorio de "carburantes nacionales"; son éstos mezclas de nafta (45 %), etanol (45 %) y benzol (10 %), o bien de nafta y etanol en partes sensiblemente iguales.²

Otros carburantes utilizados en menor escala: aceites livianos de alquitrán, alcohol metílico, tetralina o tetrahidronaftaleno, gas de leña, gas de alumbrado, gas pobre.

Con todo, la nafta queda el carburante insustituible; por eso, las naciones donde escasea el petróleo tratan, en su afán de autarquía económica, de producir nafta sintética con materias primas nacionales.

NAFTA SINTETICA. En 1870, Berthelot consiguió hidrogenar C a la temperatura de 270° en tubo cerrado. En 1897, Sabatier y Senderens demostraron la posibilidad de hidrogenar sustancias

1. En 1928 pasaba de 30.000.000 el número de vehículos a motor.

2. Potencia calorífica de la nafta: 11.000 cal-gr.; del etanol: 7.000 cal.; del benzol: 9.900 cal.

orgánicas volátiles mediante el empleo de catalizadores, de Ni reducido especialmente. En 1910, Bergius intentó hidrogenar aceites de petróleo bajo presión y sin catalizadores. Más tarde aplicó el mismo procedimiento a la hidrogenación de la hulla.

El método Bergius ha pasado a la aplicación industrial en gran escala y hoy día se prepara nafta sintética en Alemania, en Inglaterra, en el Japón, en Francia, en Italia.¹ Empleáanse como materias primas: alquitrán de hulla, alquitrán de lignito, hulla, parafinas, aceites vegetales.

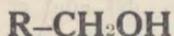
La hidrogenación se logra con altas temperaturas (400-450°), fuertes presiones (150-200 atms.) y catalizadores, como el hidróxido de estaño, el sulfuro de molibdeno. Una tonelada de Carbón da alrededor de: 150 Kgrs. de nafta, 200 Kgrs. de aceites para motores Diesel, 60 Kgrs. de aceites lubricantes. La nafta de síntesis es de calidad excelente, especialmente para los aviones, pero presenta el inconveniente grave de costar 3-5 veces más que la nafta de petróleo, debido sobre todo al precio del Hidrógeno, del cual se necesitan 1.500-3.000 mts. cúbicos para fabricar una tonelada de nafta.

1. Alemania debe producir 660.000 toneladas anuales a partir de 1937; la Imperial Chemical Industries (Inglaterra) puede fabricar 150.000 toneladas. La Korea Nitrogen Co. (Japón) alcanzó 500.000 toneladas en 1935.

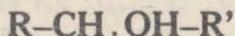
CAPÍTULO XIII

ALCOHOLES

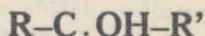
GRUPOS FUNCIONALES:



alc. primario



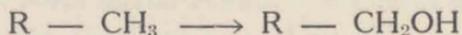
alc. secundario



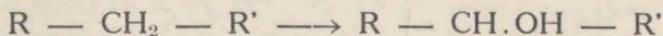
alc. terciario

Los alcoholes resultan de reemplazar, en un hidrocarburo, uno o varios átomos de H por otros tantos hidroxilos: OH.

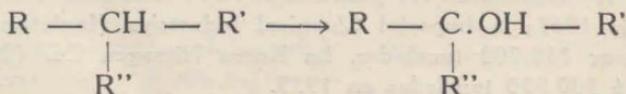
Si la sustitución se verifica en un C primario, el alcohol es primario:



Si la sustitución afecta un C secundario, tendremos un alcohol secundario:



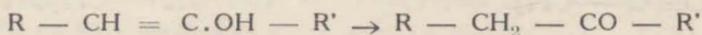
Si la sustitución se hace en un C terciario, el alcohol es terciario:



Debemos advertir que:

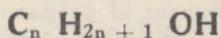
a) dos grupos: OH no pueden, salvo rarísimas excepciones¹, encontrarse en el mismo átomo de carbono:

b) no hay sustitución del H de un C que tenga una doble ligadura; los alcoholes que pueden resultar de tal sustitución (= enoles) no se conocen al estado libre y se transforman en aldehidos o en cetonas, por transposición de un H:



Clasificación y nomenclatura de los alcoholes (véase pág. 53).

En las páginas siguientes sólo nos ocuparemos de los alcoholes monovalentes saturados: primarios, secundarios y terciarios; responden a la fórmula general:

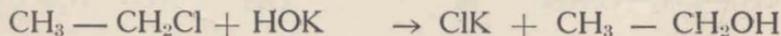


PREPARACION DE LOS ALCOHOLES. (Métodos generales). — Los procedimientos varían con la clase de alcoholes.

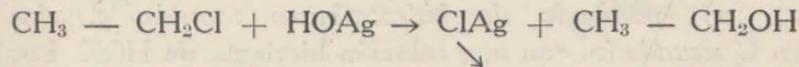
I. **De alcoholes primarios.** — Se pueden obtener:

a) *partiendo de hidrocarburos monohalogenados en C primario.* Se tratan:

por una solución de HOK hirviendo:

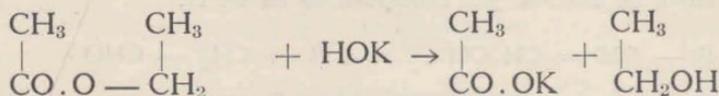
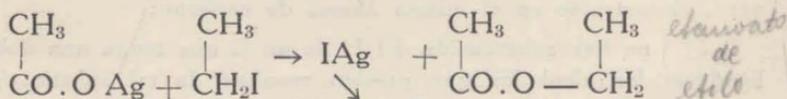


por el ^{hidr.}óxido de plata húmedo:

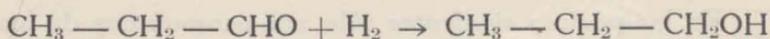


1. Por ejemplo en el hidrato de cloral (ver pág. 184).

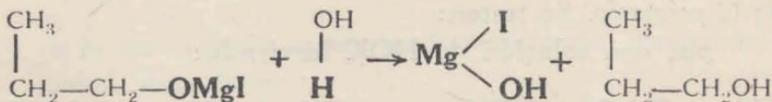
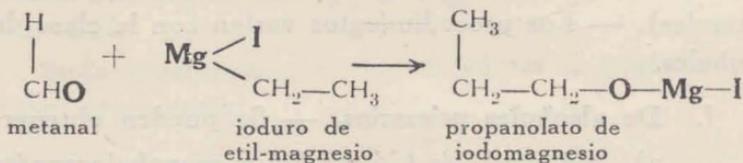
por el etanoato de plata; se forma un éster argéntico que se trata por una solución alcalina:



b) a partir de los aldehidos, por hidrogenación (H naciente o hidrogenación catalítica):

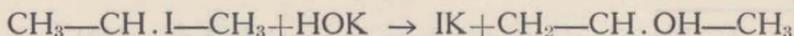


c) por la reacción Grignard: con el metanal y un órgano-magnesio cuyo radical alcohólico tenga un C menos que el alcohol deseado. Para preparar el propanol, por ejemplo, tomaremos metanal e ioduro de etil-magnesio; en una primera fase se forma un complejo: propanolato de iodo-magnesio, que el agua descompone luego en propanol e ioduro básico de Mg:

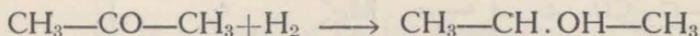


II. De alcoholes secundarios. — Los alcoholes secundarios se preparan por métodos análogos a los anteriores:

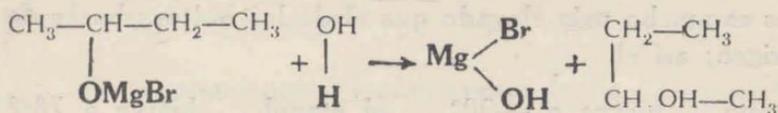
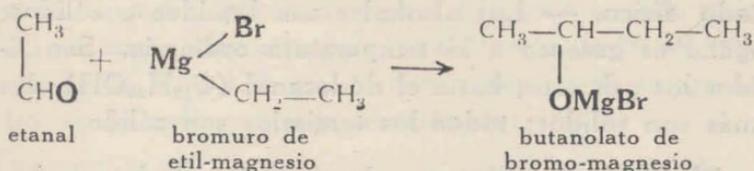
a) partiendo de hidrocarburos monohalogenados en C secundario, con una solución hirviente de HOK. Los que dan mejores resultados son los derivados iodados:



b) *por hidrogenación de cetonas*, mediante el H naciente o por catálisis:

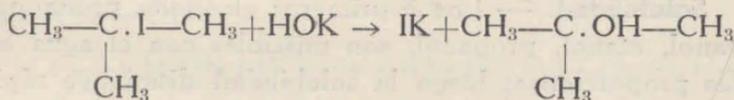


c) *por la reacción Grignard*: se hace reaccionar un aldehído, distinto del metanal, con un órgano-magnesilo tal que la suma de los C del aldehído y de los C del órgano-magnesilo sea igual al número de C del alcohol deseado. Así, para preparar el butanol-2, tomaremos etanal y bromuro de etil-magnesio, o bien propanal con ioduro de metil-magnesio:

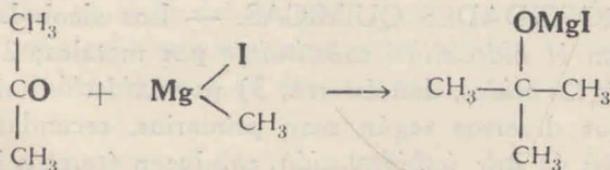


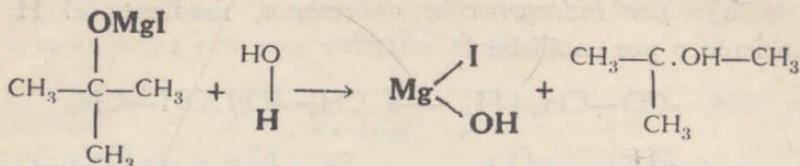
III. Alcoholes terciarios. — Se obtienen:

a) *partiendo de un hidrocarburo monohalogenados en C terciario*, mediante la acción de una solución hirviente de HOK:



b) *por la reacción Grignard*: se hace reaccionar una cetona con un órgano-magnesilo:





Los órgano-magnesilos producen también alcoholes terciarios al reaccionar con los ácidos, los cloruros de ácido, los anhídridos, los ésteres orgánicos (salvo con los metanoatos).

PROPIEDADES FISICAS DE LOS ALCOHOLES.

Estado físico. — Los alcoholes son líquidos o sólidos; ninguno es gaseoso a la temperatura ordinaria. Son líquidos los primeros, hasta el dodecanol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$); los demás son sólidos; todos los terciarios son sólidos.

Ebullición. — El punto de ebullición de los alcoholes es mucho más elevado que el de los hidrocarburos de origen; así el

etano	hierva a	—90°	el etanol	hierva a	78°2
propano	„	„ —45°	„ propanol	„	„ 97°

Como se ve, la temperatura de ebullición crece de unos 20° al pasar de un término al siguiente. Los secundarios y terciarios hierven a temperaturas inferiores.

Solubilidad. — Los 3 primeros alcoholes primarios: metanol, etanol, propanol, son miscibles con el agua en todas proporciones; luego la solubilidad disminuye rápidamente con el aumento de la masa molecular.

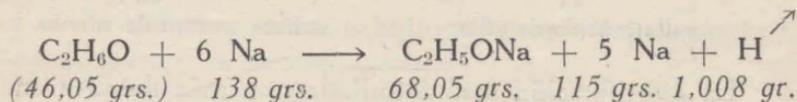
Densidad. — Es siempre inferior a la del agua.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Los alcoholes: 1) tienen un *H hidroxílico sustituible* por metales; 2) por acción de los ácidos, dan ésteres; 3) por oxidación originan productos diversos según sean primarios, secundarios o terciarios; 4) por deshidratación, producen éteres o hidro-

carburos eténicos; 5) un *reactivo* permite diferenciar las 3 clases de alcoholes.

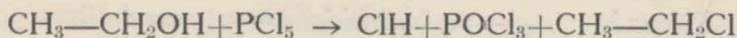
I. **El H oxhidrílico de los alcoholes.** — Como los ácidos, los alcoholes tienen H sustituible por metales: Na, K, Ca, Ba; los compuestos metálicos resultantes se llaman *alcoholatos* (metanolato, etanolato, etc.). Pero notemos que:

a) *hay un solo H reemplazable* (1 átomo de H por cada función alcohol). Para demostrarlo, hagamos reaccionar una mol-gramo de etanol (46,05 grs.) con todo el Na necesario para substituir los 6 átomos de H del etanol, sea $23 \times 6 = 138$ grs. Veremos que queda un gran sobrante de sodio y que la reacción da:



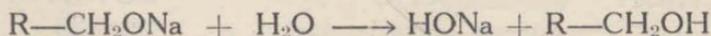
Por consiguiente, 1 átomo-gramo de Na (23 grs.) ha reemplazado 1 átomo-gramo de H (1,008 grs.). Luego cada molécula de etanol tiene un H y sólo uno sustituible por metales.

b) *ese H es el H oxhidrílico*; se comprueba tratando el etanol con el PCl_5 (reactivo general del grupo $-\text{OH}$); se obtiene un derivado halogenado en el cual el Cl reemplaza al $-\text{OH}$:



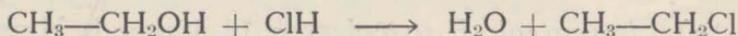
El compuesto así obtenido (cloruro de etilo), aunque tenga todavía 5 átomos de H, no tiene ninguno reemplazable por el Na; lo que nos dice que el H metálico de los alcoholes es el H del hidroxilo.

Los alcoholatos son compuestos sólidos, cristalinos; en contacto con el agua se descomponen regenerando el alcohol:

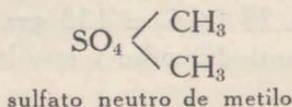
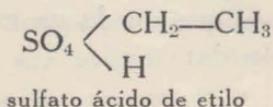


II. **Acción de los ácidos: esterificación.** — Los alcoholes son atacados por los ácidos (orgánicos e inorgánicos) con producción de un éster y de agua; ésta se forma con el —OH del alcohol y el H activo del ácido. Dicha reacción recibe el nombre de *esterificación*.

Con los hidrácidos halogenados, se obtienen *ésteres haloideos*:



Con los diácidos se forman *ésteres-ácidos* y *ésteres-neutros*:

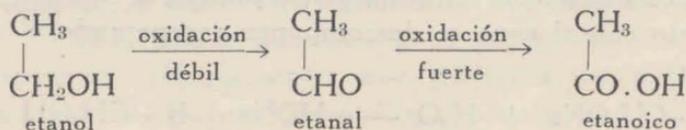


La esterificación será estudiada con más detalles en el capítulo XXI.

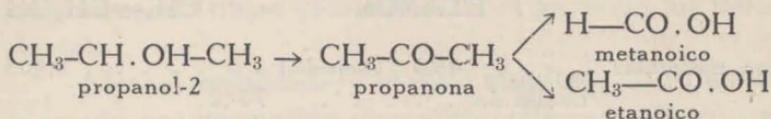
III. **Oxidación de los alcoholes.** — Las 3 clases de alcoholes: primarios, secundarios y terciarios, se distinguen netamente por los productos a que dan origen por oxidación *débil* y *fuerte*.

Un alcohol	por oxidación moderada	por oxidación fuerte
<i>Primario</i>	—→ <i>aldehido</i>	—→ <i>un ácido</i>
<i>Secundario</i>	—→ <i>cetona</i>	—→ <i>dos ácidos</i>
<i>Terciario</i>	—————→ <i>tres ácidos</i>	

Los alcoholes primarios dan un aldehido y un ácido de igual número de carbonos:



Los alcoholes secundarios dan 2 ácidos:



Los alcoholes terciarios son difíciles de oxidar; sin embargo una oxidación fuerte y prolongada suele romper la molécula en 3 partes y oxidarlas separadamente, transformándolas en 3 ácidos.

IV. Deshidratación de alcoholes. — Los alcoholes se deshidratan fácilmente bajo la acción del calor y en presencia de deshidratantes que fijan el agua formada, o con catalizadores.

Se obtienen éteres o hidrocarburos eténicos según la temperatura y la concentración:

a) a la temperatura de 140° y con exceso de etanol, por ejemplo, se obtiene el éter sulfúrico o etano-oxi-etano (ver cap. XX);

b) a la temperatura de 160°-165° y con exceso de SO_4H_2 , se forma etileno (ver pág. 105).

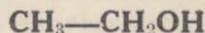
V. Reactivo de los alcoholes: primarios, secundarios, terciarios. — El reactivo más sensible que permita reconocer la clase de un alcohol es el siguiente. Por acción del I y del P rojo se transforma el alcohol en ioduro alcohólico. Se vierte $\frac{1}{2}$ gramo de ioduro sobre una mezcla de nitrito de plata (NO_2Ag) pulverizado y de arena; se destila. El producto obtenido se mezcla con 3 partes de una solución de NO_2K y se echa el líquido en una solución concentrada de HOK ; se agita durante un minuto. Se agrega entonces un poco de agua y ClH gota a gota; si el alcohol es:

primario: hay coloración rojo-anaranjada;

secundario: „ „ azul;

terciario: la solución queda incolora.

ETANOL



Peso molecular 46,5 Densidad a 0° 0,805
 Ebullición 78°,2

Sinonimia: Alcohol etílico, alcohol vínico, alcohol.

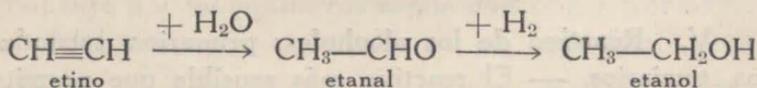
FABRICACION DEL ETANOL. — El etanol se prepara industrialmente por los 3 métodos siguientes:

I. Por fermentación alcohólica de:

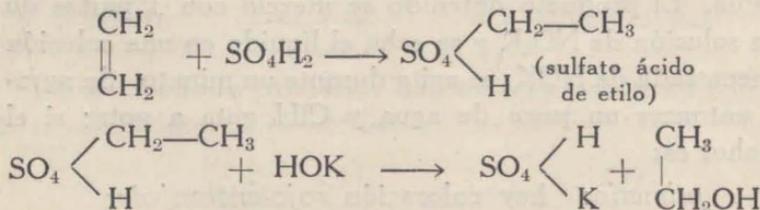
a) *líquidos azucarados* extraídos de la caña, de la remolacha, de las frutas, de la uva: zumo de frutas, mostos, melazas;

b) *substancias amiláceas:* (almidón, fécula) previamente sacarificadas, que se extraen de los cereales: trigo, maíz, arroz, papas. (Véase cap. siguiente).

II. A partir del acetileno¹. — Hemos dicho anteriormente que el etino se hidrata fácilmente en presencia de sales mercúricas dando etanal (pág. 114); éste, sometido a la hidrogenación produce etanol:



III. A partir del etileno. — Berthelot consiguió etanol sintético (1854) haciendo reaccionar el etileno con el SO_4H_2 concentrado y saponificando luego el sulfato ácido de etilo formado:



1. Método empleado durante la guerra 1914-18 en Alemania, Francia y Suiza.

Este método ha pasado del laboratorio a la industria, que utiliza el etileno contenido en los gases de los hornos de cok.

Alcohol rectificado y alcohol absoluto. — El alcohol obtenido por destilación marca generalmente 95°-96°; vale decir que 100 volúmenes de dicho alcohol contienen 95-96 vols. de alcohol puro y 4-5 vols. de agua. El alcoholómetro más usado para indicar la graduación alcohólica es el de Gay-Lussac (fig. 30) o alcoholómetro centesimal. La destilación fraccionada, aún perfectísima, no puede proporcionarnos alcohol a 100°; el mejor alcohol rectificado marca alrededor de 97°.

Para tener alcohol absoluto (a 100°), enteramente exento de agua, se recurre:

a) a la destilación sobre cal viva, sobre glicerina anhidra, sobre CO_3K_2 anhidro. Se obtiene así alcohol a 99°; el agua remanente se elimina con Na metálico;

b) a la destilación de mezclas azeotrópicas, v. gr.: alcohol-agua-benceno. A los 65° pasa una mezcla de (alcohol-benceno-agua) que arrastra toda el agua; a los 68°,5 en una mezcla de (alcohol-benceno), pasa todo el benceno; queda así el alcohol puro, o alcohol absoluto.

PROPIEDADES FISICAS. — Es un líquido incoloro, muy móvil, de olor agradable, de sabor ardiente, más liviano que el agua.

Soluble en agua en todas proporciones; la disolución va acompañada de elevación de temperatura y de contracción de volumen; la máxima contracción se obtiene mezclando 52 vols. de etanol con 48 vls. de agua, que dan 96,3 volúmenes.

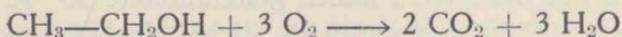
Disolvente excelente de muchos compuestos orgánicos: esencias, grasas, resinas, benjuí, alcanfor, etc.; del iodo, de la potasa, de ciertas sales: Cl_2Ca , Cl_2Hg , $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, etc.



Fig. 30.
Alcoholómetro de
Gay-Lussac

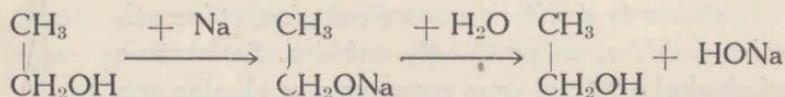
PROPIEDADES QUIMICAS. — El etanol tiene todas las propiedades de los alcoholes primarios.

I. **Combustión.** — El alcohol arde con llama azulada poco luminosa pero caliente:



Mezclado con benceno, se emplea como combustible en los motores de explosión. Un gramo de etanol desarrolla 7.000 cal-gr.

II. **Acción de los metales alcalinos.** — Los metales: Na, K, Ca, Ba y Al amalgamado substituyen el H oxhidrónico del *etanol*, dando *etanolatos* descomponibles por el agua:



Para preparar etanolato de Na, se echan, en trocitos, unos 6 grs. de Na en un balón que contiene 100 cc. de etanol (fig. 31a). La reacción empieza al instante; un

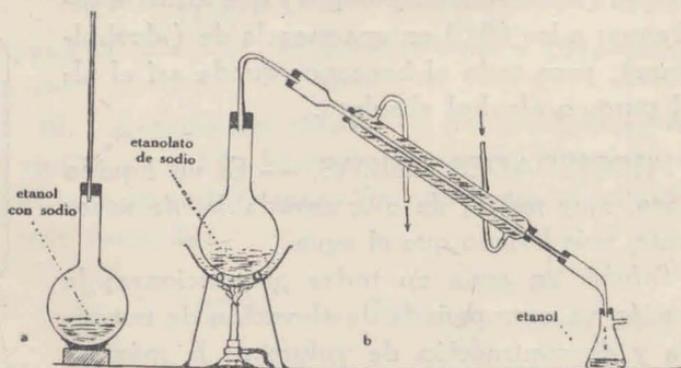
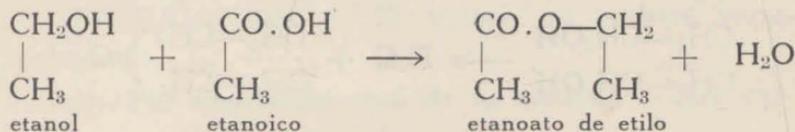


Fig. 31. — Acción de los metales sobre el etanol.

tubo largo condensa los vapores de alcohol que refluyen; cuando todo el Na se ha disuelto, se reemplaza el tubo largo por un tubo acodado y un refrigerante (fig. 31b)

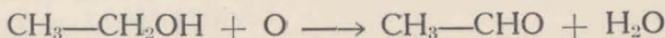
y se calienta el balón al baño-maría; el etanol destila y queda en el balón un cuerpo blanco cristalino, que es el etanolato de Na.

III. **Esterificación.** — Con los ácidos, el etanol forma ésteres:



IV. **Oxidación.** — El etanol sometido a:

a) *una oxidación moderada, lenta, produce etanal:*



Esa oxidación se logra con los medios habituales (pág. 88); también se obtiene por la acción catalítica de una espiral de platino incandescente, que oxida el etanol con el O del aire; dicha espiral, colocada en un recipiente con alcohol algo caliente, se mantiene incandescente; el etanal formado se reconoce por su olor característico (fig. 32).

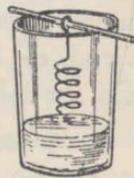
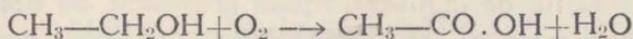


Fig. 32.

b) *una oxidación enérgica, da etanoico:*

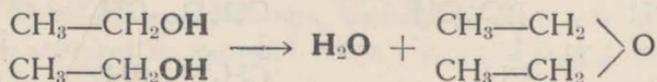


Se comprueba fácilmente al dejar caer lentamente una mezcla de etanol y SO_4H_2 sobre bicromato de K en granos ligeramente calentado en un tubo de ensayo; un papel de tornasol azul húmedo colocado en la boca del tubo enrojece.

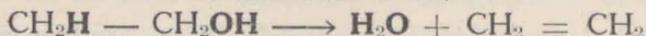
c) *la acción de ciertos fermentos (v. gr. del micoderma aceti), sufre una oxidación por fermentación y se transforma en etanoico; lo veremos al describir la preparación del vinagre (cap. XVIII).*

V. **Deshidratación.** — Por acción simultánea del calor y de los deshidratantes: (SO₄H₂, Cl₂Zn), o de ciertos catalizadores, el etanol pierde agua. Con el SO₄H₂ pierde:

a) 1 mol. de agua por cada 2 mols. de alcohol, a la temperatura de 140°-150°, resultando éter:



b) 1 mol. de agua por cada mol. de alcohol, a la temperatura de 160°; se forma eteno;



Aplicaciones. — El etanol es el más importante de todos los líquidos orgánicos por sus aplicaciones. Se emplea como *disolvente* en perfumería, en farmacia (v. g. tintura de iodo, alcohol alcanforado), en pinturería (barnices), en la fabricación de explosivos, de la seda artificial, de bebidas espirituosas, de productos químicos, etc. En los laboratorios es de uso continuo.

Alcohol desnaturalizado. — Es etanol al cual se han agregado productos de mal olor y gusto y difíciles de separar, con el fin de inutilizarlo para la bebida. Se desnaturaliza con metanol, acetona, benceno, piridina, etc.

Un decreto del P. E. de la Nación (del 21/1/1937), establece la siguiente composición para el alcohol desnaturalizado:

Alcohol	. 100 cc.	Isopropanol (o propanol-2)	3 cc.
Metileno	. 2 cc.	Nafta YPF 2 cc.
Pine oil	. 0,3 cc.	Aceite de ricino 0,5 cc.

Carburantes. — Véase pág. 136.

M E T A N O L H—CH₂OH

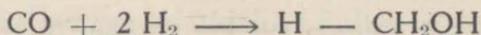
Peso molecular 32,03 Densidad 0,81
 Ebullición 64°5

Sinonimia: Alcohol metílico, alcohol de madera.

FABRICACION. — El metanol se prepara industrialmente:

I. **Por destilación seca de la madera** (véase cap. XIX).

II. **Por hidrogenación del CO.** — Hoy día, el metanol se prepara por hidrogenación catalítica del óxido de Carbono bajo fuertes presiones (150 atms.) y altas temperaturas (400°-450°):



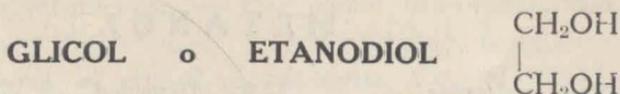
PROPIEDADES. — El metanol es un líquido incoloro, móvil, soluble en agua en todas proporciones y con contracción.

Es un buen *disolvente* de muchos cuerpos orgánicos. Es *combustible* y arde con llama pálida. *Oxidado*, da metanal y luego metanoico. Posee todas las demás propiedades de los alcoholes primarios.

Usos. — Fabricación de barnices; preparación de metanal (formol), de anilinas; desnaturalización del etanol.

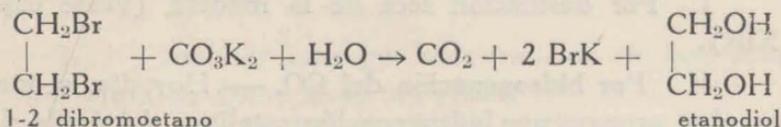
POLIALCOHOLES

Son los alcoholes que tienen la función "alcohol" repetida en la misma molécula; se llaman **polialcoholes** o *polioles* o *alcoholes polivalentes*. Los más importantes son el etanodiol o glicol, el propanotriol o glicerina, el exa-noexol o manitol.



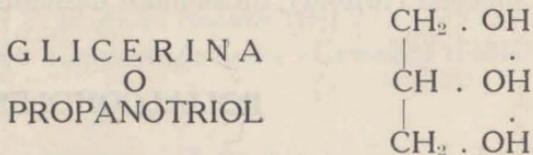
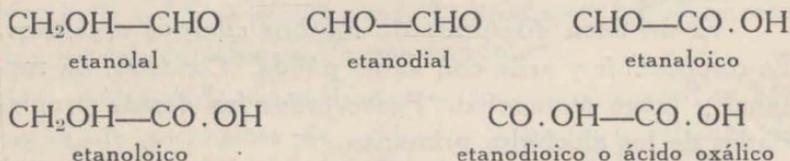
Peso molecular 62,5 Ebullición 197°
 Densidad 1,12

Preparación. — Se obtiene tratando un dihalógenoetano por una solución acuosa de CO_3K_2 :



Propiedades. — El glicol es un líquido siruposo, incoloro, de sabor azucarado (como lo dice su nombre de glicol; *glucos = dulce*), soluble en agua y en alcohol en todas proporciones.

Por oxidación con O, 2 O, 3 O, 4 O, puede dar sucesivamente:



Peso molecular 92,06 Densidad 1,26
 Fusión 17° Ebullición 290°

La glicerina o *glicerol* existe, al estado de ésteres, en las grasas (véase cap. XXI). La fermentación alcohólica

de la glucosa produce cierta cantidad de glicerina (pág. 157).

Preparación. — La glicerina se prepara:

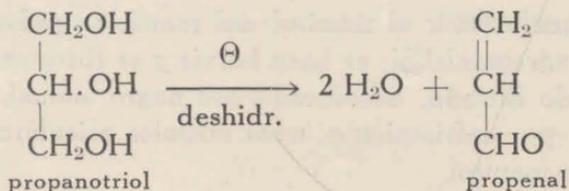
a) *por saponificación de las grasas* (ver cap. XXI);
 b) *por fermentación de jugos azucarados* en medio alcalino. La fermentación de la glucosa por la levadura de cerveza produce alrededor de 3 % de glicerina; adicionando un 50 % de sulfito neutro de sodio: SO_3Na_2 o carbonato de sodio: CO_3Na_2 , la proporción de glicerol formado llega a 25 %. Por ese procedimiento se prepararon, en Alemania durante la guerra 1914-1918, 10.000 toneladas de glicerina.

Propiedades físicas. — La glicerina es un líquido incoloro, siruposo, de sabor dulce. Hierve a los 290° descomponiéndose parcialmente. La glicerina sólida funde a 17° , quedando luego en estado de sobrefusión hasta los -40° aproximadamente.

Es muy soluble en agua y en alcohol, insoluble en el éter.

Propiedades químicas. — 1) *Glicerolatos.* Por ser un alcohol, el glicerol reacciona con los metales (o sus hidróxidos) que reemplazan los H hidroxílicos; pero sólo los 2 H de los grupos: $-\text{CH}_2\text{OH}$ son sustituibles. Los alcoholes obtenidos se llaman *glicerolatos*.

2) *Deshidratación.* Calentada en presencia de sustancias deshidratantes, v. gr. SO_4HK , la glicerina pierde 2 moléculas de agua, transformándose en *acroleína* o propenal, líquido de olor acre e irritante.



3) *Esterificación.* Teniendo 3 funciones alcohol, la glicerina, al reaccionar con los ácidos, dará ésteres.

Con el ClH, por ejemplo, da ésteres llamados clorhidrinas.

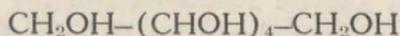
Con el NO₃H forma igualmente varios ésteres, de los cuales el más importante y conocido es la *trinitrina* o nitroglicerina, que debería llamarse "trinitrato de glicerilo"; de la nitroglicerina hablaremos en otro lugar (ver cap. XXI).

Con el PO₄H₃ da el llamado "ácido glicerofosfórico" cuyas sales (glicerofosfatos) tienen tanta aplicación en medicina:

Con los ácidos orgánicos superiores (ácidos- palmítico, oléico, esteárico, etc.), constituye los lípidos o grasas naturales.

Usos. — Fabricación de nitroglicerina, dinamita, explosivos; preparación de glicerofosfatos, jarabes, materias colorantes, etc.

MANITOL o EXANOEXOL



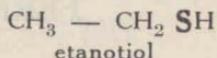
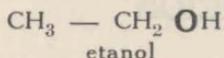
Se encuentra en ciertos fresnos: *Fraxinus ornus*, *fraxinus rotundifolia* cuyo jugo desecado constituye el maná común, donde fué descubierto por Proust en 1806. El maná contiene 12 % de agua, 10-15 % de azúcar; 35-40 % de manitol, 40-45 % de materias nitrogenadas y minerales.

Para extraer el manitol del maná, se pulveriza éste y se le agrega alcohol; se hace hervir y se filtra en caliente; el líquido filtrado, decolorado con negro animal, deja depositar, por enfriamiento, unos cristales aciculares prismáticos de manitol.

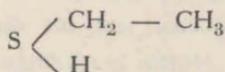
El manitol usado como purgante para los niños, presenta cierto interés científico por sus relaciones con las glucosas (véase cap. XVII).

TIOALCOHOLES

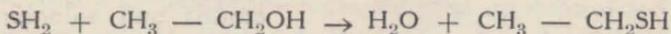
Los **tioalcoholes** (del griego: theion = azufre) o **tioles**, o **mercaptanes** (del latín: mercurium captans) son alcoholes cuyo O ha sido reemplazado por un átomo de S. **M.**



Son ésteres ácidos del ácido sulfhídrico: SH_2 :

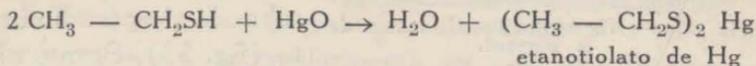


Obtención. — Se pueden preparar catalíticamente haciendo pasar una mezcla de SH_2 y de vapor de alcohol sobre torina calentada a 300° .



Propiedades. — Los tioles son líquidos de olor nauseabundo, solubles en alcohol y en éter.

Por sus propiedades químicas son verdaderos alcoholes; el H del grupo sulfhidrónico —SH tiene carácter metálico más pronunciado que el H hidroxílico de los alcoholes; puede ser substituído, no sólo por metales alcalinos, sino también por metales pesados, y particularmente por el mercurio (de ahí el nombre de mercaptanes).



Los tioalcoholatos reciben el nombre de *mercaptidos*.

CAPÍTULO XIV

FERMENTACION

FERMENTACION ALCOHOLICA. — Podemos definirla: *La transformación de las substancias azucaradas (glucosa, sacarosa) en etanol y en anhídrido carbónico, provocada por la acción de la levadura de cerveza.*

Fermentación de una solución de glucosa o de sacarosa. — En un frasco de una capacidad de un litro colo-

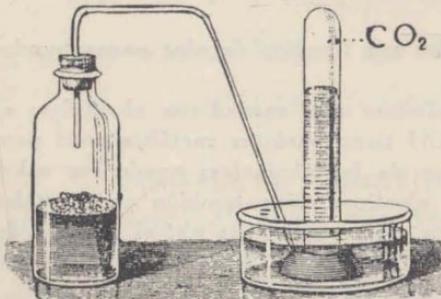
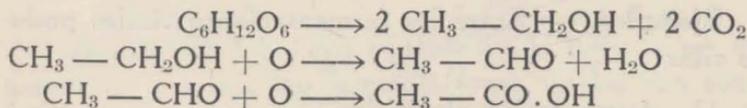


Fig. 33. — Fermentación alcohólica de la glucosa.

camos una solución de 30-40 grs. de glucosa en 400 cc. de agua; tomamos luego unos 10-15 grs. de levadura de cerveza fresca, la desleímos en un vaso de agua y la echamos en el frasco, al que adaptamos un tubo de desprendimiento (fig. 33). Pronto ob-

servamos la formación de burbujas gaseosas y de una espuma abundante, mientras se desprende un gas que va a llenar la probeta. Este gas apaga una vela encendida introducida en la probeta, y si lo hacemos pasar por el agua de cal forma un precipitado blanco; lo que nos dice que aquel gas es anhídrido carbónico.

Al cabo de una hora más o menos cesa el desprendimiento gaseoso; tomamos entonces el líquido del frasco, lo filtramos para separar la levadura y destilamos el filtrado, obteniendo así un líquido incoloro¹. Si lo oxidamos con unos gramos de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y un poco de SO_4H_2 percibimos un olor a frutas (etanal) y luego el olor picante del ácido acético.



En lugar de la solución de glucosa, podríamos emplear una solución de sacarosa (azúcar común), pero la operación requiere más tiempo, porque la sacarosa no es directamente fermentescible y debe ser previamente desdoblada por acción de la misma levadura en glucosa y fructosa, las cuales fermentan directamente.

Productos de la fermentación alcohólica. — Dijimos que la levadura descompone la glucosa en etanol y CO_2 . En realidad sólo los 95 % de la glucosa dan alcohol y CO_2 ; la porción restante es transformada en glicerina, ácido succínico, alcoholes superiores, celulosa, materias grasas, etc.

LA FERMENTACION EN GENERAL

La fermentación alcohólica no es más que un caso particular, muy importante por cierto y típico, de toda una serie de fenómenos análogos, frecuentísimos en Química Orgánica y particularmente en Química Biológica. De tales fenómenos podemos dar esta definición:

Definición. — *Las fermentaciones son reacciones químicas, por las cuales ciertos compuestos orgánicos son trans-*

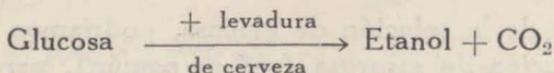
1. Calentando una porción de dicho líquido con el licor de Fehling, no se obtiene un precipitado rojo-ladrillo, como se podía obtener con el líquido antes de la fermentación.

formados en otros, bajo la acción de microorganismos: bacterias o mohos, llamados fermentos, o de sustancias extrañas denominadas diastasas o enzimas.

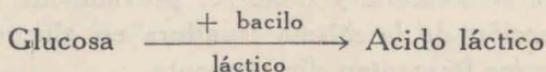
Las fermentaciones provocadas por la actividad de los microorganismos reciben el nombre de *fermentaciones vitales*; las que se producen en presencia de diastasas son *fermentaciones diastásicas*.¹

Ejemplos. — Entre las fermentaciones vitales podemos citar:

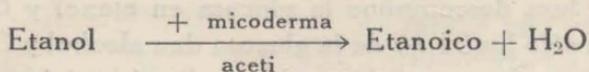
1) *fermentación alcohólica*:



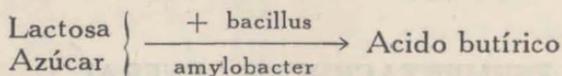
2) *fermentación láctica*:



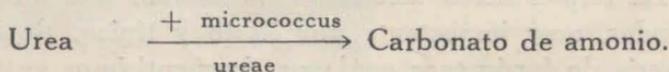
3) *fermentación acética*: (véase pág. 221).



4) *fermentación butírica*:



5) *fermentación amoniacal*:



De las fermentaciones diastásicas, las más conocidas son las que tienen lugar en los procesos digestivos y que transforman los alimentos en sustancias absorbibles, asi-

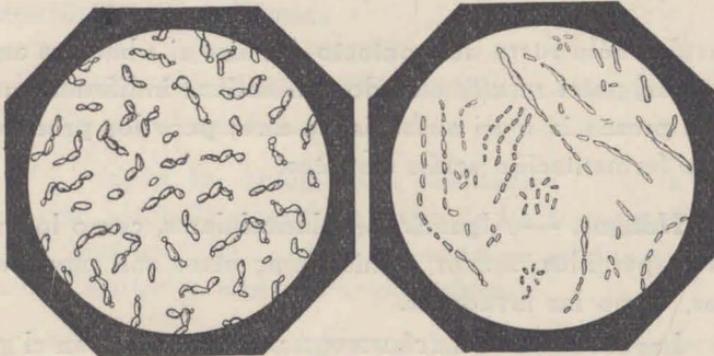
1. En el presente capítulo se habla de varios cuerpos (glucosa, fructosa, sacarosa, maltosa, etc.) que sólo se verán en el cap. XVIII. Recomendamos, pues, estudiar, o siquiera repasar el presente capítulo después del XVIIº.

milables y utilizables por el organismo. Las principales diastasas digestivas son: la *ptialina* de la saliva, la *pepsina* y el *lab-fermento* de jugo gástrico, la *tripsina*, la *esteapsina*, la *amilasa* del jugo pancreático, la *erepsina*, la *invertasa*, la *máltasa*, la *lactasa*, del jugo intestinal.

(Acerca de esas diastasas y de su acción el alumno encontrará amplios detalles en el curso de Fisiología).

AGENTES DE LAS FERMENTACIONES. — Acabamos de ver que las fermentaciones vitales son producidas por microorganismos. Estos pertenecen a la clase de las *bacterias* o a la clase de los *hongos*.

Bacterias. — Las bacterias, o microbios, son organismos vegetales desprovistos de clorófila, unicelulares. Son los más pequeños que se conocen, variando su tamaño entre 1μ y 5μ . Tienen forma determinada, fácil de observar en el microscopio; de ahí su nombre de *fermentos figu-*



Levadura
de cerveza

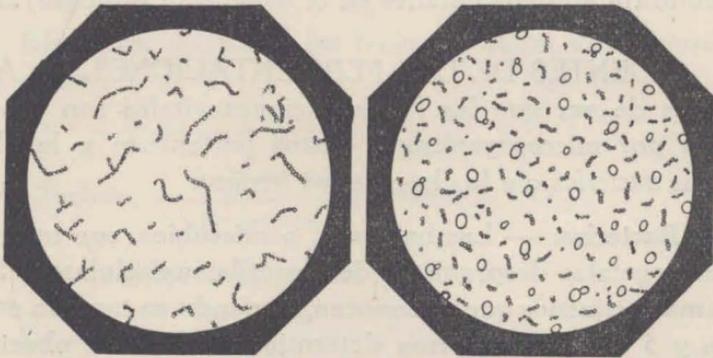
Fig. 34

Micoderma
aceti.

rados: los de forma redondeada se designan con el nombre de *micrococos* (ej.: *Micrococcus ureae*, fig. 35); los alargados en bastoncillos rectos o de forma ovoide son los *bacillos* (ej.: *Micoderma aceti* y fermento láctico); los de forma encorvada o espiralada se llaman *espirilos*.

Se reproducen por segmentación y con una rapidez extraordinaria, cuando se hallan colocadas en un medio favorable, rico en materias nutritivas.

Son *aerobias* cuando obran solamente en contacto con el O libre del aire (ej.: micoderma aceti); son *anaerobias*



Micrococcus ureae

Fig. 35

Bacilo láctico.

si actúan sólo fuera del contacto del aire ej.: bacillus amylobacter); son *mixtas* cuando son activas indiferentemente en presencia o en ausencia de aire; pero los productos de la fermentación serán distintos.

Hongos. — Algunos son pluricelulares, como los mohos: aspergillus, mucor, penicillium; otros son monocelulares, como las levaduras.

Las levaduras o *saccharomyces*, que constituyen el grupo más importante, están formadas por células ovoides de 5-7 micrones de largo (fig. 34), que se reproducen por brotación en medio favorable.

Las principales son la levadura de cerveza, *saccharomyces cerevisiae*, la levadura del pan, las levaduras que se encuentran sobre las uvas: *saccharomyces ellipsoideus*, *apiculatus*, *pasteurianus*.

Son de vida mixta; anaerobia: desdoblan entonces la glucosa y las soluciones azucaradas en alcohol y CO_2 ; aerobia: en contacto con el aire descomponen enteramente la glucosa en CO_2 y H_2O .

Diastasas o enzimas. — Son sustancias nitrogenadas segregadas por los organismos vivientes: vegetales o animales. Por ser solubles en agua, son llamadas a veces *fermentos solubles*.

Las diastasas son los verdaderos agentes de la fermentación; las bacterias y las levaduras actúan por las enzimas que segregan. La levadura de cerveza, por ejemplo, produce tres diastasas: la *invertasa*, que transforma la sacarosa en glucosa y fructosa; la *maltasa* que desdobra la maltosa en glucosa; la *zimasa* que descompone la glucosa en alcohol y CO_2 . El "micoderma aceti" oxida el etanol mediante una enzima, la *alcoholasa*. El "micrococo" hidrata la urea por la *ureasa*.

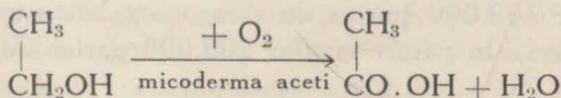
En consecuencia podemos decir que todas las fermentaciones son diastásicas.

CLASES DE FERMENTACIONES. — Las fermentaciones pueden clasificarse:

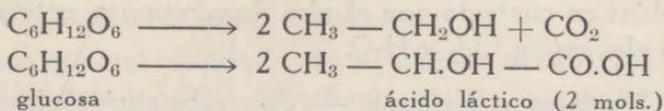
1) **según los compuestos resultantes.** Así la fermentación alcohólica produce alcohol; las fermentaciones acética, butírica, láctica, cítrica, producen ácidos acético, butírico, láctico y cítrico respectivamente.

2) **según las reacciones** por las cuales los fermentos y las enzimas transforman las sustancias fermentescibles. Las principales son:

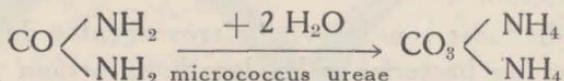
a) *fermentaciones de oxidación:* Ej.: fermentación acética:



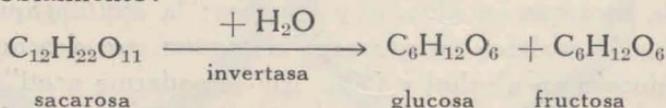
b) *fermentaciones de desdoblamiento.* — Tales son la alcohólica y la láctica.



c) *fermentaciones de hidratación.* — El micrococo de la urea fija sobre ésta dos moléculas de agua.



d) *fermentaciones de hidrólisis,* por fijación de agua con desdoblamiento:



A esa categoría pertenecen las fermentaciones digestivas.

ACCION DIASTASICA. — Berzelius había observado ya (1837) que las acciones de los fermentos presentan grandes analogías con las de los catalizadores minerales. Efectivamente, la acción diastásica y la acción catalítica, si bien diferentes bajo ciertos aspectos, tienen caracteres comunes que justifican el nombre de *catalizadores bioquímicos* dado a las diastasas por Effront. La propiedad principal de las diastasas, como de los catalizadores, es que existe una

1) **Desproporción enorme** entre la cantidad de fermento o diastasa y los productos de la fermentación. El micrococo puede hidratar en una hora hasta 1.200 veces su peso de urea. El bacilo láctico produce hasta 15.000 veces su peso de ácido láctico. La invertasa es capaz de hidrolizar 200.000 partes de sacarosa y basta una parte de lab-fermento para coagular 500.000 partes de caseína de leche.

2) **No se destruyen obrando**, a pesar de una actividad tan considerable. La potencialidad de las diastasas, como la de los catalizadores, es casi infinita. Como dice Duclaux, las diastasas son "inmortales". Pero para las diastasas, como para los catalizadores hay venenos: son los antisépticos.

3) **Antisépticos**: Fluoruros, cloruro mercúrico, ácidos cianhídrico, fórmico, benzoico, salicílico, el formol, los fenoles, el SO_2 , el cloroformo, etc., que retardan y hasta paralizan la acción diastásica. Las bacterias y hongos son destruídos, matados por los antisépticos; las diastasas, poco sensibles, son solamente retardadas en su actividad, raras veces destruídas.

4) **La temperatura.** — Es también un factor importante. Los fermentos y diastasas, así como los catalizadores, tienen su máximo de actividad a una temperatura dada. Con la elevación de la temperatura la acción diastásica se acelera hasta una *temperatura óptima*, variable con las especies de fermentos y diastasas, comprendida entre los 25° y los 40° . A temperaturas superiores disminuye y finalmente se anula por destrucción de los fermentos (temperatura mortal: 60° - 70°) o de las diastasas (temperatura mortal: 100° en solución; 150° en seco). El frío paraliza pero no destruye los fermentos.

5) **El medio.** — La reacción del medio influye mucho sobre las fermentaciones. Algunas diastasas; pepsina, lab-fermento, lipasa gástrica, no obran sino en medio ácido; otras, como la tripsina, la erepsina necesitan un medio alcalino; por último, la esteapsina y algunas otras son indiferentes.

6) **Influencia de los productos de la fermentación y de las sustancias fermentescibles.** — Cuando alcanzan cierta concentración, son tóxicos para los fermentos; así, el micoderma aceti se desarrolla en medio alcohólico; pero una proporción de alcohol superior a 13 % lo debilita y lo

destruye. Asimismo la levadura sólo puede soportar concentraciones de alcohol inferiores a 15 % y no desdobra totalmente sino las soluciones de glucosa diluídas (con menos de 15 % de glucosa).

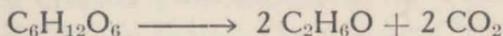
EVOLUCION DEL CONCEPTO DE FERMENTACION. — La fermentación alcohólica fué conocida desde la antigüedad más remota. Debe su nombre de *fermentación* a la efervescencia y la formación de espuma que la acompañan y que provienen del desprendimiento de CO_2 . Fué sólo a fines del siglo XVIIIº cuando empezó a investigarse acerca de su naturaleza y proceso. Sin embargo

Van Helmont (1648), examinando la fermentación del mosto de uva, había comprobado ya que el "gas vinorum" era idéntico al que produce la acción del vinagre sobre el mármol.

Lavoisier (1789) demostró que los productos de la fermentación alcohólica eran alcohol y CO_2 ; que el fenómeno de la fermentación es idéntico a los fenómenos químicos, sometido a las mismas leyes cuantitativas y susceptible por consiguiente de ser expresado por una ecuación química:

glucosa \longrightarrow *alcohol* + *anhídrido carbónico*.

Gay-Lussac (1815), confirma las conclusiones de Lavoisier y luego de establecer la fórmula del alcohol y de la glucosa, da a la fermentación alcohólica su expresión química:



Comprueba además que el mosto de vino, preparado y conservado fuera del contacto del aire, queda inalterado; que basta exponerlo al aire, siquiera unos breves instantes, para que empiece la fermentación.

Cagnard-Latour, Schwann y Kützing (1835-1837) notan que el fermento (levadura) es un ser viviente que se reproduce por brotación y opinan que su acción sobre los azúcares se deriva probablemente de esa vegetación.

Liebig (1839) explica la fermentación con su *teoría de la inestabilidad*. Según él, el fermento es una sustancia nitrogenada sumamente alterable e inestable; al actuar sobre ella el O del aire, las moléculas del fermento se desintegran y la energía liberada por esa descomposición es tal que se comunica a las sustancias fermentescibles que se encuentran en contacto con el fermento, provocando su desdoblamiento.

Berzelius (1839) oponía la *teoría de la catálisis* afirmando que el fermento sólo obra por su presencia como los catalizadores; que la fermentación no es sino un proceso catalítico, después del cual los fermentos quedan inalterados. Veinte años más tarde

Pasteur (1857), inicia sus investigaciones sobre la fermentación alcohólica y pronto asienta las bases de su *teoría vitalista*, demostrando:

que toda fermentación es provocada por un organismo viviente;

que la fermentación está íntimamente ligada a la vida de dicho organismo, empezando y terminando con ella: "No hay fermentación sin vida".

que la levadura vive y obra no solamente en contacto con el O del aire (aerobia) sino también al abrigo del aire (anaerobia);

que las fermentaciones acética, butírica, láctica y la fermentación de la urea se originan también en la acción de fermentos microbianos.

Traube (1858) formula la hipótesis de que todas las fermentaciones producidas por los microorganismos tendrían su causa inmediata en la acción de diastasas o enzimas.

Berthelot (1860) da un comienzo de confirmación a esta hipótesis, cuando consigue aislar de la levadura una substancia que transforma la sacarosa en glucosa y fructosa; pero fracasa en sus tentativas para extraer la diastasa fermentativa.

Buchner (1897). Los hermanos Buchner finalmente, tratando la levadura fresca, lavada, triturada con arena y comprimida (50 y luego 100 atms.) logran separar un líquido amarillo-pardo, algo viscoso, completamente exento de células vivientes y que produce directamente ¹ la fermentación de la glucosa. Esa diastasa de fermentación ha sido llamada *zimasa* ².

Ha quedado así demostrado que los fermentos figurados: bacterias, hongos, levaduras, no actúan directamente sino por las substancias activas (diastasas o enzimas) que segregan, pudiendo afirmarse que todas las fermentaciones son diastásicas.

APLICACIONES DE LA FERMENTACION

INDUSTRIA DEL VINO. — El vino es un líquido obtenido por la fermentación espontánea del mosto de uva fresca. Es una mezcla de muchas substancias disueltas en agua; según Ordonneau contiene más de 10 alcoholes diferentes (etanol, glicerol, etc.), más de 25 ácidos (tartárico, málico, acético, tánico, etc.) libres o combinados, 15 éteres, aldehidos, materias grasas y albuminoideas, sales, azúcar, gomas. De todos estos cuerpos, el más importante es el etanol que se halla en una proporción variable de 7-16 %.

La **vinificación** es la serie de operaciones que tienen por objeto fabricar, mejorar y conservar los vinos. La vinificación de los vinos tintos comprende las siguientes fases:

1. Aunque débil y lentamente: 40 veces más lentamente que la levadura.
2. Del griego *zume* = fermento.

- a) *Prensado de la uva* con prensas especiales o con los pies.
- b) *Fermentación*. El zumo de uva que contiene alrededor de 20-25 % de glucosa y fructosa pasa a las cubas de fermentación, de madera o de cemento armado, colocadas en bodegas cuya temperatura debe permanecer constante alrededor de 20°. Los fermentos (*saccharomyces*) que se encuentran en la película de los granos de uva producen la fermentación. A causa del desprendimiento abundante de CO_2 , la fermentación se inicia muy tumultuosa; la ramazón, la película y otras substancias sólidas son llevadas a la superficie, donde forman una capa llamada *sombbrero*: éste se debe mantener sumergido mediante un sombrero agujereado, para evitar que los *saccharomyces* quemén el alcohol en su vida aerobia ($\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) y que el micoderma aceti transforme el vino en vinagre. Al cabo de una semana, el burbujeo de CO_2 se detiene, el sombrero desciende y se deposita en el fondo de las cubas.

c) *Fermentación secundaria*. El líquido se pasa de las cubas a unos toneles donde continúa la fermentación en forma muy lenta; luego los fermentos precipitan junto con tartratos de K y otros residuos orgánicos, formando la hez o borra.

d) *Clarificación o encolado*. El vino se trasega en otros toneles donde se trata con clara de huevo (tres claras por Hltro.) o con sangre de buey fresca, o con gelatina (12 grs. por Hltro.). El tanino y el alcohol provocan la coagulación de dichas substancias que precipitan arrastrando consigo todas las materias que enturbian el vino. Finalmente el vino clarificado se vierte en toneles, previamente tratados por el SO_2 que destruye los fermentos.

El vino blanco. La película de la uva negra contiene *oenocianina* y *oenolina*, materias colorantes del vino; son insolubles en agua, pero solubles en el alcohol que se forma en el curso de la fermentación; por eso, el zumo de uva, incoloro al principio, va colorándose durante la fermentación. Los vinos blancos se obtienen generalmente con uvas blancas. Puede también prepararse con uvas negras eliminando la película y la semilla antes de la fermentación.

Los vinos espumantes naturales, de los cuales el más preciado es el Champagne, se obtienen por la fermentación en botella. El mosto fermentado, adicionado de azúcar cande (25 grs. por litro) y de levadura seleccionada, se embotella; el CO_2 producido por la fermentación queda disuelto en el vino bajo la presión de 5-6 atmósferas.

DESTILACION DEL VINO. — Coloquemos vino en el balón B (fig. 36) y calentemos suavemente. Los vapores que se desprenden del vino en ebullición se condensan en el refrigerante D y se recoge en E un líquido que es

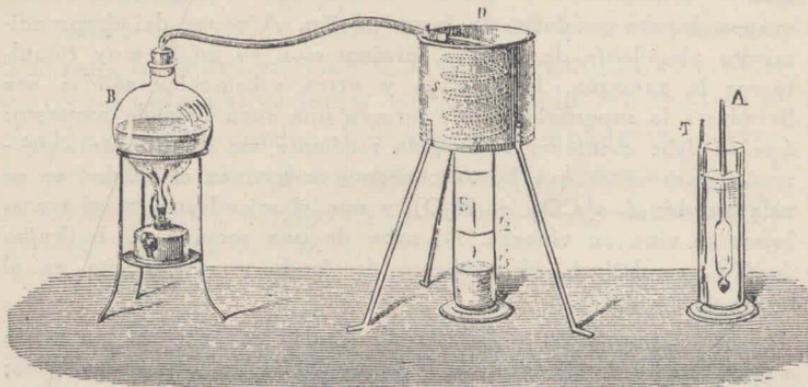


Fig. 36. — Determinación del grado alcohólico del vino.

etanol. Efectivamente, añadiéndole bicromato de K en solución y SO_4H_2 , se forma un compuesto de olor a frutas, que reduce el licor de Fehling; es etanal. Oxidando enérgicamente el líquido destilado, se obtiene etanoico.

DETERMINACION DEL GRADO ALCOHOLICO DEL VINO. — Se usa el alambique de Salleron, representado en la figura 36. Se vierte vino en la probeta E hasta la división 100 y se echa luego en el balón B. Se calienta recogiendo el destilado en la probeta E; cuando el volumen del líquido en E es igual a la mitad del vino empleado, se detiene la operación; todo el alcohol ha pasado a la probeta E. Se agrega entonces agua destilada, hasta llegar a la graduación 100. El alcoholómetro de Gay-Lussac nos da, por simple lectura, el grado alcohólico del vino ensayado.

Pero el grado alcohólico leído corresponde a la temperatura de 15° ; en el caso de que el termómetro T acuse

una temperatura distinta debe hacerse una corrección; las tablas de Gay-Lussac dan el grado alcohólico correspondiente a cada temperatura.

INDUSTRIA DE LA CERVEZA. — La cerveza es una bebida alcohólica, saturada de CO_2 , que se obtiene por fermentación de una infusión de cebada germinada adicionada de lúpulo.

Su fabricación comprende cuatro operaciones:

a) *Maltación* o preparación de la malta. Los granos de cebada limpios se remojan y se hinchan absorbiendo agua. La cebada remojada se extiende por capas de 10-20 cms. de espesor en cuartos cuya temperatura se mantiene a 15° . La germinación empieza y en los gérmenes (fig. 37) se va desarrollando un fermento, el cual segrega dos diastasas: la *amilasa* que transforma el almidón en dextrinas y la *dextrinasa* que desdobra las dextrinas en maltosa. A los ocho días se detiene la germinación y se deseca la cebada al aire libre, tostándola luego a la temperatura de 80° . La cebada tostada se muele; la harina gruesa obtenida se llama *malta*.

b) *Sacarificación* o *braceado*. A la malta colocada en recipientes de cobre de doble fondo se agrega agua caliente (70°), a razón de 250 litros de agua por cien kilogs. de malta. Las diastasas sacarifican el almidón de la cebada y lo transforman en maltosa que se disuelve en el agua. Se filtra para separar los residuos de granos; el líquido filtrado se llama *mosto*.

c) *Lupulación*. Consiste en hervir el mosto con lúpulo: 450 grs. de lúpulo por Hltro. de mosto. Las flores de lúpulo (fig. 37) segregan una resina amarillenta que comunica a la cerveza su sabor amargo y su aroma y contribuye a su conservación.

d) *Fermentación*. El mosto lupulado después de pasar por aparatos de refrigeración es vertido en las cubas de fermentación.

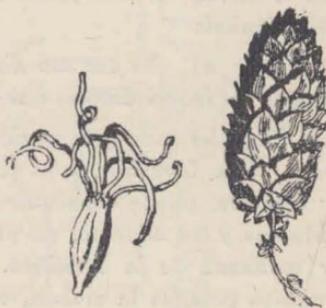


Fig. 37. — Cebada germinada y lúpulo.

Se agrega levadura de cerveza, 300-400 grs. por Hltro. La fermentación, que produce mucha espuma, puede hacerse a la temperatura de 20-25° (alta fermentación), o de 5-10° (baja fermentación); la primera es tumultuosa y rápida; la segunda dura una semana, poco más o menos, pero da una cerveza más aromática. Después de esta primera fermentación se trasega la cerveza a unos toneles de descanso donde acaba de fermentar. La cerveza terminada se embotella y se pasteuriza.

La cantidad de alcohol contenido en las cervezas varía entre 4 y 7 %; en las cervezas inglesas llega hasta 9 %.

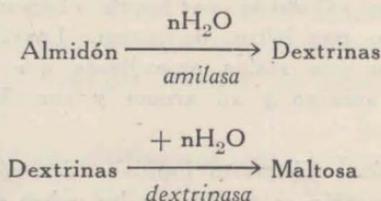
INDUSTRIA DEL ALCOHOL. El alcohol etílico es un producto industrial de suma importancia. Su elaboración encierra cuatro operaciones:

1) **Preparación de los mostos o jugos fermentescibles.** Solas la glucosa y la fructosa son directamente fermentescibles. Podemos, pues, dividir en tres clases las materias primas para la fabricación del alcohol:

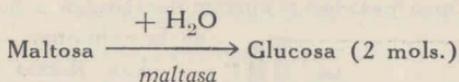
a) *las que son directamente fermentescibles:* zumo de uvas, zumos de frutas dulces, que contienen glucosa y fructosa.

b) *las que requieren una previa inversión:* sacarosa, maltosa. Esa inversión que transforma esos disacáridos en glucosa y fructosa, puede conseguirse ya sea por acción de los ácidos muy diluidos y en caliente, ya por la acción de las diastasas (invertasa y maltasa) de la levadura. La más empleada, especialmente en nuestro país, es la melaza, residuo de la fabricación del azúcar.

c) *las que deben ser sacarificadas y luego invertidas:* son las sustancias amiláceas: almidón de maíz, de trigo, almidón de papas o chuño. El almidón de papa o los granos, triturados y macerados en agua caliente, son sometidos a la acción de la malta (ver pág. 169), la cual, mediante las dos diastasas que segrega, transforma el almidón en maltosa. (*Sacarificación*).



Luego otro enzima, la *maltasa*, segregada por la levadura, desdobra la maltosa en dos moléculas de glucosa:



2) **Fermentación de los mostos.** — Es obra de la levadura que se agrega a los mostos: la *zimasa*, segregada por la levadura, descompone la glucosa y la fructosa en etanol y CO_2 . La temperatura óptima es de $25^\circ\text{-}30^\circ$.

3) **Destilación de los líquidos alcohólicos.** — Para extraer el etanol contenido en los mostos fermentados, se procede a la destilación fraccionada (pág. 12) que se realiza industrialmente en

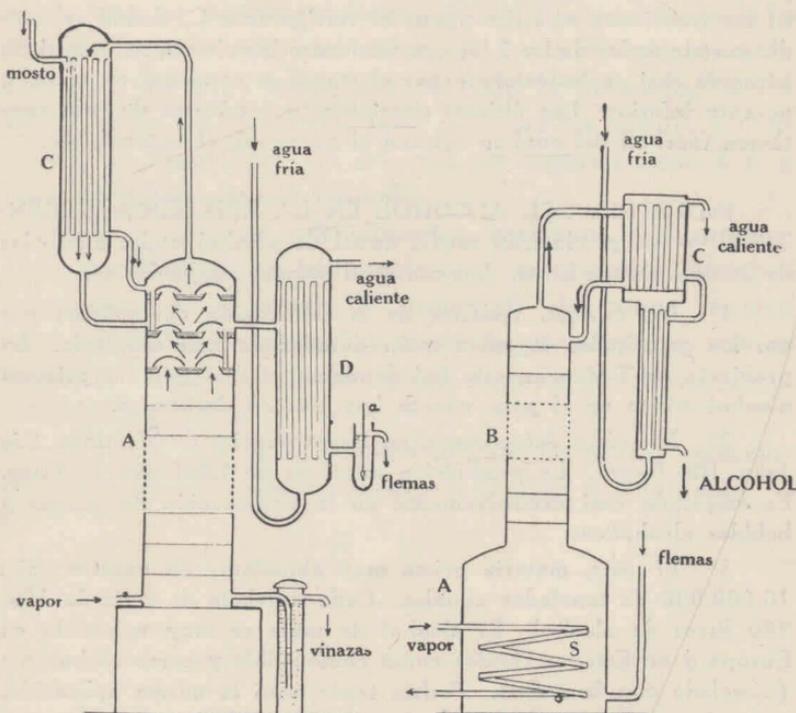


Fig. 38. — Fabricación del alcohol.

unas columnas con bandejas o platillos de burbujeo (figs. 38 y 39); las bandejas desempeñan el mismo papel que las ampollas condensadoras del tubo de Le Bel y Henninger (fig. 4). Las frac-

ciones más volátiles se condensan en el refrigerante D y constituyen las *flemas*; un alcohómetro indica su riqueza alcohólica. Las fracciones más pesadas o *vinazas* descienden a las partes inferiores de la columna.

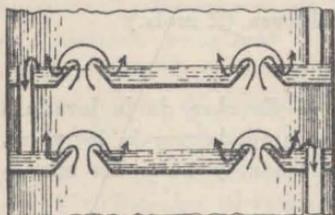


Fig. 39. — Bandejas de burbujeo.

Las flemas contienen etanol (50 % aproximadamente), agua, aldehidos, éteres, ácidos, alcoholes (propanol, butanol, etc.) y otras impurezas. Para eliminar estas sustancias extrañas, se recurre a una nueva destilación fraccionada o rectificación.

4) **Rectificación.** — Las flemas calentadas en A por un serpentín de vapor, destilan y ascienden por la columna de bandejas B; las fracciones volátiles pasan al refrigerante C, donde se condensan alrededor de los $2/3$, que vuelven a la columna; el otro $1/3$, formado casi exclusivamente por el etanol se condensa en el refrigerante inferior. Las últimas porciones, o productos de cola contienen fusel-oil del cual se extraen el propanol, el butanol, etc.

INDUSTRIA DEL ALCOHOL EN LA REPUBLICA ARGENTINA. — La producción media anual de alcohol oscila alrededor de 20.000.000 de litros. Las materias primas empleadas son:

1º *Las melazas*, residuos de la fabricación del azúcar; por eso los principales ingenios están dotados de una destilería. La provincia de Tucumán, que fué donde se fabricó por vez primera alcohol etílico en el país, cuenta hoy con 26 destilerías.

2º *Los vinos defectuosos*, en las provincias de Mendoza, San Juan, Río Negro. La producción anual es de 1.000.000 de litros. Es empleada casi excusivamente en la preparación de grapas y bebidas alcohólicas.

3º *El maíz*, materia prima muy abundante en nuestro país: 10.000.000 de toneladas anuales. Cada tonelada de maíz da 250-300 litros de alcohol. El alcohol de maíz es muy empleado en Europa y en Estados Unidos como combustible y como carburante (mezclado con la nafta). Podría tener aquí la misma aplicación, si se abaratara su precio, todavía superior al de la nafta. La producción de alcohol de maíz alcanza 3.000.000 de litros anuales.

FERMENTOS SELECCIONADOS. — *Son fermentos obtenidos por cultivo y cuidadosamente elegidos, aptos para*

provocar una fermentación racional en un medio favorable a su desarrollo.

Hay, por ejemplo, muchas especies de levaduras, cada una con sus caracteres propios y que influyen distintamente en los procesos fermentativos. Después de muchas observaciones y ensayos, el insigne Pasteur escribía en 1876: "El sabor y las cualidades del vino dependen, en gran parte, de la naturaleza y especie de las levaduras...".

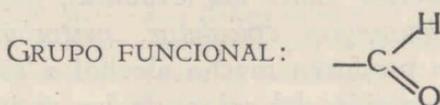
La película de las uvas, en el período de maduración, está recubierta de una multitud de microorganismos: bacterias y levaduras. Entre las levaduras, hay algunas especies (*Saccharomyces apiculatus*, *pastorianus*, *exiguus*, etc.), que no producen mucho alcohol o son demasiado sensibles a la acción del calor, de los antisépticos, a la presencia de otros fermentos. De ahí la necesidad de la selección de las levaduras, para eliminar las débiles y conservar las vigorosas. En general, se separan unas 2 ó 3 razas de levaduras por vidueño.

Las levaduras seleccionadas aceleran la fermentación, impidiendo las fermentaciones secundarias; muchas veces mejoran el aroma o "bouquet" del vino; resisten bien la acción de pequeñas dosis de antisépticos, que es necesario añadir al mosto para destruir las bacterias o fermentos nocivos.

El cultivo y la multiplicación de levaduras seleccionadas se hace en medio azucarado líquido o gelatinoso.

CAPÍTULO XV

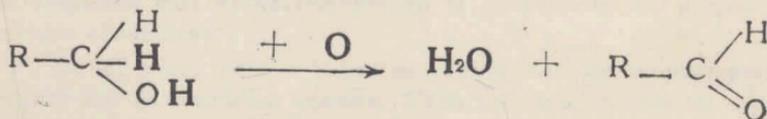
ALDEHIDOS



Los aldehidos son *AL*coholes *primarios* *DE*s*HIDRO*ge*na*D*O*s: son alcoholes primarios que han perdido 2 átomos de H.

La eliminación de esos 2 átomos de H puede conseguirse:

- 1) *por deshidrogenación directa;*
- 2) *por oxidación moderada,* que viene a ser una deshidrogenación indirecta, ya que el O suministrado arranca 2 átomos de H del grupo alcohol primario: $\text{---CH}_2\text{OH}$ para formar agua:



Nomenclatura de los aldehidos (ver pág. 54).

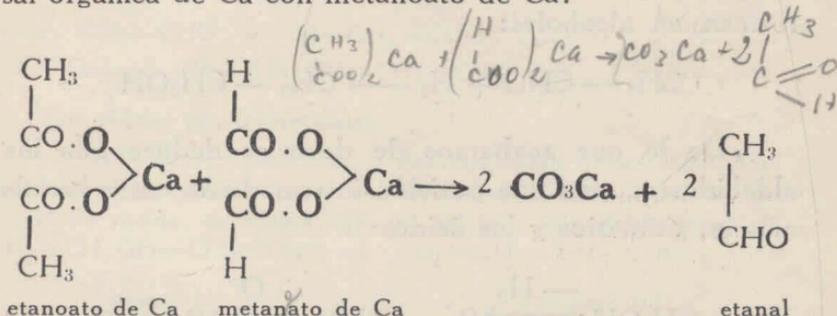
PREPARACION DE ALDEHIDOS. (Métodos generales). — Los aldehidos pueden obtenerse: 1) a partir de alcoholes primarios; 2) a partir de sales orgánicas de Ca o de Ba.

I. **A partir de alcoholes primarios:**

por oxidación moderada, la cual se consigue con oxidantes o con catalizadores (ver: pág. 88).

II. **A partir de sales orgánicas de Ca o de Ba. —**

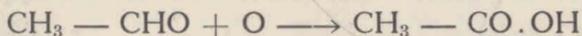
Por destilación seca de una mezcla equimolecular de una sal orgánica de Ca con metanoato de Ca:



PROPIEDADES FISICAS. — El primer aldehído (metanal) es gaseoso; los siguientes son líquidos, hasta C₁₂, incoloros, de olor picante; su temperatura de ebullición es inferior a la del alcohol de origen. A partir de C₁₃ son sólidos e inodoros. Los primeros son solubles en el agua.

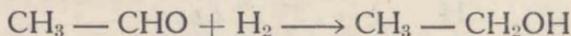
PROPIEDADES QUIMICAS. — Los aldehídos son cuerpos dotados de gran actividad química; se caracterizan por la facilidad de *oxidación* (siendo por lo tanto *reductores*), de *hidrogenación*, de *condensación* y de *adición*.

I. **Oxidación y poder reductor.** — Los aldehídos son muy oxidables, dando el ácido correspondiente. Para algunos (metanal, etanal) la fijación de O se realiza por el solo contacto con el aire, sobre todo en presencia de sales de Cromo o de Cobalto:

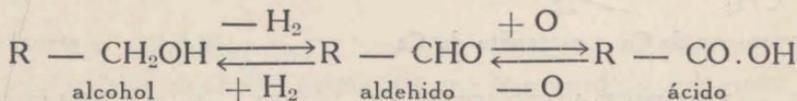


Los aldehidos serán por lo tanto *reductores* enérgicos; efectivamente, reducen el licor de Fehling, el NO_3Ag amoniacal, etc. (véase: Reactivos, pág. 178).

II. **Hidrogenación.** — Los aldehidos reductores, son también fácilmente reducibles por el H. El H naciente y el H en presencia de catalizadores metálicos los transforman en alcoholes:

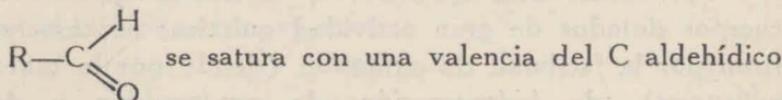


De lo que acabamos de decir se deduce que los aldehidos ocupan una posición intermedia entre los alcoholes primarios y los ácidos:

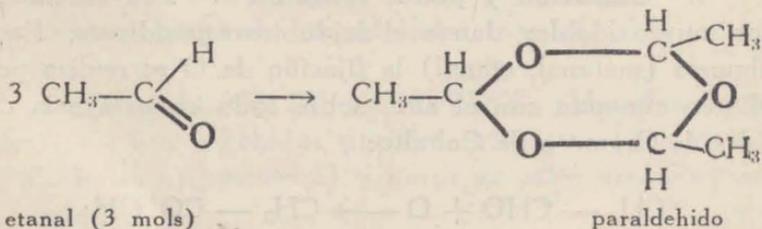


III. **Condensación de aldehidos.** Los aldehidos tienen gran tendencia a la condensación, la cual puede realizarse de 4 maneras:

a) *por polimerización*, determinada por la presencia de SO_4H_2 , Cl_2Zn , ClH , SO_2 , algunas sales. Una de las 2 valencias que unen el C con el O del grupo aldehídico

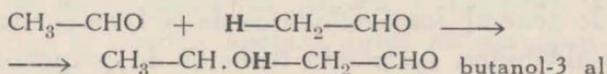


de otra molécula, formándose generalmente *trímeros*. Así, 3 moléculas de etanal dan:



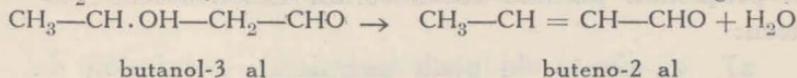
Los trímeros así obtenidos son reversibles: calentados ligeramente con SO_4H_2 , vuelven a dar las moléculas simples de aldehído.

b) *por aldolización*, o condensación de 2 moléculas de aldehído, de la que resultan compuestos que son al mismo tiempo aldehídos y alcoholes; han sido llamados *aldoles*. (Wurtz, 1872).



Los aldoles son irreversibles.

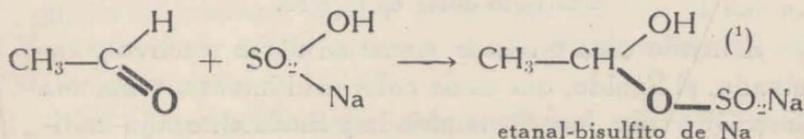
c) *por crotonización*, o deshidratación de un aldol, formándose el agua a expensas del OH alcohólico y de un H del $\text{—CH}_2\text{—}$ vecino; se obtiene así un aldehído con doble ligadura:



d) *por resinificación*, en presencia de soluciones concentradas y calientes de bases alcalinas: HOK, HONa. Al calentar etanal con HOK concentrado, el líquido se vuelve amarillo, luego oscuro y se forma un precipitado que endurece por enfriamiento. La resinificación es una polimerización cuyo mecanismo se ignora

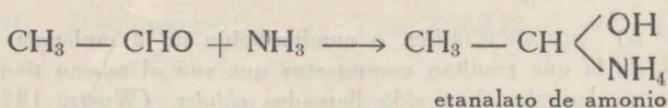
IV. **Productos de adición.** — Vimos que los hidrocarburos etilénicos daban productos de adición sobre la *doble ligadura*. Análogamente, los aldehídos, que tienen un O unido al C por un doble enlace darán productos de adición sobre dicho enlace, que pasará a simple. Los aldehídos se unen por adición con:

a) *los bisulfitos alcalinos*, y el de NH_4 , en solución acuosa concentrada (Bertagnini, 1853):



1. Esas combinaciones bisulfíticas no son derivados sulfonados y no deben escribirse por lo tanto: $\text{C—SO}_2\text{Na}$ (con el S directamente unido al C) sino: $\text{C—O—SO}_2\text{Na}$ (el S se une al C mediante el O).

b) *el amoníaco disuelto* en éter anhidro; los compuestos resultantes o "aldehidatos de NH_4 " son cuerpos cristalinos blancos, solubles en agua, insolubles en éter.

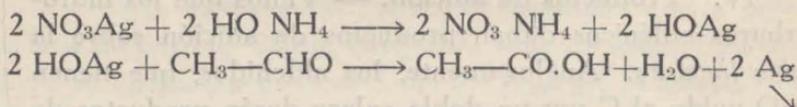


Por lo general, los aldehidatos de NH_4 se condensan como los aldehidos, formando trímeros de estructura cíclica.

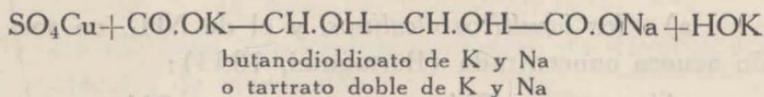
REACTIVOS DE LOS ALDEHIDOS. — Sabemos que los aldehidos, ávidos de O, son poderosos reductores; esa propiedad permite reconocerlos. Efectivamente, reducen:

a) *el nitrato de plata amoniacal*, o solución de NO_3Ag a la cual se agrega NH_3 hasta desaparición del precipitado rojo-pardo que se forma al principio. Se echan unas gotas de aldehido y se calienta suavemente; el líquido ennegrece y se forma un *espejo de plata* sobre las paredes del recipiente.

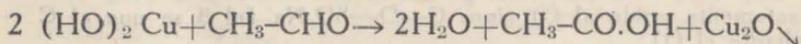
Las reacciones pueden interpretarse así:



b) *el licor de Fehling*, o solución alcalina de SO_4Cu y tartrato doble de K y Na (Sal de Seignette).



Echando unas gotas de etanal en dicho reactivo y calentando, el líquido, que es de color azul intenso, toma una coloración verde, luego anaranjada y finalmente rojo-ladri- llo, siendo este color el del *óxido cuproso* formado, según la reacción:



La reducción es, a veces, tan enérgica que el Cu_2O es reducido a Cu metálico que se deposita en las paredes del tubo de ensayo (ver lámina N^o 3-4).

c) **la fucsina decolorada** (Reacción de Schiff). Una solución de fucsina, de color rojo violáceo, previamente decolorada por el anhídrido sulfuroso (SO_2) o por el sulfito ácido de sodio: SO_3HNa , vuelve a recuperar su color cuando se le añaden algunas gotas de aldehído (v. lámina N^o 5).

ETANAL **$\text{CH}_3 - \text{CHO}$**

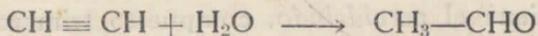
Peso molecular	44,03	Densidad a 0°	0,801
Ebullición		21°	

Sinonimia. — Acetaldehído, aldehído etílico.

PREPARACION. — (Véanse los métodos generales, pág. 175).

I. **Por oxidación del etanol**, con la mezcla crómica. Una solución de bicromato potásico (3 partes) en agua (12 partes) se coloca en un balón (fig. 40). Se prepara luego una mezcla de etanol (1 parte) y SO_4H_2 concentrado (1 parte). La mezcla sulfúrico-alcohólica se vierte gota a gota mediante un tubo de bromo sobre la solución de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ del balón, suavemente calentado al baño-maría. La reacción, fuertemente exotérmica, produce: etanoico (p. de ebul.: 118°), acetal (p. de ebul.: 104°), etanol (p. de ebul.: 78°) y etanal (ebull.: 21°). Un refrigerante de reflujo, enfriado con agua a 25°, condensa los vapores de etanoico, etanol, acetal que vuelven al balón; los vapores de etanal pasan y van a condensarse en un frasco sumergido en hielo.

II. **Por hidratación del acetileno.** — (Procedimiento industrial). En presencia de sales mercúricas, el etino fija agua (pág. 114).



PROPIEDADES FISICAS. — El etanal es un líquido incoloro, muy móvil, de olor sofocante y agradable (olor a manzanas).

Es soluble en agua, alcohol, éter. Temperatura de ebullición: 21°.

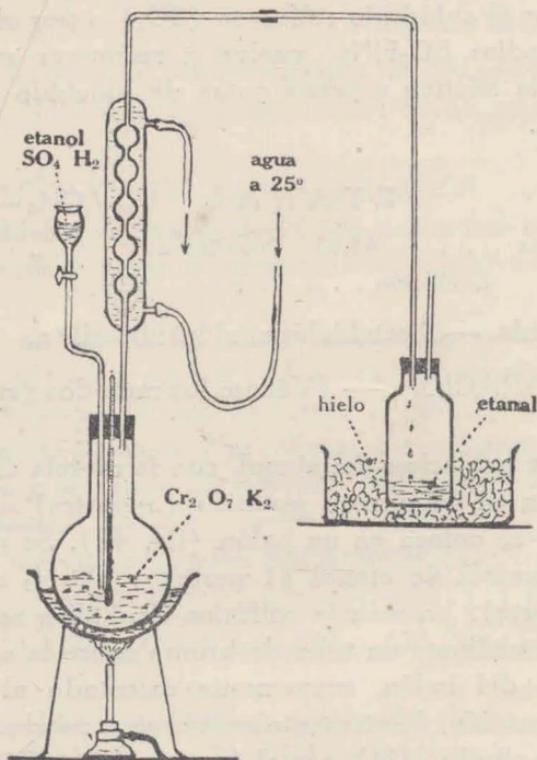


Fig. 40. — Preparación del etanal.

PROPIEDADES QUIMICAS. — Tiene todas las propiedades generales ya descriptas.

- I. **Por oxidación**, da etanoico;
- II. **Por hidrogenación**, produce etanol.
- III. **Polimerización**. — Tratando el etanal a la temperatura ordinaria con un poco de ClH o de Cl_2Zn anhidro, se obtiene el *paraldehido*, compuesto trímero (pág.

176); es un líquido soluble en agua; se solidifica a 12° y hierve a 124°.

Si se opera a *temperaturas inferiores a 0°*, se separan agujas blancas, insolubles en agua; el compuesto así obtenido, el *metaldehido*, se sublima a 115°. Según investigaciones recientes, el metaldehido sería un tetrámero o un exámero: $(\text{CH}_3 - \text{CHO})_4$, $(\text{CH}_3 - \text{CHO})_6$. Se usa como combustible bajo el nombre de "meta", o alcohol sólido.

IV. **Condensación — Resinificación — Productos de adición** (ver pág. 177). — **Reactivos:** (ver pág. 178).

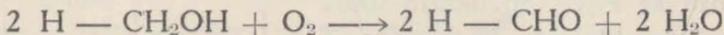
M E T A N A L H — CHO

Peso molecular 30,01 Densidad gaseosa 0,815
Ebullición —21°

Sinonimia: Formaldehido, Formol, Aldehido fórmico.

PREPARACION. — El metanal se prepara industrialmente:

I. **Por oxidación catalítica del metanol**, haciendo pasar una mezcla de vapores de metanol y de aire sobre cok o sobre torneaduras de cobre al rojo:

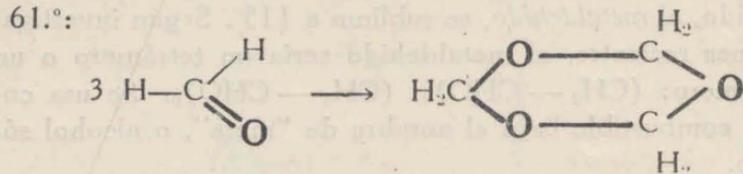


El producto gaseoso obtenido contiene 12-15 % de metanol; disuelto en agua, constituye el *formol* comercial.

PROPIEDADES. — El metanal es un gas de olor sofocante, muy soluble en agua; la solución al 40 % recibe el nombre de "formol"; se le agrega 12-15 % de metanol para evitar la polimerización. Se licúa a —21° y se solidifica a —92°.

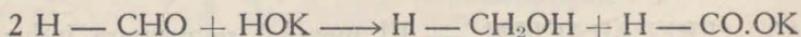
Polimerización. — El metanal se polimeriza fácilmente:

a) *el metanal gaseoso* se transforma rápidamente y en frío en un trímero: *trioximetileno*, sólido que funde a 61.°:



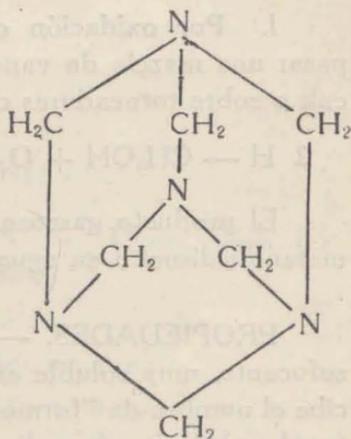
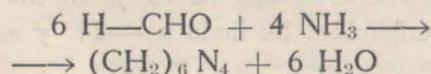
b) *por acción del SO₄H₂ concentrado* sobre el formol a 40 % se depositan unos copos blancos cristalinos constituídos por una mezcla de varios polímeros. Ese producto es el que se expende en el comercio en forma de pastillas y con distintos nombres: *triformol*, *formalina*, *pá-raformol*. Funde a 170°, regenerando el metanal; es empleado para la desinfección.

Acción de los álcalis. — En vez de resinificarse como los demás aldehidos, el metanal es desdoblado por las bases alcalinas en metanol y metanoato:



Con el amoníaco en solución, el metanal reacciona; calentando la solución a la temperatura de 100°, se evapora el H₂O, quedando unos cristales blancos de *urotropina* o *exametileno-tetramina*.

Dicho producto es usado en medicina como disolvente del ácido úrico; en la industria se emplea en la fabricación de resinas sintéticas.



exametileno-tetramina

Con otras substancias. — El metanal se condensa:

con los fenoles, formando la "bakelita";

con la urea, dando el "vidrio orgánico";

con la caseína, formando el "galalit".

Usos. — Desinfección; preparación de urotropina y derivados. Fabricación de materiales colorantes, de resinas, de bakelita, etc.

El lysoform, "el antiséptico moderno" es jabón formado y alcoholizado.

La bakelita, descubierta por Bayer (1872), industrializada por el químico belga Bakeland, es una resina sintética que se obtiene calentando el fenol con el metanal, en presencia de un catalizador: soda caústica, cloruro de zinc, amoníaco; según la temperatura, se forman:

1) la bakelita A, abajo de 100°; es viscosa, amarillenta, soluble en solventes orgánicos;

2) la bakelita B, a 100° y en autoclave; es dura en frío, plástica en caliente y soluble en acetona.

3) la bakelita C, a temperaturas superiores a 100°. Es insoluble, dura y resiste bien el calor; es un excelente aislador. Los usos de la bakelita son muchos: papel bakelizado, placas, madera bakelizada, artefactos eléctricos (llaves, porta-lámparas), barnices, etc.

El galalit (de *gala* = leche, *lithos* = piedra) es una materia plástica, obtenida por condensación de la caseína de la leche con el metanal. Por adición de diversas materias colorantes, toma los más variados aspectos: mármol, marfil, etc.

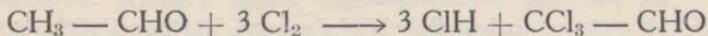
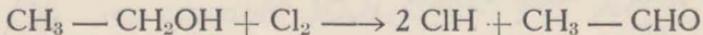
Usos: fabricación de peines, boquillas, bolas de billar, discos, empuñaduras de bastones y de paraguas, etc.

El vidrio orgánico (llamado Prystal en Francia, Pollopas en Alemania), es una substancia dura, transparente, que se puede tornear, labrar, agujerear; insoluble en todos los líquidos y casi irrompible. Resulta de la condensación de la urea con el metanal en caliente y en presencia de un catalizador.

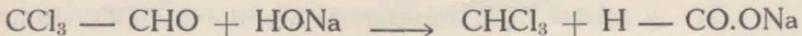
CLORAL **CCl₃ — CHO**

Peso molecular 147,4 Densidad 1,51
 Ebullición 98°

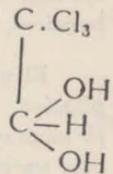
PREPARACION. — El cloral o *tricloroetanal* se obtiene por acción prolongada del Cloro gaseoso sobre el etanol anhidro. Se forma primero etanal; luego en caliente y en presencia de SO₄H₂ el etanal pasa a cloral:



PROPIEDADES. — **El cloral anhidro** es un líquido incoloro, siruposo, de olor picante a frutas; hierve a 98°. Es soluble en alcohol y en éter. Los oxidantes lo transforman en ácido triclor-acético: CCl₃ — CO.OH. Con los álcalis en caliente da cloroformo y metanoato:



El hidrato de cloral. — El cloral anhidro forma con el agua una combinación cristalina, soluble en agua, que funde a 48°. Es el hidrato de cloral, cuya fórmula presenta el caso, muy raro, de 2 hidroxilos unidos al mismo átomo de Carbono.



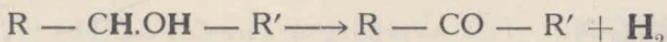
A la temperatura de 98° - 100° se disocia en cloral y sus derivados se emplean en medicina como hipnóticos.

CAPÍTULO XVI

CETONAS

GRUPO FUNCIONAL: —CO—

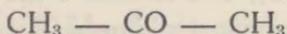
Las cetonas son alcoholes secundarios deshidrogenados.



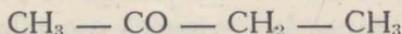
Como en el caso de los aldehidos, la deshidrogenación se logra:

- 1) por deshidrogenación directa;
- 2) por oxidación o deshidrogenación indirecta.

Cetonas simétricas y asimétricas. — Las cetonas son *simétricas* o *asimétricas* según que los 2 radicales alquílicos unidos al — CO — sean iguales o distintos:



cet. simétrica



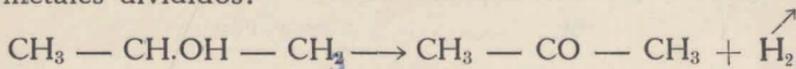
cet. asimétrica

Nomenclatura (véase: pág. 55).

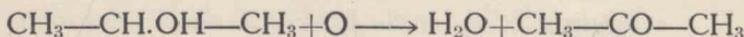
PREPARACION DE CETONAS. — (**Métodos generales**). Las cetonas se obtienen por métodos análogos a los de obtención de aldehidos. Compárense con los indicados en pág. 75.

I. A partir de alcoholes secundarios:

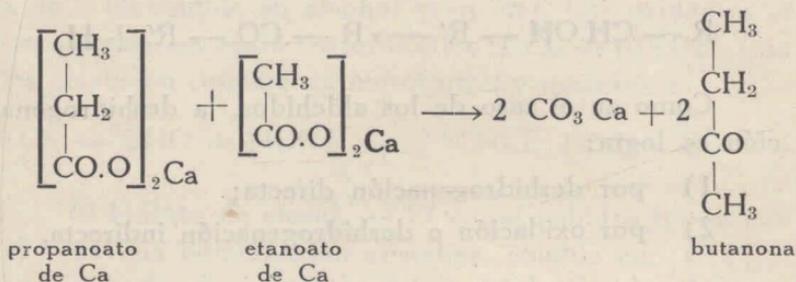
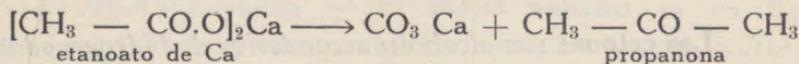
a) por deshidrogenación catalítica, en presencia de metales divididos:



b) por oxidación, con la mezcla crómica o con catalizadores de oxidación:



II. Por destilación seca de sales orgánicas de Ca o de Ba, exceptuando el metanoato. Con una sal se obtiene una cetona simétrica; con dos sales una cetona asimétrica:

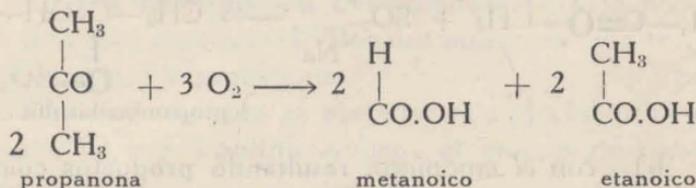


PROPIEDADES GENERALES. — Las cetonas, desde la propanona hasta la decanona (C₁₀) son líquidos volátiles y aromáticos. A partir de C₁₁ son sólidas e inodoras. Las primeras son solubles en agua. La densidad es siempre menor que la del agua y el punto de ebullición inferior al del alcohol correspondiente.

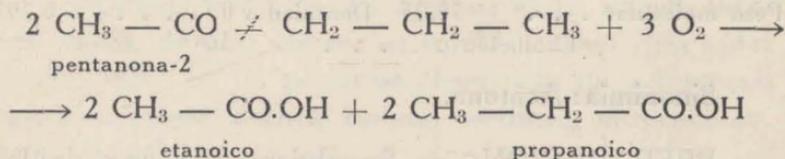
La actividad química de las cetonas es muy parecida a la de los aldehidos.

I. Oxidación. — Las cetonas son poco sensibles a la acción de los oxidantes débiles; los oxidantes fuertes (MnO₄K, NO₃H) en cambio las oxidan con ruptura de la

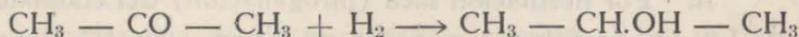
cadena a la altura del grupo — CO — y formación de dos ácidos; recuérdese que la oxidación de un aldehído producía un ácido sólo.



En el caso de las cetonas asimétricas, el grupo: —CO— queda generalmente unido al radical más corto (Regla de Popoff):



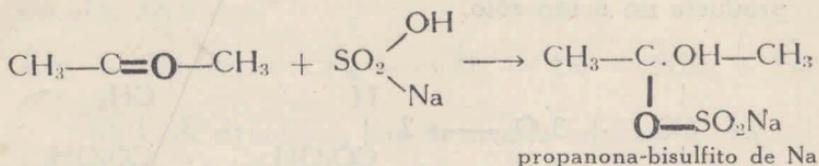
II. **Hidrogenación.** — El H naciente y el H molecular en presencia de catalizadores transforman las cetonas en alcoholes secundarios:



III. **Condensación.** — Las cetonas no se polimerizan como los aldehídos. Pero, en presencia de : ClH, SO₄H₂, Cl₂Zn, agua de cal, se condensan fácilmente con eliminación de agua dando cetonas con dobles enlaces o cetonas cíclicas.

IV. **Productos de adición.** — Los aldehídos dan productos de adición sobre el doble enlace que une el C aldehídico con un átomo de O; del mismo modo, las cetonas que tienen el grupo = C = O, en el cual el C está unido al O por 2 ligaduras, se combinarán por adición:

a) con los bisulfitos alcalinos, formando compuestos cristalizados:



b) con el amoníaco, resultando productos complejos, llamados "cetonaminas" y "cetoniminas".

PROPANONA **CH₃-CO-CH₃**

Peso molecular 58,05 Densidad a 0° 0.792
 Ebullición 56°

Sinonimia: Acetona.

PREPARACION. — Se obtiene por uno de los métodos indicados más arriba. Industrialmente se prepara:

I. **Por destilación de la madera:** véase cap. XIX.

II. **Por destilación seca (pirogenación) del etanoato de Ca.** — Se calienta etanoato de Ca en una retorta de tierra refractaria hasta la temperatura de unos 600°; los vapores de acetona van a condensarse en un balón enfriado (fig. 41).

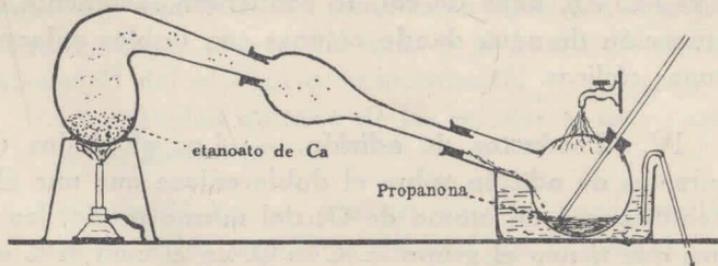
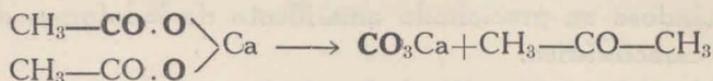
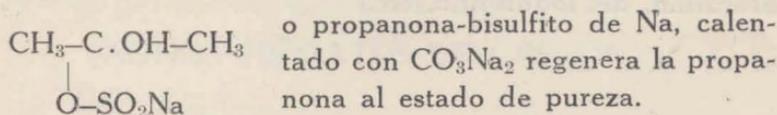


Fig. 41. — Preparación de la propanona.



III. **Por fermentación del almidón**, bajo la acción de un fermento especial, el “*Bacillus macerans*”; se forma CO_2 , H_2 , etanol y propanona.

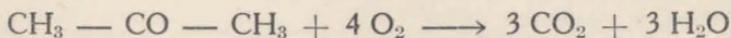
La propanona pura se prepara tratando la propanona comercial con bisulfito sódico; el compuesto cristalizado:



PROPIEDADES. — La acetona es un líquido incoloro, móvil, de olor etéreo; es soluble en agua en todas proporciones. Es un poderoso disolvente de substancias orgánicas: grasas, aceites, resinas, acetileno, nitrocelulosa, acetato de celulosa.

Químicamente, goza de las propiedades generales ya indicadas en las páginas anteriores.

Combustión. — La propanona arde fácilmente con llama azul, produciendo CO_2 y H_2O .



Oxidación. — Da etanoico y metanoico.

Hidrogenación. — Hidrogenada con H naciente (obtenido con la amalgama de Na) da propanol-2.

Productos de condensación y de adición: ver pág. 187.

REACTIVOS. — La propanona se puede reconocer:

a) *por la reacción de Lieben*, o reacción del iodoformo. A una solución de I en IK, alcalinizada con HOK, se agregan unas gotas de acetona; el líquido se enturbia

formándose un precipitado amarillento de iodoformo de olor característico.

b) *por la reacción de Legal.* A una solución de nitroprusiato sódico (al 10 %) se añaden unas gotas de propanona y luego se alcaliniza con unas gotas de HONa. El líquido toma una coloración roja muy intensa (ver lámina Nº 14).

Aplicaciones. — Como disolvente. Preparación del cloroformo, del iodoformo, etc.

CAPÍTULO XVII

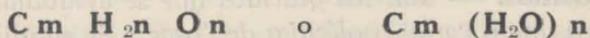
GLUCIDOS

(ANTIG.: HIDRATOS DE CARBONO)

CONSTITUCION. — *Los glúcidos son compuestos:*

1) *formados por C, H, O, siendo la proporción entre el H y el O igual a la proporción en que dichos elementos se combinan para dar agua.*

Responden a la fórmula general:



Por esa razón, los cuerpos que hoy llamamos "glúcidos" se denominaban antiguamente "hidratos de Carbono".

2) *que tienen varias funciones "alcohol" juntamente con una función "aldehído" o "cetona", vecina.*

Las funciones aldehído-alcohol o cetona-alcohol deben ser *vecinas*; además las funciones cetona-alcohol deben encontrarse en el extremo de la cadena:



3) *también se incluyen en el grupo de los glúcidos todos aquellos cuerpos que, por hidrólisis, originan sustancias que presentan los 2 caracteres anteriores.*

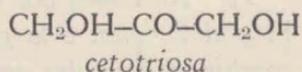
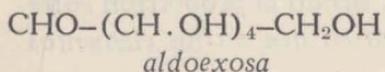
Tales son el almidón, la celulosa, el azúcar, la goma arábica, etc.

CLASIFICACION. — Los glúcidos se dividen en dos grupos: *osas* y *ósidos*.

I. **Osas o Glucosas.** — Son glúcidos no hidrolizables y reductores. Se subdividen en dos clases:

- a) *aldosas*, o glucosas con función aldehído;
- b) *cetosas*, o glucosas con función cetona.

Para indicar el número de Carbonos de la molécula, se intercalan partículas: tri—, tetra— . . . entre el prefijo *aldo* (o *ceto*) y la terminación *osa*. Ejemplos:



II. **Osidos.** — Son los glúcidos que se desdoblán por hidrólisis en una o varias moléculas de “*osas*”. Se subdividen en 2 clases:

- a) *holósidos*, cuando, al desdoblarse, producen solamente *osas*;
- b) *heterósidos*, si la hidrólisis los descompone en “*osas*” y otras sustancias no glúcídicas.

Ejemplos de *holósidos*: la sacarosa, el almidón, la dextrina.

Ejemplos de *heterósidos*: el tanino, la amigdalina; la hidrólisis de esta última da: glucosa (2 mols.), ácido cianhídrico, aldehído benzoico.

En el cuadro siguiente indicamos la clasificación y la nomenclatura oficial y antigua (entre paréntesis) de los glúcidos.

GLUCIDOS
(Hidratos de Carbono)

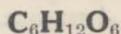
OSAS (monosacáridos)	}	<p>Aldosas. Ej.: Aldoexosa o glucosa.</p> <p>Cetosas. Ej.: Cetoexosa o fructosa.</p>
OSIDOS (Azúcares hidrolizables)	}	<p>Holósidos { <i>diholósidos</i> (disacáridos): Sacarosa, lactosa, maltosa.</p> <p><i>poliholósidos</i> (polisacáridos): Almidón, celulosa, dextrinas.</p> <p>Heterósidos (Glucósidos): Tanino, salicina, amigdalina.</p>

En las páginas subsiguientes haremos un breve estudio de:

- I. *Las osas.* Propiedades generales. Glucosa.
- II. *Los diholósidos.* Generalidades. Sacarosa.
- III. *Los poliholósidos.* Almidón. Celulosa.
- IV. *Los heterósidos* o glucósidos.

I. OSAS (Monosacáridos)

Las aldoexosas y cetoexosas forman el grupo más importante de las osas. Unas y otras tienen la misma fórmula bruta:



PROPIEDADES GENERALES DE LAS OSAS. —

Las aldosas y cetosas son sustancias de funciones mixtas: alcohol-aldehído, alcohol-cetona; lo que hace prever que participarán de las propiedades de ambas funciones. Efectivamente:

I. **Por sus funciones alcohol,** las osas:

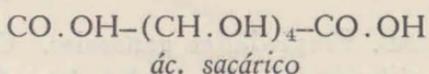
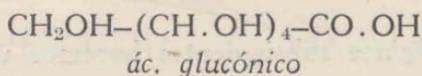
a) *dan ésteres, al combinarse con los ácidos y con los anhídridos.* Como la esterificación completa introduce 5 grupos alquílicos, se deduce que las osas tienen 5 grupos alcohol.

b) *dan glucosatos, fructosatos, al reaccionar con las bases alcalinas o alcalino-térreas.*

II. **Por su función aldehído o cetona,** las glucosas:

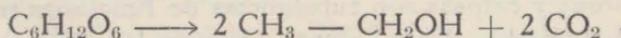
a) *se hidrogenan fácilmente mediante el H nascente o el H molecular catalítico, dando exanoexoles o exitas: manita, sorbita.*

b) *se oxidan como los aldehídos y las cetonas, formando ácidos: monoácidos y diácidos:*



c) *son reductoras.* Las aldosas reducen el licor de Fehling y el nitrato de plata amoniacal en caliente, con formación de Cu_2O y de Ag metálica respectivamente. Las cetosas, aunque no poseen el grupo reductor aldehídico, son también reductoras, atribuyéndose dicho poder a la proximidad de la función alcohol.

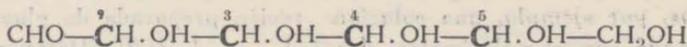
III. **Fermentación.** — En el cap. XIV ha sido estudiada la fermentación alcohólica de la glucosa. Las demás osas naturales: galactosa, fructosa, manosa, son también fermentescibles; los productos de la fermentación son siempre: etanol y CO_2 :



IV. **Caracteres bioquímicos y nociones sobre su síntesis natural** (véase cap. XXXI).

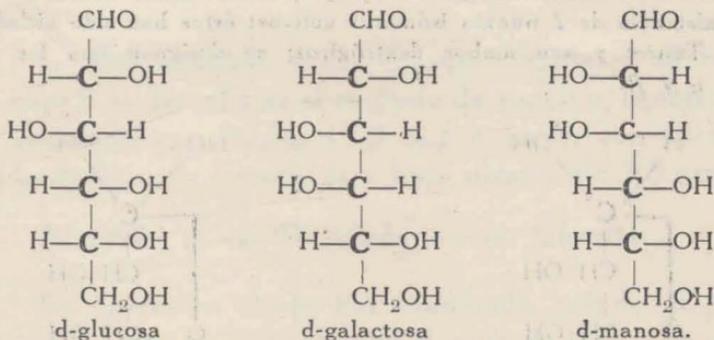
Fórmulas de constitución. Isomería óptica.

1) *De las aldoexosas.* La fórmula semi-desarrollada común a todas las aldoexosas es:

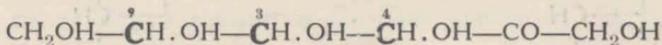


En esa fórmula figuran 4 Carbonos asimétricos: 2º, 3º, 4º, 5º. Por consiguiente, deben existir $2^4 = 16$ aldoexosas isómeras o enantiomórficas: 8 que desvían la luz polarizada a la derecha (dextrógiras) y 8 que la desvían a la izquierda (levógiras). Hay además 8 racémicas desdoblables.

De todas esas aldoexosas posibles, tres se encuentran en la naturaleza, siendo las 3 dextrógiras; son la d-glucosa, la d-galactosa y la d-manosa:

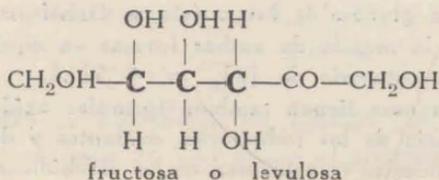


2) *De las cetoexosas.* Tienen todas la siguiente fórmula semi-desarrollada:



Por tener 3 Carbonos asimétricos: 2º, 3º, 4º, son posibles $2^3 = 8$ formas isómeras ópticamente activas: 4 dextrógiras y 4 levógiras, amén de las 4 formas racémicas.

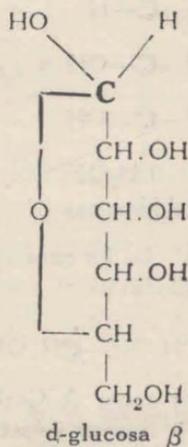
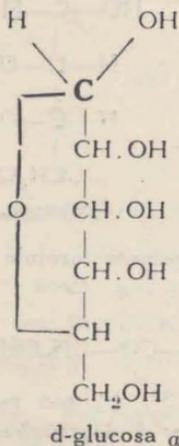
En la naturaleza existe una sola cetoexosa y es levógira; es la fructosa, o levulosa, o azúcar de frutas:



Mutarrotación. Fórmulas oxídicas.

El poder rotatorio de las osas presenta una anomalía. Tomemos, por ejemplo, una solución recién preparada de glucosa; observada con el polarímetro, da: $[a]_D = + 109^\circ$. Después de unas 20 horas, el ángulo de rotación de la misma solución es $[a]_D = + 52,^{\circ}5$.

El estudio de la variación del poder rotatorio (*mutarrotación*) y de otras particularidades notadas en las glucosas sugirieron a Tollens y a Haworth la idea de una estructura especial de las osas; las fórmulas *oxídicas* propuestas por dichos sabios, y confirmadas experimentalmente por el mismo Haworth últimamente, demuestran una constitución heterocíclica. En estas fórmulas aparece un nuevo C asimétrico (el n° 1) lo que trae como consecuencia la existencia de 2 nuevos isómeros activos; éstos han sido aislados por Tanret y son ambos dextrógiros; se designan con las letras α y β :

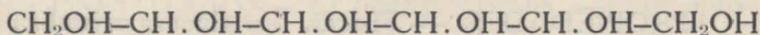
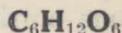


El poder rotatorio de la glucosa α es $[a]_D = + 113,4$; el de la glucosa β es $[a]_D = + 19$; la solución fresca de glucosa contiene mucha glucosa α ; luego ésta se transforma parcialmente en glucosa β ; la mezcla de ambas formas en equilibrio: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ tiene un poder rotatorio de $[a]_D = + 52,^{\circ}5$.

Las demás osas tienen también fórmulas oxídicas.

En presencia de los reductores, oxidantes y demás reactivos, las formas oxídicas se transforman en las aldehídicas o cetónicas.

GLUCOSA



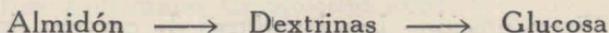
Peso molecular 180,1 Fusión 146° $[\alpha]_D = + 52,5$

Sinonimia: Exano-pentol-al, Dextrosa, Azúcar de uva.

Estado natural. — Se encuentra en la uva madura, en la miel, en las frutas dulces. Existe también en la orina de los diabéticos, en los músculos, en el hígado.

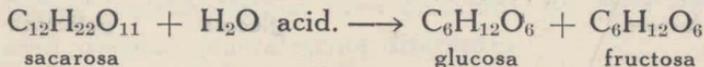
PREPARACION. — La glucosa se obtiene por hidrólisis:

I. **Del almidón** (generalmente: fécula o almidón de papa). — Se calienta el engrudo de almidón, ligeramente acidulado con SO_4H_2 (0,3 %) o mejor con ClH , o ácido oxálico, en autoclaves y bajo presión de 2-3 atms.:



La operación se da por terminada cuando el producto obtenido no colorea más el agua de iodo. Se neutraliza entonces con creta (CO_3Ca) y se filtra para separar el SO_4Ca formado; se decolora mediante la filtración sobre negro animal o Carbón activado. El jarabe, concentrado en el vacío, cristaliza por enfriamiento.

II. **De la sacarosa.** — Como veremos más adelante, la sacarosa, bajo la acción de los ácidos diluïdos, se desdobra en glucosa y fructuosa:



Terminada la hidrólisis, se agrega cal, formándose glucosato y fructosato de Ca; como el fructosato de Ca es

insoluble, basta filtrar para separar el glucosato, que una corriente de CO_2 descompone en CO_3Ca y glucosa.

PROPIEDADES. — **Físicas.** La glucosa cristaliza en pequeños cristales blancos, con una mol. de agua; es inodora y de sabor dulce. Soluble en agua y en alcohol. Calentada suavemente, pierde su agua de cristalización a los 86° y luego funde a 146° .

Químicas. — a) *Acción de los álcalis.* La glucosa, calentada con una solución de HONa o de HOK , se vuelve amarilla, luego parda, resinificándose.

b) *Poder reductor.* La glucosa reduce:
el licor de Fehling en caliente, precipitando óxido cuproso. Esta reacción permite dosificar la glucosa;

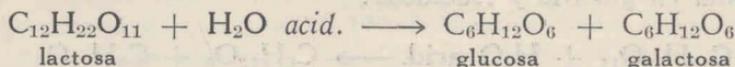
el nitrato de plata amoniacal, formando el espejo de plata. De ahí el empleo de la glucosa para el plateado de los espejos.

c) *Fermentación.* Las levaduras de cerveza desdoblan la glucosa en etanol y anhídrido carbónico. (Véase pág. 156).

OTRAS OSAS. — **La fructosa**¹, o levulosa, o azúcar de frutas, se obtiene por hidrólisis de la sacarosa; ésta, como sabemos, se desdobla en glucosa y fructosa

La fructosa natural es levógira: $[\alpha]_D = -92^\circ$.

La galactosa resulta de la hidrólisis de la lactosa o azúcar de leche:



1. La fructosa es levógira; de ahí el nombre de **LEVULOSA**; pero, como hay también una levulosa dextrógira, juzgamos más conveniente el nombre de *fructosa* que tiene además la ventaja de señalar el origen de aquella osa.

II. DIHOLOSIDOS (Disacáridos)

CONSTITUCION – CLASIFICACION. — Los **diholósidos** resultan de la condensación de 2 moléculas de osas con eliminación de una molécula de agua.

Se dividen en:

1) *diholósidos reductores*: son aquellos en los cuales las 2 mols. de osas se han unido por el C aldehídico (o cetónico) de una y un C alcohólico de la otra; de esa manera queda un grupo reductor libre que puede precipitar Cu_2O del licor de Fehling.

Ejemplos: la lactosa, la maltosa.

2) *diholósidos no-reductores*: son aquellos en los cuales las 2 mols. de osas se unen por sus Carbonos aldehídicos o cetónicos, de manera que los grupos reductores desaparecen. No tienen acción sobre el licor de Fehling.

Ejemplo: la sacarosa.

Los principales diholósidos son:

la *sacarosa*, o azúcar de caña o de remolacha;

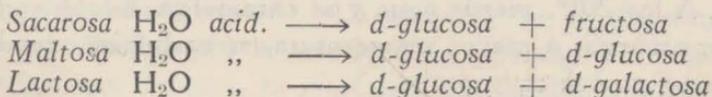
la *lactosa*, o azúcar de leche.

la *maltosa*, o azúcar de malta.

PROPIEDADES GENERALES. — Las tres más interesantes son:

I. **Poder reductor.** — Según queda dicho, falta en algunos, v. gr. en la sacarosa. La maltosa y la lactosa, en cambio, reducen el licor de Fehling y el nitrato de Ag.

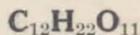
II. **Hidrólisis.** — Calentados con ácidos minerales (SO_4H_2 , ClH) diluídos o sometidos a la acción de ciertas diastasas, los diholósidos fijan una mol. de agua dando 2 mols. de osas generalmente diferentes:



III. **Fermentación.** — Los diholósidos no fermentan directamente. Pero previamente hidrolizados por ácidos o por los mismos fermentos, sufren la fermentación.

Pasemos ahora a estudiar el principal diholósido, la *sacarosa*.

SACAROSA



Peso molecular 342,17 Fusión 160°
[α]_D = + 66° 5

Sinonimia: Azúcar de caña, azúcar de remolacha.

Estado natural. — Se halla: en la caña (15-20 %); en la remolacha azucarera (10-16 %); en el maíz, en el sorgo, en la banana, y en otras muchas plantas.

FABRICACION DEL AZUCAR. — (Véase más adelante).

PROPIEDADES DE LA SACAROSA. — **Físicas.** La sacarosa cristaliza en cristales monoclinicos; cuando los cristales son grandes e incoloros, recibe el nombre de *azúcar candé*. Se obtiene éste concentrando por el calor una solución acuosa de azúcar y dejándola enfriar en un recipiente metálico en el cual se han tendido hilos; los cristales se forman sobre los hilos.

Es soluble en agua: 2 Kgs. en 1 litro a 20°; 5 Kgs. en 1 litro a 100°. Las soluciones acuosas de sacarosa son dextrógiras: [α]_D = + 66°,5.

Químicas. — 1) *Acción del calor.* Calentada a los 160°, la sacarosa funde; el líquido obtenido da, por enfriamiento, una masa vítrea amarillenta, vulgarmente llamada "caramelo".

A los 200°, pierde agua y se carameliza, adquiriendo sabor amargo; a mayor temperatura, se carboniza, dando carbono poroso muy puro.

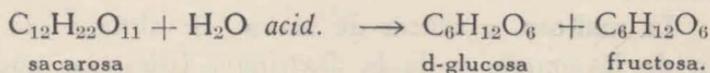
2) *No es reductora.* No reduce el licor de Fehling, ni el nitrato de Ag.

3) *Inversión de la sacarosa.* La sacarosa sufre un desdoblamiento bajo la acción de:

ácidos minerales muy diluídos y en caliente;

ciertas diastasas: *invertasa* de la levadura de cerveza, *emulsina* de las almendras margas.

Los productos de esa hidrólisis son: d-glucosa y fructosa:



La mezcla de d-glucosa y de fructosa así obtenida es levógira: $[\alpha]_D = -19^{\circ},7$. Por ese motivo recibe el nombre de *azúcar invertido*. En efecto, la sacarosa es dextrógira: $[\alpha]_D = + 66^{\circ},5$; la d-glucosa es dextrógira:

$[\alpha]_D = + 52^{\circ},5$; la fructosa es levógira: $[\alpha]_D = -92^{\circ}$.

Ahora bien, el poder rotatorio izquierdo de la fructosa es mayor en valor absoluto que el poder rotatorio derecho de la d-glucosa; por consiguiente, el poder rotatorio de la mezcla (d-glucosa y fructosa) será levógiro:

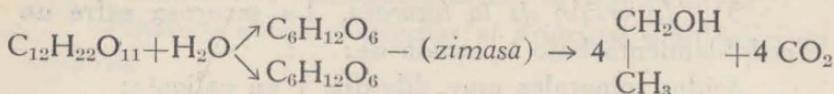
$$[\alpha]_D \text{ del azúcar invertido} = \frac{(-92^{\circ}) - (+ 52^{\circ},5)}{2} = \frac{-39^{\circ},5}{2} = -19,07$$

Por lo tanto, en la hidrólisis, la sacarosa ha sufrido un cambio de signo óptico, una *inversión* en su poder rotatorio.

Naturalmente, el azúcar invertido, formado por osas, tendrá todas las propiedades de aquéllas: reducción del licor de Fehling, resinificación por los álcalis concentrados, etc.

4) *Fermentación.* La sacarosa no es directamente fermentescible por la levadura de cerveza. Pero ésta segrega una diastasa, la *invertasa*, que desdobra la sacarosa

en glucosa y fructosa, las cuales fermentan directamente por acción de la *zimasa*, también segregada por la levadura,



OTROS DIHOLOSIDOS. — **La lactosa**, o azúcar de leche. Es muy poco soluble en agua fría. Es dextrógira: $[\alpha]_D + 55^\circ,3$. Es reductora. Por hidrólisis da glucosa y galactosa.

La maltosa, o azúcar de malta. Se obtiene por acción de la *amilasa* y de la *dextrinasa* (diastasas que se desarrollan en la germinación de la cebada) sobre el engrudo de almidón. Es muy dextrógira: $[\alpha]_D = + 136^\circ$. Es reductora. Por hidrólisis da 2 moléculas de glucosa.

FABRICACION DEL AZUCAR. — La sacarosa se encuentra principalmente en la caña azucarera y en la remolacha, en proporciones variables: 10-20. %

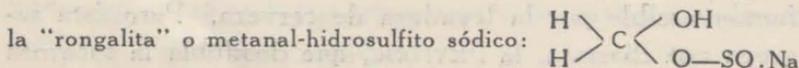
1. **Extracción del azúcar de caña.** — La caña, cosechada antes de la floración, se pela, se despunta y se corta en pedacitos. Se la somete entonces al

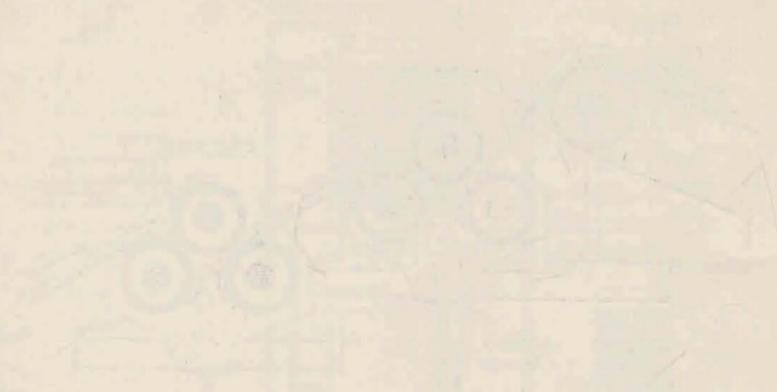
a) *Trapichado* haciéndola pasar entre 3 cilindros horizontales huecos, interiormente calentados con vapor de agua; después de pasar así por varios trapiches, la caña queda aplastada y exprimida, obteniéndose el jugo azucarado o *guarapo* y la parte fibrosa o *bagazo* que se utiliza como combustible.

b) *Sulfitado*. El jugo de caña contiene fermentos, que hay que eliminar; esto se consigue tratando el jugo con una corriente de anhídrido sulfuroso: SO_2 .¹

c) *Encalado* o *defecación*. El guarapo sulfitado contiene diversas impurezas: albúminas, gomas, sales, ácidos orgánicos, etc. Para quitar estas sustancias extrañas, se pasa el jugo a unas calderas de doble fondo, llamadas *defecadoras*, en las cuales es

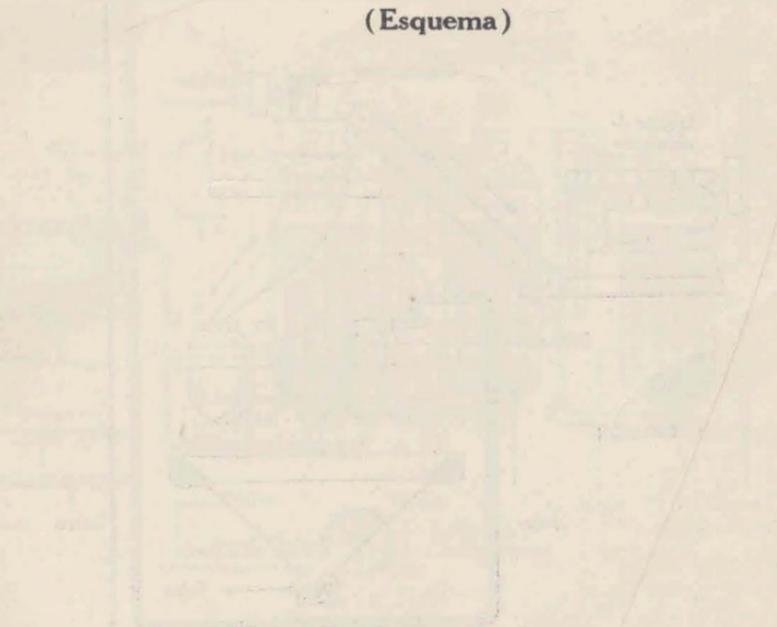
1. En algunos ingenios modernos se reemplaza el SO_2 por

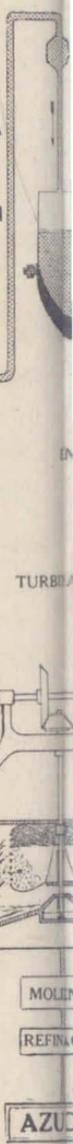
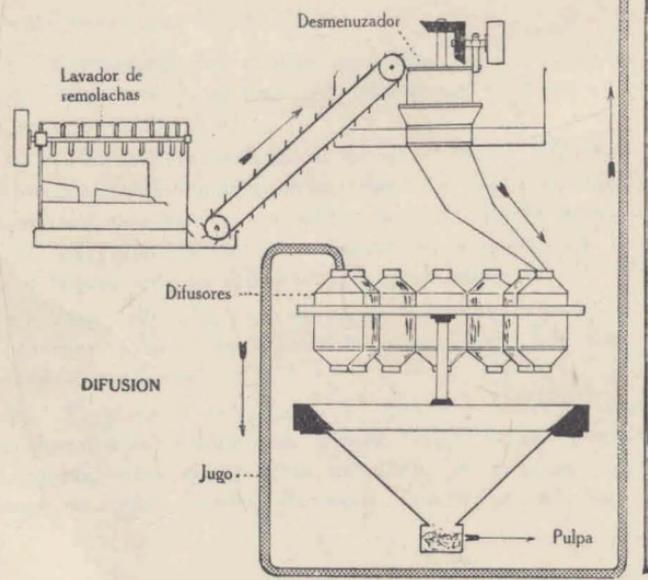
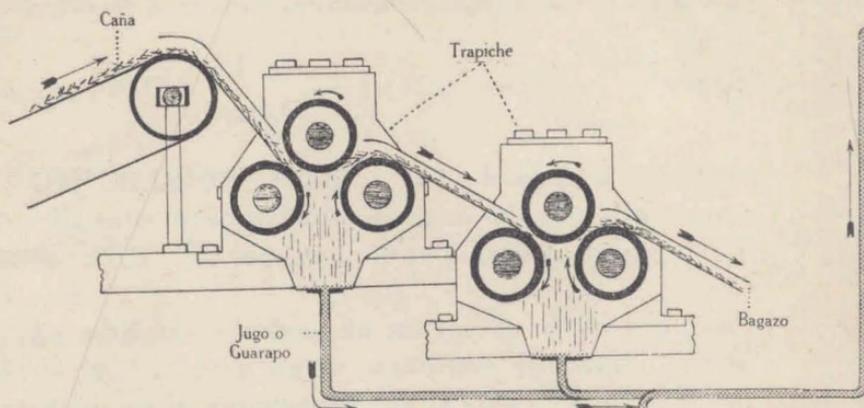


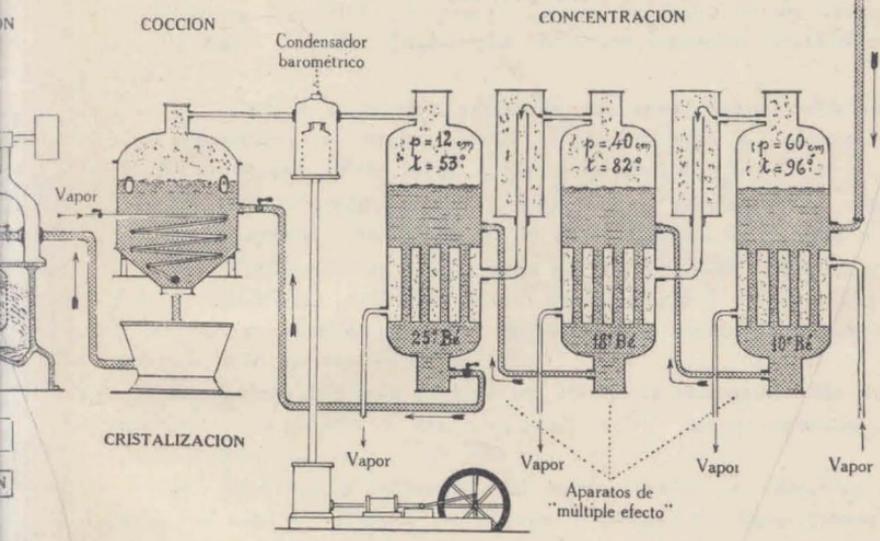
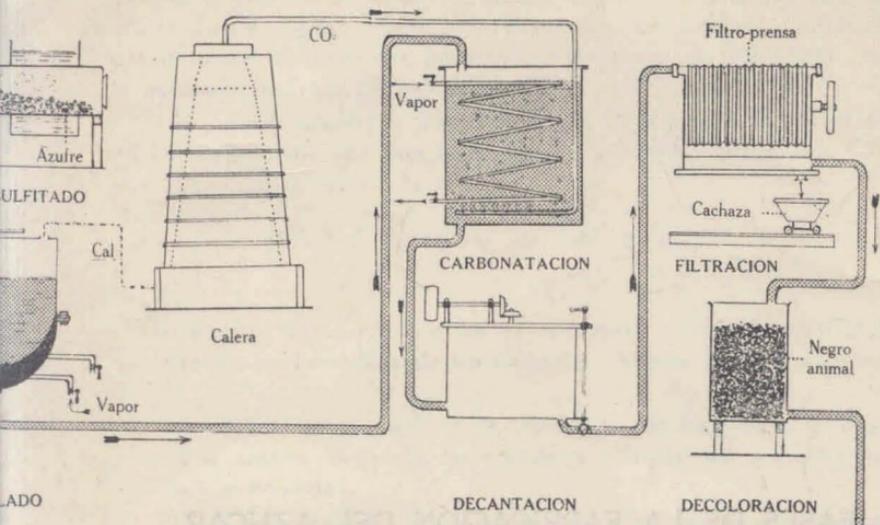


FASES DE LA FABRICACION DEL AZUCAR

(Esquema)







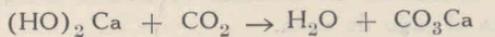
The background of the page features a very faint, light-colored schematic diagram of a sugar mill. It shows a complex arrangement of rectangular and circular components, likely representing different stages of the sugar production process such as crushing, mashing, and clarification. The diagram is centered and occupies most of the page's area.

FASES DE LA FABRICACION DEL AZUCAR

(Esquema)

calentado con vapor a 60° primero, luego a 95°, mientras se le añade una lechada de cal, que neutraliza los ácidos, desdobra y precipita las albúminas y las gomas; el exceso de cal forma, con la sacarosa, sucrato de calcio.

d) *Carbonatación y decantación.* El jugo encalado, calentado en cubas, se trata por una corriente de anhídrido carbónico: CO₂, para eliminar el exceso de cal:



y transformar el sucrato de Ca en sacarosa y CO₃Ca. El CO₃Ca se deposita en las cubas de decantación. Luego el jugo se somete a la

e) *Filtración y decoloración* mediante filtros-prensa y negro animal o carbón activado, que retiene además las materias que aún puede arrastrar.

f) *Concentración.* El jugo lleva consigo una buena cantidad de agua y marca sólo alrededor de 10° Bé. Mediante la ebullición a presiones cada vez más reducidas: 600 mm., 400 mm., 120 mm., en aparatos llamados "de múltiple efecto" el jugo se va concentrando hasta 25° Bé. Dicha concentración aumenta rápidamente con la

g) *Cocción* a presión reducida, en unas *tachas*, calentadas con serpentines de vapor, donde el jarabe llega a contener el 85 % de azúcar. Pasa luego a los recipientes de

h) *Cristalización*, donde cristaliza por enfriamiento. Para separar el azúcar cristalizado de la parte líquida, se somete a la

i) *Turbinación* en unos cestos de tela metálica. Merced a la fuerza centrífuga, producida por la gran velocidad de rotación, la parte no cristalizada o *melaza*, es expulsada, quedando el azúcar retenido por las mallas de la tela.

La melaza contiene todavía un 50 % de azúcar; cocida nuevamente, cristalizada y centrifugada, da el "azúcar moreno" o "azúcar de segunda".

j) *Molienda y refinación.* El azúcar molido se disuelve en agua caliente y, después de agregarle sangre de buey fresca o albúmina gelatinosa, sufre una nueva filtración sobre negro animal: la coagulación de la sangre o de la albúmina elimina las sustancias extrañas remanentes y el negro decolora el líquido, que, nuevamente, será concentrado, cocido, cristalizado y turbinado, dando azúcar puro, listo para ser entregado al consumo.

II. **Extracción del azúcar de remolacha.** — *Difusión.* Las remolachas lavadas y desmenuzadas en láminas delgadas son puestas en contacto con el agua caliente (80°) en unos grandes cilindros verticales (*difusores*); el azúcar y las sales minerales atraviesan por ósmosis (difusión) las paredes celulares, mientras las materias albuminoideas, por ser coloides, quedan en el interior de las células.

El jugo azucarado así obtenido se somete a los mismos tratamientos que el jugo de caña.

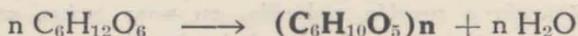
La producción nacional anual de azúcar de caña oscila alrededor de 400.000 toneladas. En 1935-1936 fué de 385.378 toneladas.

Las principales provincias azucareras son: Tucumán, Jujuy y Salta.

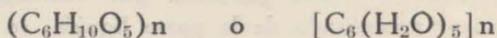
Las plantaciones de remolacha en Río Negro han producido, en 1934, 5.000 toneladas de azúcar.

III. POLIHOLOSIDOS (Polisacáridos).

Los **poliholósidos** resultan de la condensación de n moléculas de osas, con eliminación de n moléculas de agua:



La fórmula general es pues:



Los principales poliholósidos son: el almidón, la celulosa, las dextrinas, el glucógeno, la inulina, etc.

PROPIEDADES GENERALES. — Los poliholósidos se caracterizan por:

- 1) *ausencia de sabor dulce*; son insípidos.
- 2) *estado amorfo*; no cristalizan.
- 3) *insolubilidad*; algunos (celulosa) son insolubles en agua; muchos (gomas, dextrinas, glucógeno) forman con el agua soluciones coloidales; otros se hinchan formando engrudos (almidón).

4) *hidrólisis*. Calentados con agua acidulada, o sometidos a la acción de las diastasas, se fragmentan y se transforman en glucosas. Dicha hidrólisis presenta varias fases, como lo comprobaremos con el almidón.

5) *ausencia de propiedades reductoras*. Los poliholósidos no reducen el licor de Fehling.

ALMIDON $(C_6H_{10}O_5)_n$

Estado natural. — El almidón se halla muy difundido en el reino vegetal, encontrándose en:

a) *las semillas*, especialmente de los cereales: trigo, arroz, maíz (60-70 %), bellotas, castañas, etc.;

b) *las raíces*: mandioca, papas (20-25 % de fécula o chuño);

c) *la médula* de ciertas palmeras: sagú, etc.

EXTRACCION DEL ALMIDON. — I. **De la harina de cereales.** Se amasa la harina, envuelta en un paño, debajo de una corriente de agua, que arrastra el almidón, quedando en el paño el gluten (fig. 42). El almidón arrastrado se purifica por lavados, centrifugación y desecación.

II. **De las papas.** Se rallan las papas; las raspaduras forman una papilla que se coloca en un tamiz con tela metálica; un chorro de agua, que se hace pasar por el tamiz, arrastra la fécula sola (fig. 43); ésta se lava y se seca en estufas.

PROPIEDADES DEL ALMIDON. — 1) **Aspecto.** El almidón es un polvo amorfo, blanco, formado por gránulos microscópicos de distinto tamaño y estructura según su origen (fig. 44). Dichos gránulos observados al mi-

croscopio aparecen constituidos por un núcleo oscuro, llamado *hilo* y por capas concéntricas alternativamente claras y oscuras.

2) **Amilosa y amilopectina.** — Según algunos autores, el almidón estaría formado por 2 sustancias químicas,

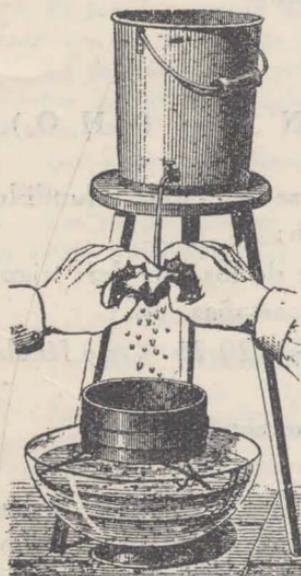


Fig. 42. — Extracción del almidón. — Fig. 43.

camente diferentes: la *amilopectina* o envoltura, y la *amilosa* o parte granulosa interna.

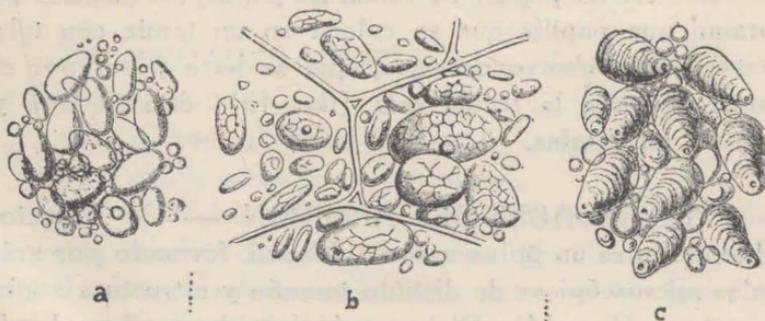


Fig. 44. — a) almidón de trigo; b) de maíz; c) de papa.

3) **Engrudo de almidón.** — Al desleir almidón en agua caliente (80°), los granos absorben agua, se hinchan, rompiendo las capas exteriores de amilopectina; la parte granulosa interna, o amilosa, forma entonces con el agua una masa viscosa llamada *engrudo*.

4) **Acción del iodo.** — El almidón toma una coloración azul intensa en presencia de la solución iodo-iodurada¹. La sensibilidad de la reacción es tal que $\frac{1}{1.000.000^{\circ}}$ de iodo es suficiente para colorar el almidón. El color azul desaparece por el calor (o por adición de un álcali), pero reaparece por enfriamiento.

5) **Hidrólisis del almidón.** — Puede conseguirse por 2 vías:

a) *Por ácidos diluídos*, en caliente. La molécula de almidón se va disgregando en sustancias amiláceas cada vez más simples, hasta llegar al último término, la glucosa. La marcha de la transformación hidrolítica se sigue fácilmente con la solución iodo-iodurada. En una probeta se coloca agua acidulada con SO_4H_2 (2%); se le añade engrudo de almidón y se calienta luego por medio de una corriente de vapor de agua (fig. 45). De tiempo en tiempo, se sacan algunos cc. cúbicos del líquido y se ensayan en un tubo con la solución iodo-iodurada; la coloración



Fig. 45. — Hidrólisis del almidón.

1. Solución iodo-iodurada = iodo disuelto en una solución de ioduro de potasio.

azul intensa al principio, se pone violeta, luego rojo-caoba y finalmente incolora. (Véase lámina: nos. 6, 7, 8).

b) *Por las diastasas* del extracto de malta, o cebada germinada. Dicho extracto contiene 2 diastasas: la *amilasa* que transforma el almidón en dextrinas; la *dextrinasa* que transforma la dextrina en maltosa. Luego la *maltasa*, segregada por la levadura de cerveza, hidroliza la maltosa en 2 mols. de glucosa.

El cuadro siguiente permite fijar las distintas fases de la hidrólisis del almidón:

	Con diastasas	Con ácidos	Coloración con el iodo
	ALMIDÓN	ALMIDÓN	azul intensa
Amilasa	↓ Amilodextrina	↓ Amilodextrina	violeta
	↓ Eritrodextrina	↓ Eritrodextrina	rojo-caoba
Dextrinasa	↓	↓ Acrodextrina	incolora
	↓ Maltosa	↓	incolora
Maltasa	↓ Glucosa	↓ Glucosa	incolora

Nótese que, en la hidrólisis por los ácidos, no hay formación de maltosa.

CELULOSA $(C_6H_{10}O_5)_m$

Las celulosas son los poliholósidos más condensados que se conocen. Forman las paredes de las células vegetales. Las fibras de algodón, de lino, de cáñamo, la médula de saúco, el papel, son celulosa casi pura (90 %). La madera contiene aproximadamente 50 % de celulosa.

PROPIEDADES DE LA CELULOSA.

1) Es un cuerpo sólido blanco, amorfo.

2) **Solubilidad.** — Es insoluble en agua, en alcohol, en éter. Sin embargo es higroscópica y absorbe 6-8 % de agua.

Es soluble en el *reactivo de Schweitzer*: solución amoniacal de hidróxido cúprico. Adicionando ácidos o bases fuertes a dicha solución, la celulosa precipita en copos blancos gelatinosos, que constituyen la *seda Pauly* o seda de París.

3) **Acción de los álcalis.** — Las soluciones alcalinas diluídas no atacan la celulosa, pero sí las soluciones concentradas, formando sólidos transparentes, llamados “álcali-celulosas” (Reacción de Mercer). Un lavado con agua descompone el alcali-celulosa, eliminando la base, pero la celulosa regenerada conserva el brillo sedoso del alcali-celulosa (Seda viscosa).

4) **Acción del ácido sulfúrico.** — Un papel de filtro sumergido unos instantes en SO_4H_2 y lavado inmediatamente se vuelve impermeable, translúcido y tenaz; es el “pergamino vegetal”.

5) **Acción del ácido nítrico.** — En una mezcla sulfonítrica ($3 SO_4H_2 + NO_3H$ concentrados) sumergimos un poco de algodón; después de algunos minutos lo sacamos, lo lavamos y dejamos secar. El producto obtenido es áspero al tacto; se inflama y arde muy rápidamente; se lo

puede colocar y quemar sobre pólvora negra sin que ésta se encienda. Es el *algodón pólvora* o *fulmicotón*. Es una nitrocelulosa.

Las nitrocelulosas contienen una proporción de N variable, que depende de la concentración de los ácidos, de la temperatura, de la duración de la nitración; pero la proporción máxima de N no pasa de 14,5 %. Se dividen las nitrocelulosas en:

a) *Algodones-pólvora*, o trinitrocelulosas. Son explosivos rompedores, con los cuales se cargan las minas, los torpedos, etc. Mezclados con nitroglicerina, forman las pólvoras sin humo.

b) *Algodones-colodión*, o binitrocelulosas. La solución de éstas en la mezcla: éter-alcohol recibe el nombre de *colodión*. El colodión es la materia prima de la fabricación de la *seda Chardonnet*. Tratado con glicerina o aceite de ricino, da el *colodión elástico*, utilizado en cirugía. Disuelto en la nitroglicerina caliente, forma una masa gelatinosa, llamada *dinamita-goma*, explosivo más poderoso aún que la dinamita.

El colodión se disuelve también con el alcanfor empapado en alcohol; se obtiene así el *celuloide*, transparente, plástico, pero inflamable.

6) **Acción del ácido acético.** — Con el ácido acético, la celulosa forma aceto-celulosas. Estas sirven en la preparación de:

a) *barnices celulósicos*, que han adquirido gran importancia en los últimos años; son duros como el esmalte, impermeables al agua, resisten bien al calor;

b) *celita*, solución de aceto-celulosa en la mezcla: alcohol-alcanfor; es transparente y plástica, como el celuloide, y no es inflamable;

c) *seda artificial*, o *celanesa*, de gran aplicación, en particular para el revestimiento de las alas de los aviones, de los dirigibles.

7) **Hidrólisis.** Con el SO_4H_2 diluído e hirviente, la celulosa es hidrolizada, transformándose en dextrinas y finalmente en glucosa ¹.

De todo lo dicho sobre la celulosa, se desprende la importancia de esa substancia y de sus derivados: algodón-pólvora, celuloide, barnices, papel, sedas artificiales ² explosivos.

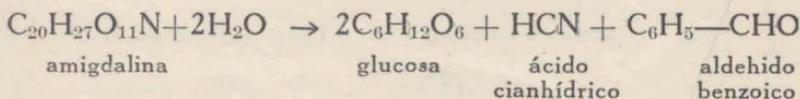
IV. HETEROSIDOS (Glucósidos)

Son los glúcidos que, por hidrólisis (ácida o diastásica), dan osas y otras substancias no glucídicas (ácidos, fenoles, aldehidos, etc.).

Los principales glucósidos naturales son: la *amigdalina*, la *salicina*, la *digitalina*, el *tanino*, la *arbutina*.

Son cuerpos sólidos, incoloros o amarillentos, inodoros, de sabor amargo; poco solubles en agua, solubles en alcohol, éter y benceno. Son, por lo general, levógiros. A menudo van acompañados de la diastasa hidrolítica que los desdobla, pero el glucósido y la diastasa están contenidos en células separadas.

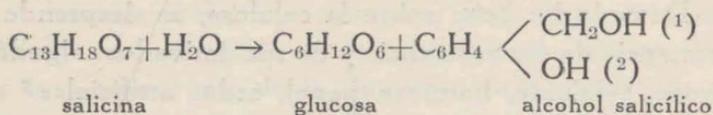
Amigdalina: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$. Contendida en las almendras amargas. Una diastasa, la *emulsina*, la hidroliza en: glucosa, ácido cianhídrico, aldehido benzoico:



1. "Dad un pedazo de madera al químico — decíase cuando Braconnot consiguió glucosa a partir de la madera — y os devolverá un pan de azúcar".

2. La producción mundial de sedas artificiales, que era de sólo 8.000 toneladas en 1910, alcanzó la cifra de 462.000 toneladas en 1935. (Estad. de la Soc. de las Naciones).

Salicina: $C_{13}H_{18}O_7$. Contenida en la corteza de sauce, de álamo. La *emulsina* la desdobra en glucosa y alcohol salicílico:



Digitalina: Se extrae de las hojas de "Digitalis purpúrea". Es una mezcla de varios glucósidos: digitoxina, digitalina, digitonina. Por hidrólisis da: glucosa, galactosa, digitogenina, etc. Es empleada en el tratamiento de las insuficiencias cardíacas, taquicardias, etc.

Tanino: Glucósido, cuya hidrólisis produce glucosa y ácido gálico.

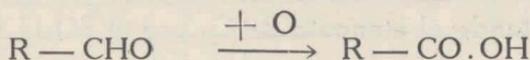
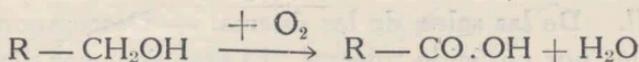
Arbutina: $C_{12}H_{16}O_7$. Contenida en el madroño (*Uva-ursi*); por hidrólisis, con ácidos o con la emulsina, da glucosa e hidroquinona o parafenodiol (Cap.: XXVI).

CAPÍTULO XVIII

ACIDOS

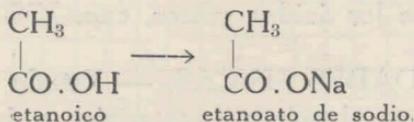
GRUPO FUNCIONAL: —CO.OH

Los ácidos son compuestos que resultan de la oxidación completa de los alcoholes primarios, o de los aldehidos.

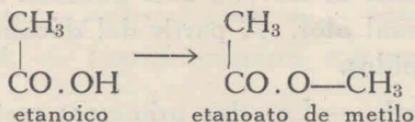


El H del grupo carboxilo (—CO.OH) es activo, sustituible:

por metales, dando sales;



por radicales alquílicos, dando ésteres.



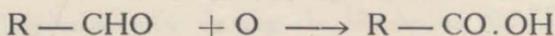
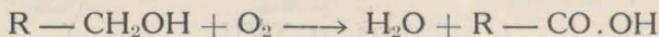
La función ácido puede repetirse en una misma molécula tantas veces como Carbonos primarios tenga.

Nomenclatura de los ácidos. (Véase pág. 57).

PREPARACION DE ACIDOS (**Métodos generales**).

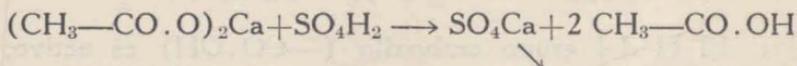
Los ácidos saturados pueden prepararse partiendo:

I. **De los alcoholes primarios o de los aldehidos**, por oxidación mediante la mezcla crómica o una solución alcalina de MnO_4K , o con el NO_3H diluído:



Los hidrocarburos superiores (C_{18} , etc.) por acción del O caliente, bajo presión (15-20 atms.) y en presencia de catalizadores (sales de Mn, Fe, Cu, óxidos de molibdeno, de vanadio) dan ácidos: octodecanoico, esteárico, etc. Durante la guerra europea, 1914-18, fué ensayada en Alemania la fabricación de grasas sintéticas por oxidación directa de la vaselina y parafina (C_{18}, C_{20}) y combinación de los ácidos así obtenidos con el glicol o etanodiol.

II. **De las sales, de los ésteres.** — Descomponiendo las sales por un ácido mineral. El etanoico, por ejemplo, se obtiene tratando el etanoato de Ca por el SO_4H_2 :



Saponificando los ésteres, por los ácidos minerales diluídos, por el agua sobrecalentada, por los álcalis (ver: preparación de los ácidos grasos, cap. XXI).

PROPIEDADES FISICAS. — **Estado físico.** Desde el primero hasta el quinto (pentanoico o ácido valeríánico), son líquidos de sabor cáustico, de olor fuerte y picante. Del sexto al noveno son líquidos cada vez más espesos y de mal olor. A partir del décimo son sólidos, inodoros, insípidos.

Solubilidad. — Los dos primeros: metanoico y etanoico son miscibles con el agua en todas proporciones. Del tercero al noveno, la solubilidad en agua va disminuyendo; a partir del 10° son insolubles en agua, pero solubles en alcohol y en éter.

Ebullición. — La temperatura de ebullición crece de una manera regular, como en toda serie homóloga, en unos 18° - 25° .

Fusión. — El punto de fusión de los ácidos de número impar de Carbonos es inferior al de los ácidos de número par de C, como consta por el gráfico siguiente (fig. 46).

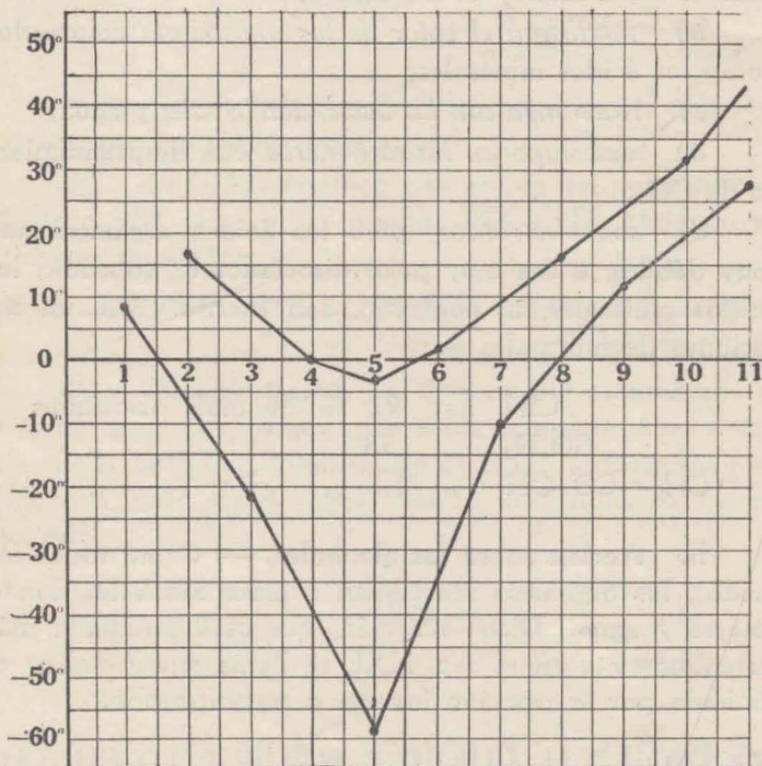


Fig. 46. — Puntos de fusión de los ácidos.

Densidad. — Los 3 primeros son más densos que el agua:

Metanoico: dens. 1,22. Etanoico: 1,05; Propanoico: 1,01.

En los demás, la densidad va disminuyendo con el aumento del peso molecular. Los ácidos de cadena recta son más densos que sus isómeros arborescentes.

PROPIEDADES QUÍMICAS. — I. **Acidez de los ácidos orgánicos.** Los ácidos orgánicos tienen todos los caracteres de la función ácido:

a) *tienen un H activo*, sustituible por metales; el H carboxílico ($-\text{CO}.\text{OH}$) es el único H activo; por consiguiente, según tengan 1, 2, 3 carboxilos, los ácidos orgánicos serán mono, di, tri, ácidos;

b) *modifican el color de los indicadores coloreados* como los ácidos minerales;

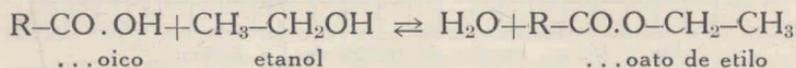
c) *reaccionan con las bases, dando sales y agua*;

d) *descomponen los carbonatos*, con desprendimiento de CO_2 ;

e) *son electrólitos*; pero los ácidos orgánicos son muy débiles, o sea muy poco disociados en solución; los ácidos minerales, al contrario, son fuertes. Así, en soluciones decinormales de:

ClH	hay	92 %	de mols	disociadas
SO_4H_2	„	58	„	„
$\text{CH}_3-\text{CO}.\text{OH}$	„	1,3	„	„

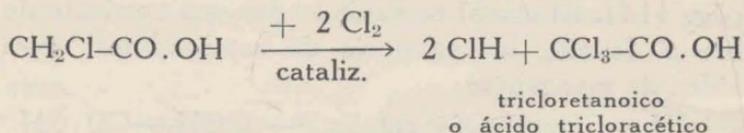
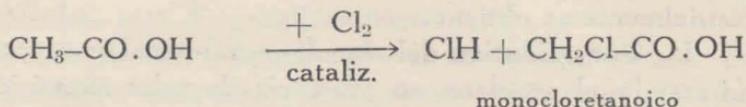
II. **Acción sobre los alcoholes.** — Como todos los ácidos, los orgánicos reaccionan con los alcoholes dando ésteres y agua. Dicha reacción, que será estudiada más detenidamente en el cap. XXI, se llama *esterificación*; es limitada por la reacción inversa o *aponificación*.



III. **Halogenación.** — Los halógenos pueden entrar en la molécula de un ácido, por sustitución:

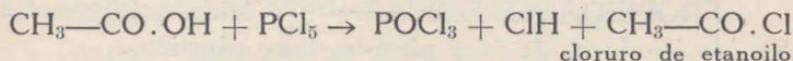
a) *de H en el radical alcohólico*. Bajo la acción de la luz solar o de catalizadores (S, I, Fe en polvo, Al, Cl_3Fe) los halógenos substituyen los átomos de H del

radical alquílico; generalmente se fijan sobre el C vecino del carboxilo. Así:

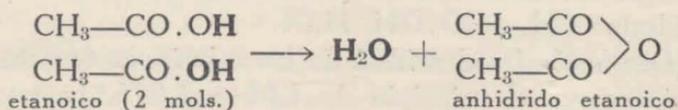


Estos ácidos halogenados son más fuertes, más ionizados que los ácidos ordinarios.

b) *del OH carboxílico*, por acción del percloruro de fósforo, del cloruro de tionilo: SOCl_2 . Se obtienen así cloruros de ácidos:



IV. **Deshidratación.** — Los deshidratantes energícos (v. g: P_2O_5) quitan agua a los ácidos orgánicos, formando anhídridos: 2 moléculas de ácido monoácido pierden una molécula de agua, dando una molécula de anhídrido:



E T A N O I C O $\text{CH}_3\text{—CO.OH}$

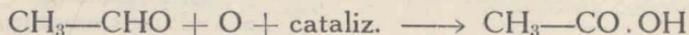
Peso molecular . . .	60,03	Densidad	1,05
Fusión	16°5	Ebullición	118°

Sinonimia. — Acido acético, ácido del vinagre. En latín *acetum* = vinagre.

Se encuentra en los vegetales al estado de ésteres (esencias) o al estado de sales de K, de Ca; en las frutas, en la savia; de ahí su presencia en los productos de destilación de la madera.

PREPARACION. — Puede hacerse por uno de los procedimientos generales ya descriptos más arriba. Industrialmente se obtiene:

I. **Por oxidación del etanal.** — El etanal se prepara hidratando el acetileno en presencia de sales mercúricas (pág. 114). El etanal es oxidado por una corriente de O libre o de aire, en presencia de catalizadores: sales u óxidos de manganeso:



II. **Por destilación seca de la madera.** — Véase capítulo siguiente.

III. **Por la fermentación acética** del etanol, provocada por el “micoderma aceti”. (Ver más adelante: industria del vinagre).

PROPIEDADES FISICAS. — El ácido acético es un líquido incoloro, de olor picante, muy cáustico.

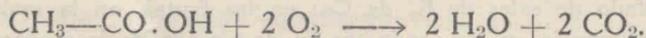
El ácido anhidro se *solidifica* en grandes cristales laminares incoloros, que funden a los 16°5; por su parecido con el hielo, recibe el nombre de “ácido acético glacial”.

Soluble en agua, alcohol, éter en todas proporciones; su disolución en agua va acompañada de contracción y de elevación de temperatura, debido a la formación de un hidrato: $\text{CH}_3\text{—CO.OH, H}_2\text{O}$.

Densidad. La densidad de las soluciones acuosas de etanoico crece al principio de 1,05 a 1,075, luego disminuye; el máximo de densidad (1,075) corresponde a la solución con 77 % de ácido.

Disolvente del S, del P, y de muchos compuestos orgánicos, es muy empleado para la determinación de los pesos moleculares por crioscopia.

PROPIEDADES QUIMICAS. — **Combustibilidad.** El ácido acético es combustible. Arde con llama azul pálida, siendo los productos de la combustión: CO_2 y H_2O .



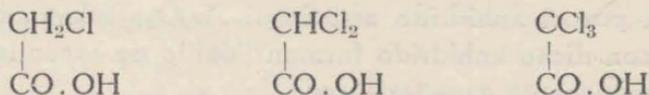
Acido débil. — El etanoico es un ácido muy poco ionizado en solución. En una solución normal, sobre 1.000 moléculas, sólo 4 se hallan disociadas.

Las demás propiedades del ácido acético son las propiedades generales señaladas anteriormente:

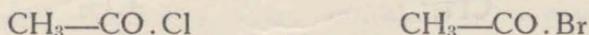
a) con los metales y las bases, da etanoatos y agua.

b) con los alcoholes forma ésteres, con eliminación de agua.

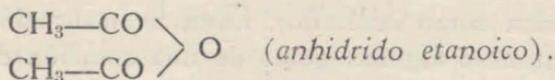
c) la acción directa de los halógenos lo transforma en ácidos: monocloracético, dicloracético, tricloracético:



d) los halogenuros de fósforo, substituyen el OH con producción de cloruro, bromuro de etanoilo:

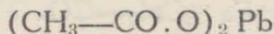


e) el anhídrido fosfórico: P_2O_5 arrebatando una molécula de agua a 2 moléculas de ácido, da anhídrido etanoico:



ETANOATOS O ACETATOS. — Las sales más importantes del etanoico son:

Etanoatos de Pb. — El etanoato neutro:



llamado "Azúcar o Sal de Saturno". Se emplea en tintorería, como mordiente.

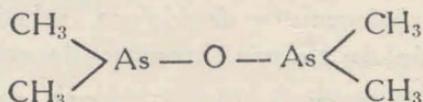
Los etanoatos básicos: $(\text{CH}_3\text{—CO.O})_2\text{Pb}$, $(\text{HO})_2\text{Pb}$ y el $(\text{CH}_3\text{—CO.O})_2\text{Pb}$, 2 $(\text{HO})_2\text{Pb}$ sirven para la fabricación del albayalde o cerusa.

Etanoatos de Cu. — El etanoato neutro: $(\text{CH}_3\text{—$

—CO.O)₂Cu, o “verdete” se usa para combatir el mildew¹ de la vid.

El acetato básico: (CH₃—CO.O)₂Cu, (HO)₂Cu, o “cardenillo”, insoluble en agua, de color azul; pierde agua en contacto con el aire, tomando una coloración verde. Se forma en los utensilios de cobre, por la acción del vinagre u otras substancias que lo producen. Se usa en la preparación del “verde de Schweinfurt”: etanoato-metarsenito de Cobre: (CH₃—CO.O)₂Cu, 3 (AsO₂)₂Cu.

Reactivo de los acetatos. — Los etanoatos se reconocen por el anhídrido arsenioso: As₂O₃; calentados en seco con dicho anhídrido forman “óxido de cacodilo” de olor repugnante característico:



Reconocimiento del ácido acético. Se reconoce por el cloruro férrico, procediendo de la manera siguiente. Se toma una pequeña cantidad de etanoico; se le añade lentamente una solución alcalina de HONa, en presencia de fenoltaleína como indicador, hasta neutralización. Agregando entonces algunas gotas de una solución de Cl₃Fe, el líquido se tiñe de rojo vivo, debido a la formación de acetato férrico: (CH₃—CO.O)₃Fe, que queda disuelto. Se añade una buena cantidad de agua y se calienta hasta ebullición, formándose un precipitado rojo oscuro de acetato férrico básico: Fe (CH₃—CO.O)₂ OH, que es insoluble.

ACIDOS NO SATURADOS

Son los que tienen, en su fórmula, enlaces dobles o triples. Se dividen en: etilénicos y acetilénicos.

1. **Mildew:** Enfermedad de la vid, causada por un hongo *peronospora viticola*, que produce manchas de color de herrumbre en las hojas e impide la maduración de la uva.

de fosfatos, de sales de uranio, acelera la fermentación. Además, el líquido ha de tener sustancias nitrogenadas para la alimentación del fermento.

FABRICACION DEL VINAGRE. — *El vinagre es ácido acético diluido, obtenido por fermentación acética de vinos, sidra, cerveza, alcohol, etc.* ¹. El vinagre del vino contiene 6-10 % de etanoico, éter, etanal, alcohol, etc.

El vinagre se obtiene por varios procedimientos:

I. **Método de Orléans.** — Se fabrica en unos toneles de 200-300 lts. de capacidad, dispuestos horizontalmente y colocados en cuartos de acetificación donde la temperatura se mantiene alrededor de 30°; dichos toneles tienen 2 orificios: uno para la aeración, otro para introducir vino. Se llenan los toneles hasta la

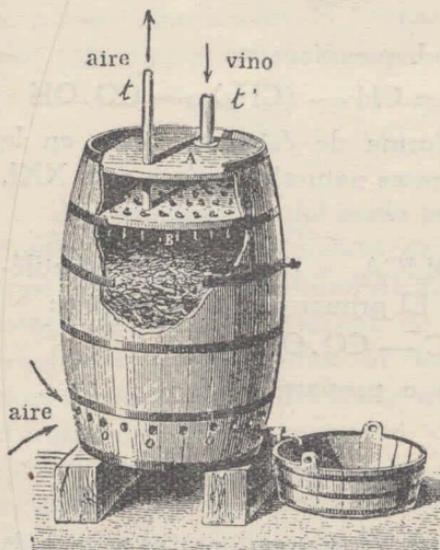


Fig. 47. — Obtención de vinagre (Método alemán).

mitad con vinagre y se siembra el micoderma; se agregan unos 10 litros de vino blanco en cada tonel; al cabo de un mes se sacan 10 litros de vinagre que se reemplaza por una cantidad igual de vino; esta operación se repite entonces cada semana. El método de Orléans proporciona un vinagre fino y aromático.

II. Método alemán.

— Se usan toneles verticales divididos en tres compartimentos por dos tabiques; la parte media se llena con virutas de haya, que ofrecen una gran superficie para el desarrollo del fermento; el tabique superior, agujereado, lleva en cada agujero un hilo por el cual cae gota a gota el líquido (alcohol industrial diluido) que se vierte por el tubo *t'*; unas aberturas practicadas en la parte inferior dan paso a una corriente de aire que sube a través de las virutas y sale por *t* (fig. 47). El vinagre se recoge en r

1. El vinagre de vino debe su aroma: 1° al ácido acético formado; 2° al etanoato de etilo producido por reacción del alcohol sobre el ácido acético; 3° a una pequeña cantidad de aldehído etílico.

y se hace pasar dos o tres veces por el aparato. Este método es rápido pero da un producto de calidad inferior.

III. **Método Lacambre** o del "tonel rotativo". — El tonel rotativo de Lacambre (1855) es horizontal (fig. 48); el aire pe-

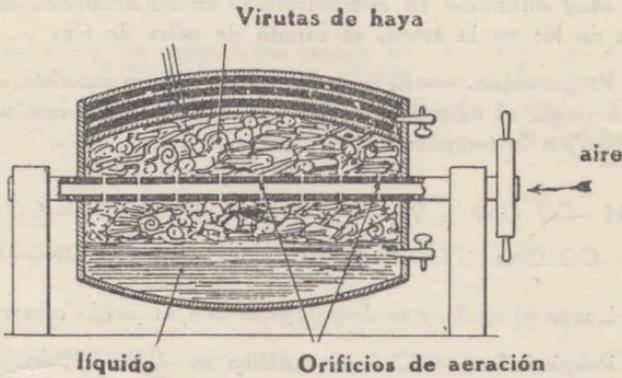


Fig. 48. — Tonel rotativo de Lacambre.

netra por el eje. Hoy día el vinagre se prepara casi exclusivamente por este método llamado de los "acidificadores rotativos" (fig. 49),

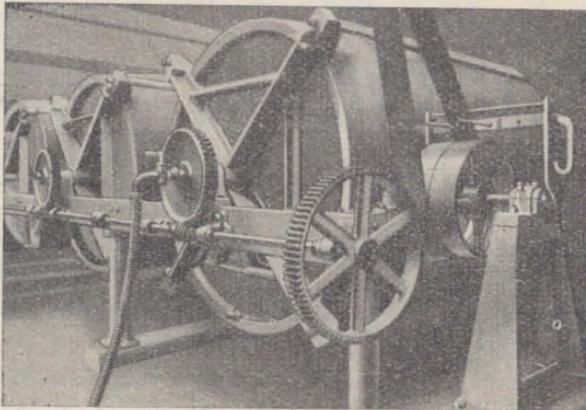


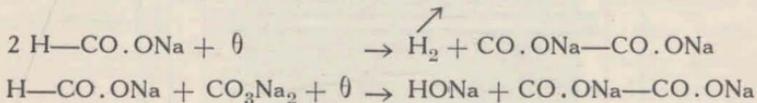
Fig. 49. — Acidificadores rotativos.

de una capacidad de 50-50 Hlts. cada uno; la acetificación dura 10-12 días y el rendimiento alcanza el 97 %.

ETANODIOICO o ACIDO OXALICO
E CO.OH—CO.OH

Muy difundido en la naturaleza: en las acederas, al estado de sales de K; en la savia, al estado de sales de Ca.

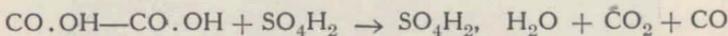
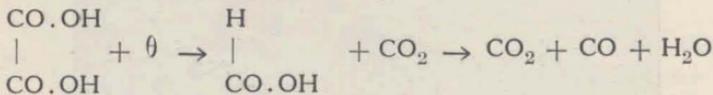
Preparación. — El método más moderno consiste en calentar rápidamente el *metanoato sódico* (sólo o mezclado con un poco de CO_3Na_2) a la temperatura de $350^\circ\text{--}400^\circ$:



Luego el oxalato se descompone con un ácido mineral: SO_4H_2 .

Propiedades. — El ácido oxálico es sólido, incoloro; cristaliza en prismas monoclinicos con 2 moléculas de H_2O ; en el aire seco o a la temperatura de 101° (temperatura de fusión acuosa) pierde su agua de cristalización, volviéndose blanco. A partir de los 140° se sublima y a los 160° se descompone. Es soluble en agua y en alcohol.

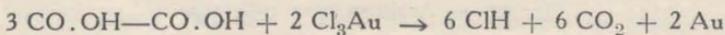
Descomposición. El calor y los deshidratantes enérgicos lo descomponen en CO_2 , CO , H_2O .



(Recuérdese la preparación del óxido de carbono por el ácido oxálico).

La facilidad con que se descompone con producción de CO explica su

Poder reductor. Decolora las soluciones sulfúricas de MnO_4K (en caliente), reduce las sales áuricas, argénticas, el MnO_2 , etc.



Esas propiedades reductoras lo hacen emplear en análisis para dosificar los oxidantes.

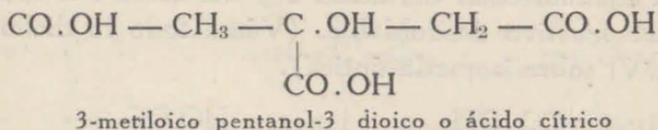
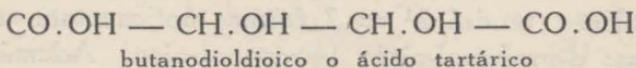
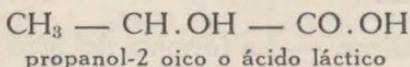
Acido fuerte. El ácido oxálico es el más fuerte, el más ionizado de todos los ácidos orgánicos; esa fuerza no se debe tanto a las dos funciones ácido como a la posición de esas funciones en Carbonos vecinos.

Oxalatos. Hay etanodioatos ácidos y neutros. Los alcalinos son solubles en agua, los demás insolubles.

Usos. — El ácido oxálico es usado en tintorería, para el apresto y el blanqueo de los tejidos, para quitar manchas de tinta y de herrumbre. En análisis cuantitativo. Para la limpieza y el abrillantado de los metales, especialmente del cobre, del latón.

ACIDOS - ALCOHOLES

Son compuestos de funciones mixtas: alcohol y ácido. Los más importantes que vamos a estudiar a continuación son:

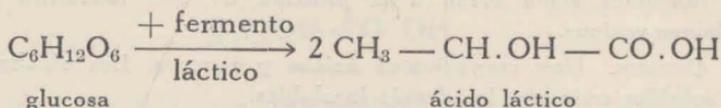


PROPANOL-2 OICO o ACIDO LACTICO

Existe en el organismo animal (carne, jugo gástrico, músculos), en los líquidos agrios (leche, sudor, etc.), en las coles fermentadas, en el queso podrido.

Preparación. — Se obtiene por fermentación láctica de líquidos azucarados: solución de azúcar de caña, de uva, de azúcar de leche. El agente de la fermentación es

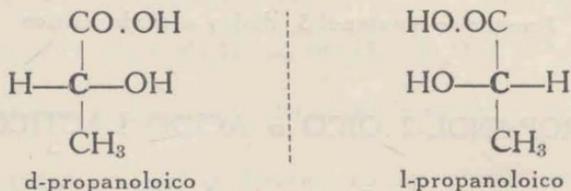
el *Bacillus ácidí lactici* (fig. 35). La temperatura óptima es de 30°-40°:



Como el ácido láctico paraliza la actividad del fermento, se agrega carbonato de Ca o de Zn; el lactato de Ca (o de Zn) purificado por cristalización y descompuesto luego por un ácido mineral, da el ácido láctico.

Propiedades. — El ácido láctico comercial es un líquido siruposo, de sabor agrio; es una solución acuosa del ácido al 50 %. El ácido puro cristaliza en agujas incoloras, fusibles a 18 °. Es soluble en agua, alcohol, éter. Se utiliza como antiséptico del tubo digestivo, en ciertos casos de diarrea.

Acidos lácticos. — La fórmula del ácido láctico tiene un Carbono asimétrico: $\text{CH}_3 - \text{CH}.\text{OH} - \text{CO}.\text{OH}$. Por consiguiente, tendrá $2^1 = 2$ formas ópticamente activas inversas: d-propanol-oico; l-propanol-oico. Además, la mezcla equimolecular del ácido *d* y del ácido *l* forma un racémico inactivo desdoblable. (Véase todo lo dicho en el cap. VI sobre isomería óptica).



El *d-propanoico* o ácido láctico dextrógiro se llama *ácido sarcoláctico* o ácido de los músculos; se halla en la carne, en los músculos cansados.

El *l-propanoico* se prepara haciendo fermentar el azúcar de caña con un fermento especial: *bacillus acidi loevolactici*.

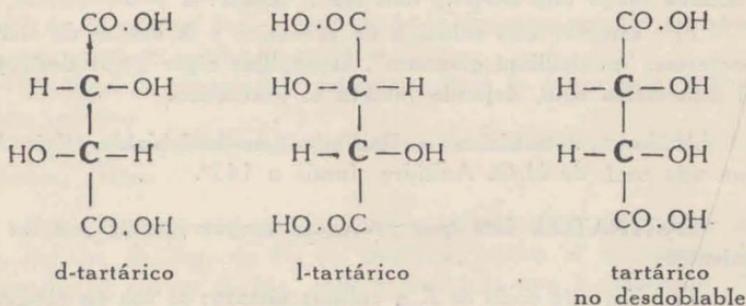
El *racémico* es el que se obtiene por el método de preparación arriba indicado.

Los ácidos activos (dextrógiro y levógiro) forman lactatos de Ca y de Zn: $(\text{CH}_3\text{—CH.OH—CO.O})_2 \text{Ca}$, $2 \text{H}_2\text{O}$, solubles en agua; el racémico da un lactato que cristaliza con $3 \text{H}_2\text{O}$ y es poco soluble.

BUTANODIOLDIOICO O ACIDO TARTARICO



Ácidos tartáricos. — La fórmula del butanodioldioico tiene 2 Carbonos asimétricos: el 2º y el 3º. Por lo tanto podría existir bajo $2^2 = 4$ formas enantiomórficas: 2 dextróginas y 2 levóginas. Pero, como los grupos extremos (—CO.OH) son idénticos, hay dos esquemas, 2 fórmulas estéricas que tienen un plano de simetría lo que reduce las formas ópticamente activas a dos: el ácido *d-tartárico* y el ácido *l-tartárico*. La mezcla equimolecular de éstos nos da un *racémico desdobleable*. Además, el esquema con plano de simetría representa el *racémico no-desdobleable* o ácido tartárico inactivo por naturaleza.



Ácido d-tartárico. — Descubierta por Scheele en 1769. Existe bajo la forma de tartrato ácido de K, o *cremor tartaro* en las uvas, que se deposita en las paredes y en el fondo de las cubas de fermentación, por ser insoluble en el agua alcohólica, formando unas costras pardo-rojizas.

El d-tartárico anhidro cristaliza en grandes cristales prismáticos monoclinicos y hemiédricos (fig. 50 D), de sabor ácido. Funde a 135° . Es soluble en agua y en alcohol, insoluble en el éter. Calentado hasta los 170° , en presencia de agua, se trans-

forma en una mezcla óptimamente inactiva de racémico desdoblable (ácido paratartárico) y de racémico no desdoblable (ácido mesotartárico).

Acido l-tartárico. Se obtiene por el desdoblamiento del paratartárico o racémico desdoblable.

Sus cristales son idénticos a los del d-tartárico, salvo la hemiedria opuesta (fig. 50 L). El poder rotatorio es igual al dextro, pero de sentido contrario.

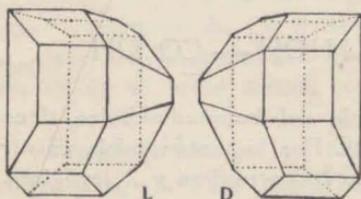


Fig. 50.

Cristales de ácidos tartáricos.

Acido paratartárico o Racémico desdoblable. Cristaliza en prismas triclínicos, sin hemiedría, con 2 H₂O de cristalización; pierde ésta a la temperatura de 105°. Anhidro, funde a 205°.

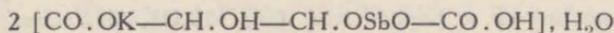
Desdoblamiento: Para separar el d-tartárico y el l-tartárico que constituyen el racémico, se puede:

- 1) hacer cristalizar el tartrato doble de Na y de NH₄; los cristales hemiedricos bien definidos se pueden separar directamente; tratados luego con SO₄H₂, dan los 2 ácidos: d y l.
- 2) someter una solución de racémico a la acción de ciertas bacterias: "penicillium glaucum", aspergillus niger", que destruyen el d-tartárico solo, dejando intacto el l-tartárico.

Acido mesotartárico o Racémico no-desdoblable. Cristaliza con una mol. de H₂O. Anhidro, funde a 143°.

TARTRATOS. Los que presentan mayor interés son los siguientes:

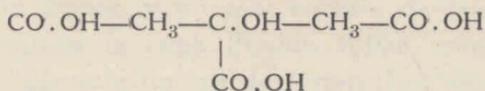
- 1) *Tartrato ácido de K* o crémor tártaro; se usa en medicina como purgante y diurético;
- 2) *Tartrato doble de K y Na*; o Sal de Seignette; empléase para preparar el reactivo de Fehling; es purgante;
- 3) *Tartratos-eméticos:* Son tartratos en los cuales los H de las funciones "alcohol" han sido substituídos parcial o totalmente por radicales: "antimonilo" (SbO), "borilo" (BO), "arsenilo" (AsO), etc. El más conocido es el tartrato de K y antimonilo:



o emético ordinario. Es un poderoso vomitivo.

3-METILOICO PENTANOL-3 DIOICO O ACIDO CITRICO

E



Se encuentra al estado libre en los limones, las naranjas verdes y otras frutas ácidas. En pequeñas cantidades en las hojas de la vid, en el tabaco, en la leche, en la remolacha, al estado de citrato de Ca.

Preparación. Se exprimen los limones; el jugo obtenido, que contiene 6-7 % de ácido, se neutraliza con $(\text{HO})_2\text{Ca}$, se filtra y se hace hervir; como el citrato de Ca es casi insoluble en caliente, precipita; el precipitado, tratado con SO_4H_2 da ácido cítrico y SO_4Ca ; se filtra y se evapora.

Puede también prepararse por la *fermentación cítrica* de azúcares; sacarosa, glucosa, maltosa; los fermentos son los "citromyces", la "sterigmatocistis nigra".

Propiedades. El ácido cítrico cristaliza en grandes prismas rómbicos, incoloros, con 1 mol. de H_2O . Es muy soluble en agua fría, en alcohol, insoluble en éter.

Su fórmula no tiene C asimétrico; por lo tanto será ópticamente inactivo.

Siendo triácido, da sales y ésteres neutros y 2 clases de sales y ésteres ácidos.

Usos. Preparación de limonadas refrescantes. Sus sales de Mg, de Cu, de Ag, de Fe se emplean contra el artrismo, la dispepsia; el citrato de Mg, solo o mezclado con bicarbonato sódico y azúcar, se emplea en limonadas purgativas (ej.: limonada Rogé).

CAPÍTULO XIX

DESTILACION DE LA MADERA

Práctica de laboratorio: destilar madera; productos resultantes.

En una retorta de material refractario, conectada con un refrigerante, calentamos aserrín bien seco o bien virutas o astillas de madera (fig. 51).

Al poco rato observamos un desprendimiento de vapores blancos que se condensan al pasar por el refrigerante y se recogen en el frasco de Erlenmeyer, donde se separan en dos capas: la inferior, de color negro, está formada por alquitrán; la superior de color rojizo, es una mezcla de varias sustancias: ácido acético, alcohol metílico, acetona, etc.; esa mezcla se conoce bajo la denominación de *jugo piroleñoso*.

Simultáneamente, por el tubo *t* escapa un gas que podemos encender en el extremo del tubo y que arde

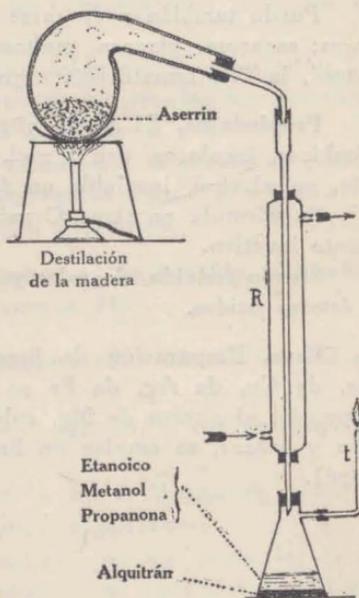


Fig. 51. — Separación de los productos de destilación de la madera.

con llama azulada; este gas contiene mucho CO_2 (60 %), CO (30 %), CH_4 , H_2 , con una pequeña cantidad de N .

Terminada la operación, tendremos en la retorta un carbón muy liviano y poroso: carbón de leña. Decantamos y filtramos la capa líquida rojiza contenida en el frasco; añadiéndole tintura de tornasol o heliantina, comprobamos que tiene reacción ácida.

A continuación describiremos brevemente cómo se realiza industrialmente la destilación¹ seca de la madera, cómo se separan los productos líquidos y las aplicaciones industriales de los mismos.

DESTILACION DE LA MADERA. — El grabado 52 nos muestra esquemáticamente las distintas fases de la

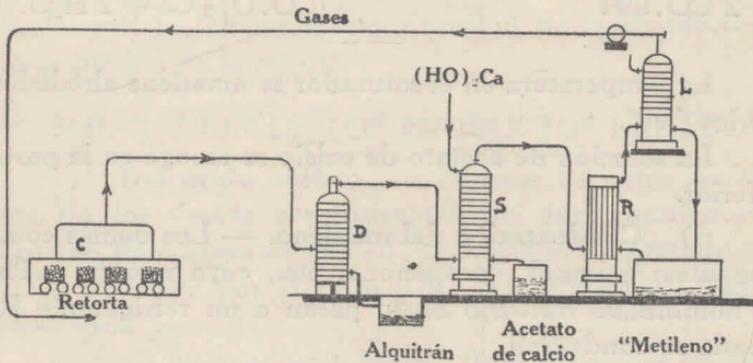


Fig. 52. — Destilación de la madera (esquema).

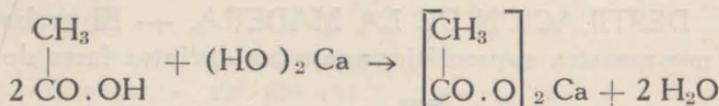
carbonización de la madera y de la recuperación de los productos resultantes:

a) **Pirogenación en las retortas.** — La madera, cortada en rollizos y desecada, se coloca en unas vagonetas que se introducen en la retorta C, donde la temperatura sube progresivamente hasta los 400° .

1. O mejor dicho la *carbonización*; la madera no destila; se descompone por la acción del calor y son los productos de esa descomposición los que destilan.

b) **Separación de los alquitranes.** — Al salir de la retorta los vapores pasan por una columna de bandejas D, llenas de alquitrán caliente (110°) donde se despojan de las gotitas de alquitrán que arrastran.

c) **Saturación.** — Los vapores desalquitranados van a otra columna con bandejas S, llamada "saturador"; entran por la parte inferior y al subir burbujan en una lechada de cal de 12° Bé (o una lejía de soda cáustica), que llega por la parte superior. El ácido acético contenido en el jugo piroleñoso (6-10 %) se combina con el (HO)₂Ca dando:



La temperatura en el saturador se mantiene alrededor de los 100°.

La solución de acetato de calcio se recoge en la parte inferior.

d) **Condensación del metileno.** — Los demás componentes: metanol, propanona, etc., cuya mezcla recibe el nombre de *metileno bruto* pasan a un refrigerante R, donde se condensan.

e) **Lavado de gases.** — Los gases incondensables: CO₂, CO, H₂, CH₄, etc., arrastran algunas porciones líquidas, que abandonan al burbujear en una mezcla de agua y cresol colocada en las bandejas de un "scrubber", o columna lavadora L. Los gases lavados son aspirados y dirigidos hacia la retorta donde sirven como combustible.

PRODUCTOS DE DESTILACION. — La carbonización de la madera proporciona:

1) **Carbón de leña.** El 25 %, en peso, de la madera. Usase como combustible doméstico, en la fabrica-

ción de la pólvora negra; en metalurgia, para la cementación de aceros; para la preparación de carbón activado.

2) **Gases:** CO₂, CO, CH₄, H₂, N₂.

3) **Alquitranes.** Están formados por brea y creosota; es ésta un líquido incoloro, de olor fuerte, constituido por una mezcla de aceites neutros y de cresiloles (ésteres metílicos de difenoles). La creosota es un excelente antiséptico. La brea se usa como aglomerante.

4) **Jugo piroleñoso.** Es una solución acuosa de: etanoico (6-10 %), metanol (1,5—3 %), propanona (0,1-0,2 %); contiene también pequeñas cantidades de ácidos metanoico y propanoico, de metilaminas, de bases pirídicas, de furfurool, etc. Las proporciones de etanoico, metanol y propanona varían con la clase de madera empleada, con la temperatura y duración de la destilación, con la presión en la retorta.

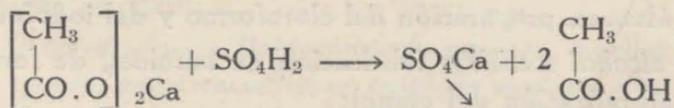
SEPARACION DE LOS PRODUCTOS LIQUIDOS.

1) **Del ácido acético.** — Dijimos ya cómo se separa de los demás constituyentes del jugo piroleñoso, al estado de acetato de calcio. La solución de acetato es:

concentrada por el calor y a presión reducida hasta consistencia pastosa;

desechada luego sobre telas metálicas colocadas en una corriente de gases calientes;

tratada por un ácido fuerte: ClH, SO₄H₂ concentrado, en unos convertidores de fundición:



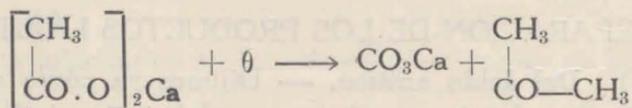
2) **Del alcohol metílico.** — El “metileno bruto”, formado por metanol, acetona y demás impurezas es:

lavado con SO₄H₂, que destruye los compuestos amoniacales: NH₃, aminas y bases pirídicas;

rectificado en una columna de bandejas. El producto así obtenido contiene 80-85 % de metanol y 15-20 % de propanona. Denomínase *metileno*.

El metanol puro se obtiene hoy día por una serie de rectificaciones y por acción de reactivos que eliminan los últimos vestigios de impurezas. Puede prepararse también del siguiente modo: se agrega al metileno Cl_2Ca anhidro que se combina con el metanol, formando el compuesto: $\text{Cl}_2\text{Ca}, 4 \text{CH}_3\text{OH}$; se calienta entonces a temperaturas inferiores a 100° ; la propanona (p. de ebul.: 56°) destila, quedando el $\text{Cl}_2\text{Ca}, 4 \text{CH}_3\text{OH}$. Por adición de agua y una nueva destilación se obtiene metanol algo hidratado.

3) **De la acetona.** — Puede separarse mediante el Cl_2Ca . Pero se prepara industrialmente a partir del acetato de calcio, calcinado en retortas de fundición:



INDUSTRIAS QUIMICAS DERIVADAS. — Después de recordar las interesantes aplicaciones del carbón de leña y de los alquitranes y las industrias que emplean:

ácido acético: industria de colorantes, tintorería, industrias del celuloide, de las sedas artificiales;

acetona: industrias de pinturas y barnices, fabricación de pólvoras, preparación del cloroformo y del iodoformo;

alcohol metílico: fabricación de barnices, de formol, desnaturalización del etanol;

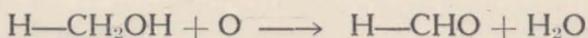
la sola enumeración de las otras industrias que utilizan la madera o sus productos de destilación nos dará una idea de la importancia de esa materia prima que constituye una de las inagotables riquezas de nuestro país.

1) **Preparación de acetatos.** — A partir de los acetatos de calcio o de sodio se preparan:

los acetatos metálicos de Cu, de Pb, de Al, de Fe, cuyas aplicaciones han sido señaladas anteriormente (página 219);

los acetatos orgánicos, especialmente los acetatos de metilo y de amilo (pág. 253), el acetato de celulosa (pág. 210). Algunos acetatos orgánicos se emplean en la preparación de numerosos productos farmacéuticos: antipirina, aspirina, antifebrina, veronal, etc.

2) **Preparación del formol.** — El formol comercial se obtiene por oxidación moderada del alcohol metílico, en presencia de un catalizador (Cu, amianto platinado) y en caliente: 350-450°.



Con 100 kgs. de alcohol metílico se fabrican 150 kgrs., de formol comercial al 40 %.

OTRAS INDUSTRIAS. — Además de su importancia para la elaboración de productos químicos, la madera tiene aplicaciones en otros ramos industriales, como ser:

la ebanistería y la mueblería, que emplean el cedro, el jacarandá, el guayacán, el peterebí, el incienso, etc.;

el curtido de pieles que utiliza el tanino. Este se encuentra especialmente abundante en el quebrado colorado. La explotación de extracto de quebracho pasó de 214.000 toneladas en 1935;

la construcción. Para construir puentes, muelles, carros, coches, embarcaciones, se emplean maderas muy duras: lapacho, urunday. El ñandubay, el algarrobo, el quebracho sirven para el adoquinado. Los durmientes de quebracho y de ñandubay son excelentes. Para fabricar cajones, el álamo nos proporciona una madera muy blanda;

la fabricación de papel. Es ésta una aplicación moderna y muy importante de la madera. En 1934, la producción mundial de pastas de madera (mecánica y química) para la fabricación del papel, alcanzó 18.000.000 de toneladas;

la extracción de trementina y derivados. La destilación de maderas resinosas: pino, abeto, etc., proporciona trementina, colofonia, aceite de pino, pez negra.

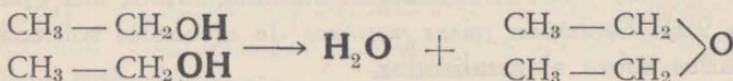
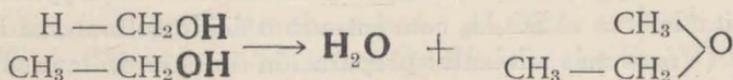
El 27 de julio de 1937 fué inaugurado, en París, el IIIer. Congreso Internacional de la utilización de la madera. Entre los principales temas discutidos figuraba el empleo en gran escala del gas de leña como carburante, en reemplazo de los carburantes habituales: nafta, mezclas de nafta-benzol-alcohol.

CAPÍTULO XX

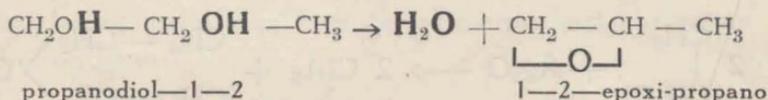
ETERES-OXIDOS

GRUPO FUNCIONAL: **R—O—R'**

Los éteres-óxidos son productos de deshidratación de alcoholes:



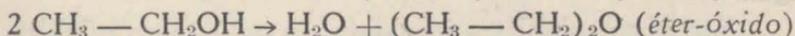
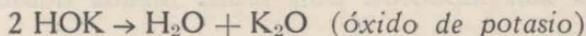
Por eliminación de 1 molécula de agua en una molécula de un poli-alcohol, se obtiene un éter interno:



La función éter y la función óxido. La función éter es análoga a la función óxido metálico. Efectivamente, deshidratando:

2 mols. de hidróxido, se obtiene un óxido;

2 mols. de alcohol, se obtiene un éter-óxido:



Los éteres son pues óxidos de radicales alcohólicos.

La función éter y la función anhídrido. La función éter tiene también analogías con la función anhídrido. En efecto:

2 mols. de ácido dan H₂O y un anhídrido;

2 mols. de alcohol dan H₂O y un éter.

Por lo tanto los éteres son como los anhídridos de los alcoholes, llamándose a veces "*anhidroles*".

Nomenclatura. (Véase p. 58).

PREPARACION DE ETERES. (Métodos generales).

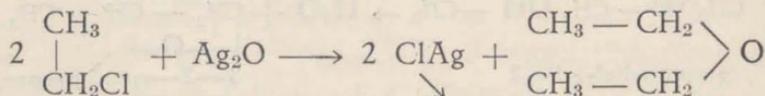
Los éteres se preparan:

I. **Por deshidratación de alcoholes.** Esta puede hacerse:

a) *con deshidratantes*, en caliente. Se emplean habitualmente el SO₄H₂ concentrado o ácido sulfoaromáticos. (Véase más adelante: preparación del éter ordinario).

b) *con catalizadores*: alúmina, torina, etc. (página 90). Se hacen pasar vapores de alcoholes sobrecalentados sobre el catalizador.

II. **A partir de derivados monohalogenados**, mediante el óxido de plata seco:



PROPIEDADES FISICAS. El primer éter (met-oxi-metano) es gaseoso; los demás son líquidos hasta el (C₁₆H₃₃)₂O; y luego sólidos.

Los primeros tienen un olor "etéreo" agradable; los sólidos son inodoros. Son todos menos densos que el agua.

Son poco solubles o insolubles en agua, pero solubles en el alcohol en todas proporciones.

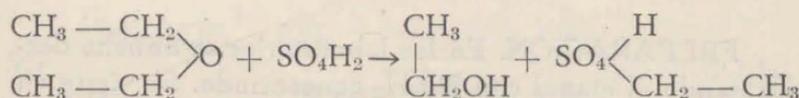
Son poderosos disolventes de sustancias orgánicas muy diversas.

El punto de ebullición es inferior al de los alcoholes de origen; ejemplo: etanol (p. de ebullición: 78°2); etanoxi-etano (p. de ebullición: 34°9).

PROPIEDADES QUIMICAS. Los éteres-óxidos son compuestos muy *estables*; pero no resisten la acción de los *halógenos*, de los *hidrácidos*, del *pentacloruro de fósforo*.

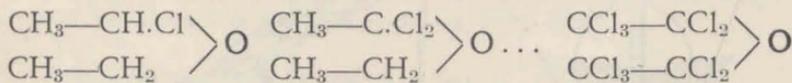
I. Estabilidad. Los éteres son cuerpos inactivos y muy estables:

a) *el agua acidulada*, a alta temperatura y presión, que tan fácilmente saponifica los ésteres, descompone sólo parcialmente el éter en alcohol y éster:

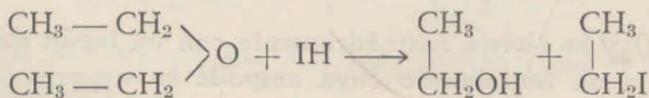


b) *los álcalis y ácidos diluïdos, el sodio y otros metales*, que reaccionan con los alcoholes, no tienen acción alguna sobre los éteres.

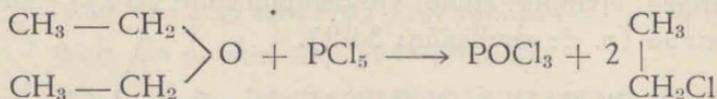
II. Acción de los halógenos. El Cloro y el Bromo, en presencia de humedad y de luz difusa, substituyen los H de los radicales alquílicos de los éteres, hasta halogenación completa:



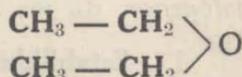
III. Acción de los hidrácidos. El BrH y más aún el IH descomponen los éteres a la temperatura ordinaria, el ClH sólo en caliente; se obtiene alcohol y un derivado halogenado:



IV. El pentacloruro de F^r calentado con un éter en tubo cerrado lo escinde en 2 moléculas de derivado monoclorado:



ETER ETILICO
(Etano-oxi-etano)



Peso molecular: 74,08 Densidad a 0°: 0,734 Ebullición: 34°9

Sinonimia. Eter sulfúrico, éter ordinario, éter, óxido de etilo.

PREPARACION. En los laboratorios se obtiene deshidratando el etanol con SO₄H₂ concentrado. Se vierte en un balón una mezcla de etanol (2 partes) con SO₄H₂ (3

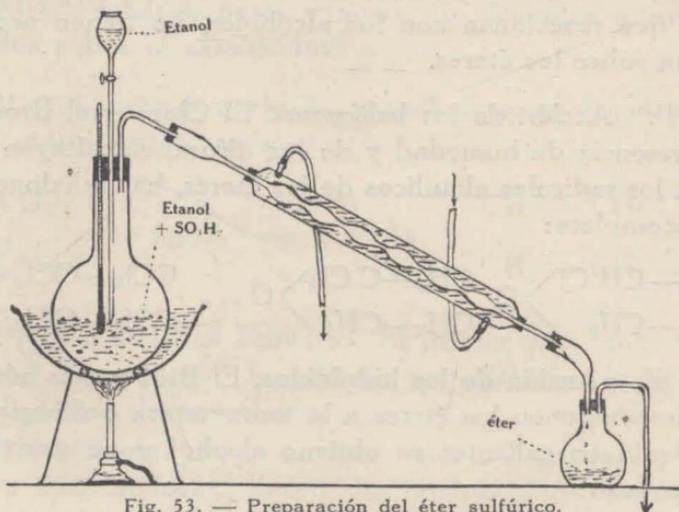


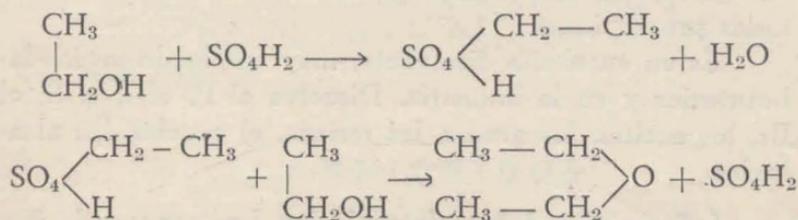
Fig. 53. — Preparación del éter sulfúrico.

partes) y se cierra herméticamente con un tapón que da paso: a un termómetro cuya ampolla se sumerge en el

líquido; a un tubo de bromo por el cual se agrega etanol; a un tubo de desprendimiento unido con un refrigerante. El éter se recoge en un frasco (fig. 53).

Se calienta el balón sobre un lecho de amianto o al baño-maría hasta alcanzar la temperatura de 140°, evitando temperaturas superiores; pues a los 160°, se forma eteno en vez de éter (p. 105).

La reacción tiene dos fases: en la primera (*esterificación*) se produce sulfato ácido de etilo; en la segunda (*eterificación*), éste actúa sobre otra molécula de alcohol con producción de éter y regeneración del SO_4H_2 .



El SO_4H_2 actúa como deshidratante y como catalizador; pero el agua formada, no pudiendo ser eliminada completamente, lo diluye y le va quitando su poder deshidratante; por otra parte, el calor carboniza una porción de etanol y el C producido reduce el SO_4H_2 dando: CO_2 , SO_2 y H_2O . En consecuencia el SO_4H_2 no puede servir indefinidamente y sólo transforma en éter 40-50 veces su peso de alcohol.

Los ácidos sulfo-aromáticos (v. g.: el ácido benceno-sulfónico: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_3\text{H}$) dan mejores resultados; deshidratan hasta 100 veces su peso de alcohol y sin formación de CO_2 , SO_2 .

PROPIEDADES FISICAS. El éter ordinario es un líquido incoloro, muy móvil, de olor característico, de sabor ardiente.

Densidad. Es más liviano que el agua, siendo su densidad: 0,734 a 0° y 0,720 a 15°

Los vapores de éter son más pesados que el aire: densidad: 2,55.

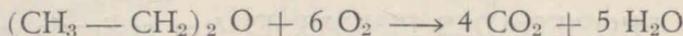
Volatilidad. Ebullición. El éter es muy volátil; hierve a los 34°9 bajo la presión normal. Si colocamos un poco de éter en un vidrio de reloj y soplamos, veremos que el líquido desaparece al poco tiempo. Unas gotas de éter echadas sobre la mano se evaporan al instante, produciendo una sensación de frío intenso.

Solubilidad. Poder disolvente. Agitemos una mezcla de agua y éter; después de unos momentos de reposo, observamos 2 capas: la superior es una solución de agua en éter (10 % de agua); la inferior es una solución de éter en agua (6 % de éter). El éter es soluble en alcohol en todas proporciones.

Es un excelente disolvente, muy empleado en los laboratorios y en la industria. Disuelve el P, el I, el S, el Br, los aceites, las grasas, las resinas, el caucho, los alcaloides.

Inflamabilidad. Mezcla explosiva. Los vapores de éter son muy inflamables y forman con el aire mezclas explosivas sumamente peligrosas. La demostración puede hacerse con una probeta en la cual se echan algunas gotas de éter; se agita la probeta tapada con la mano; al acercarla entonces a una llama, se produce una detonación.¹

PROPIEDADES QUIMICAS. Combustión. El éter arde en el aire con llama más brillante que la del alcohol; los productos de la combustión son CO₂ y H₂O:



Oxidación. Los oxidantes enérgicos descomponen el éter en una mezcla de etanal, etanoico, etanoato de etilo

1. En consecuencia, nunca se extremarán las precauciones en la preparación y en el manejo del éter; jamás debe acercárselo al fuego, ni dejar destapados los frascos que lo contienen; hay que guardarlo en recipientes herméticamente cerrados y en lugar fresco, sobre todo en verano.

y etanodioico. El Oxígeno del aire también lo oxida en presencia de catalizadores, tales como el platino; puede repetirse, con el éter, el experimento de la lámpara sin llama (fig. 32; pág. 149).

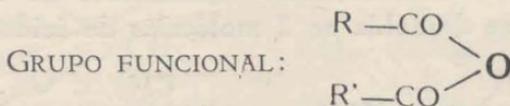
Acción de los halógenos. Véase pág. 239.

Acción de los hidrácidos, del pentacloruro de P: (página 239).

Usos. El éter es muy empleado en los laboratorios como disolvente y para la preparación de órganomagnesilos (pág. 122). En medicina se utiliza como anestésico¹ general y local y como estimulante cardíaco.

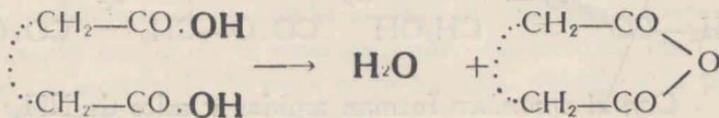
En la industria, para la fabricación de pólvoras, de la seda artificial.

ANHIDRIDOS



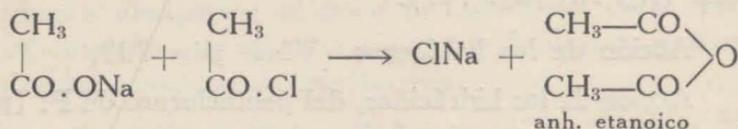
Definición y nomenclatura (p. 59).

Los ácidos diácidos, que tienen 4 ó más átomos de Carbono, dan anhídridos internos, por eliminación de una molécula de agua entre los 2 carboxilos:



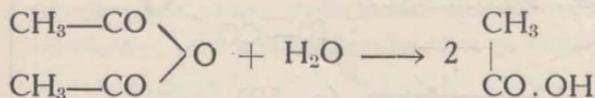
1. **Anestésicos:** Son sustancias que actúan sobre los centros sensoriales y los centros motores, suprimiendo la sensibilidad al dolor y los movimientos reflejos. No atacan los centros respiratorios, ni los vasomotores. Los principales anestésicos son: el cloroformo (p. 118), el cloruro y el bromuro de etilo, el éter, el hidrato de cloral (p. 184), los ureidos, etc.

PREPARACION. — Anhídridos orgánicos se obtienen generalmente tratando los ácidos o sus sales por los cloruros de ácido:

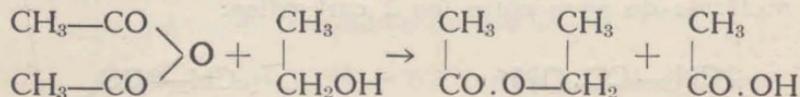


PROPIEDADES. **Físicas.** Los anhídridos son cuerpos generalmente líquidos, de olor irritante, solubles en alcohol y éter, poco solubles en agua. Hierven a temperatura más elevada que el ácido correspondiente. Así, el etanoico hierve a 118°, el anhídrido etanoico a 138°. Son más densos que el agua; densidad del anhídrido acético: 1,08.

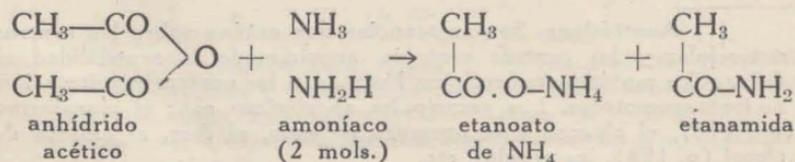
Químicas. Con el agua, reaccionan lentamente a la temperatura ordinaria, más rápidamente en caliente; la molécula se desdobra en 2 moléculas de ácido:



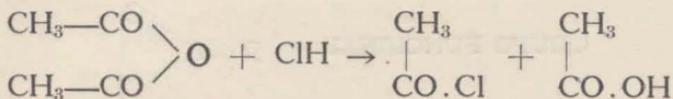
Con los alcoholes. Calentados con los alcoholes dan ésteres y ácidos:



Con el amoníaco forman amidas y sales de NH₄:



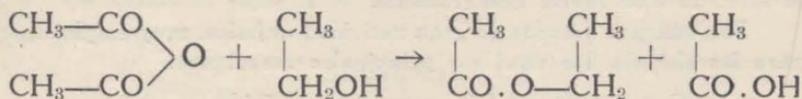
Con los hidrácidos regeneran el ácido y el cloruro de ácido:



Anhidrido acético. Conocido en el comercio, con el nombre de "ácido acético anhidro". Es un líquido incoloro, de olor muy fuerte y picante, muy cáustico; densidad: 1,08.

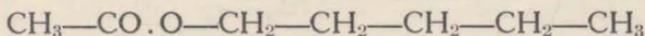
Aunque poco soluble en el agua, con la cual se combina dando etanoico, es un deshidratante muy enérgico.

Acción sobre el etanol. En un tubo de ensayo vertemos 2 cc. de etanol, 2 cc. de anhidrido acético y 1 cc. de una solución de HONa. Calentamos suavemente hasta la ebullición. Se percibe entonces el olor característico del vinagrillo (etanoato de etilo).



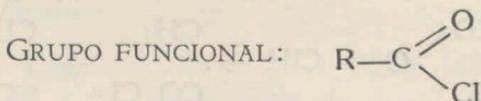
El HONa neutraliza el $\text{CH}_3\text{—CO} \cdot \text{OH}$ que se forma en la reacción y descompone el anhidrido acético remanente. De esa manera, el olor de vinagrillo se siente mejor y más puro.

La acción del anhidrido sobre los alcoholes puede comprobarse también con el alcohol amílico (pentanol-1), operando como en el caso anterior. Se percibe un olor fuerte y agradable de pera o de banana, debido a la formación de acetato de amilo:



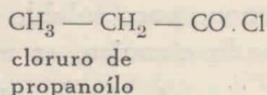
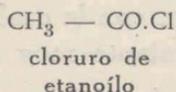
El anhidrido acético es un excelente disolvente de la celulosa.

CLORUROS DE ACIDO



M Los cloruros de ácido resultan de la substitución del —OH carboxílico de los ácidos por un átomo de Cloro.

Nomenclatura. — Se designan con la palabra “Cloruro de...” seguida del nombre del radical ácido. Así:

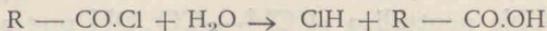


Obtención. — Se preparan por acción del pentacloruro de fósforo, del cloruro de tionilo (SOCl_2), del oxiclорuro de fósforo (POCl_3) sobre los ácidos (véase: Ácidos, p. 216).

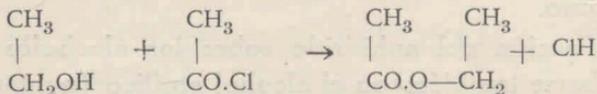
Propiedades. — Los cloruros de ácido son líquidos, fumantes al aire, de olor fuerte desagradable.

Son cuerpos dotados de gran actividad química, muy empleados para las síntesis. He aquí sus principales reacciones:

- 1) Con el agua, en frío, regeneran el ácido:



- 2) Con los alcoholes, producen ésteres:

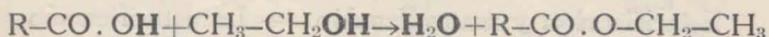


- 3) Con los ácidos o sus sales, dan anhídridos.
- 4) Con el H nascente, dan andehidos y alcoholes.
- 5) Con el amoníaco, forman amidas.

CAPÍTULO XXI

ESTERES — LIPIDOS

Los ésteres son cuerpos que resultan de la reacción de un ácido con un alcohol. El **—OH** del alcohol y el **H** activo del ácido se combinan formando agua; luego la unión del radical alcohólico con el radical halogénico da un éster.



La función éster y la función sal. — Son funciones que presentan:

Analogías:

1) una sal resulta de la acción de un ácido sobre una base, con eliminación de agua;

2) la sal proviene de la substitución del H activo del ácido por un metal;

1) un éster resulta de la acción de un ácido sobre un alcohol, con eliminación de agua;

2) un éster proviene de la substitución del H activo del ácido por un radical alcohólico;

Diferencias:

1) las sales, generalmente, son sólidas, difícilmente volatilizables, inodoras, solubles en agua;

1) los ésteres (los más simples), son líquidos, volátiles, de olor grato, muy poco solubles en agua;

- | | |
|--|--|
| 2) las sales son electrolitos; | 2) los ésteres no son electrolitos; |
| 3) las sales no reaccionan con el agua, regenerando ácido y base; (salvo los casos de hidrólisis). | 3) Los ésteres reaccionan con el agua formando de nuevo ácido y alcohol. |

Nomenclatura de los ésteres (véase pág. 60).

ESTERIFICACION y SAPONIFICACION. — **La esterificación** es la reacción de un ácido con un alcohol que produce éster y agua.

La saponificación (o mejor **hidrólisis**) es la descomposición de un éster por el agua, que regenera el ácido y el alcohol.

Esterificación y neutralización. — La esterificación y la neutralización de un ácido por una base presentan cierta

Analogía:

Acido + Alcohol \longrightarrow Ester + Agua

Acido + Base \longrightarrow Sal + Agua.

Sin embargo, si consideramos, no ya los resultados de ambas reacciones, sino su duración y su evolución, notaremos las siguientes

Diferencias:

La neutralización es:
total;
prácticamente instantánea;
irreversible.

La esterificación es:
siempre incompleta;
lenta y progresiva;
reversible.

En otros términos, toda esterificación tiene: *límite*, una *velocidad variable* y *reversibilidad*.

LÍMITE DE ESTERIFICACIÓN. Hagamos reaccionar 1 molécula de etanol con 1 molécula de etanoico. La esterificación se detendrá cuando 66,5 % del etanol y 66,5 % del etanoico hayan sido transformados en etanoato de etilo; la tercera parte del etanol y del etanoico no se esterifica. Ahora bien, el límite de esterificación depende:

a) *del ácido*; cuanto más fuerte, más ionizado sea el ácido, tanto más elevado será el límite;

b) *del alcohol*; los alcoholes primarios tienen el límite mayor que los secundarios y éstos mayor que los terciarios;

c) *de la concentración respectiva* del alcohol y del ácido. Con concentraciones equimoleculares (1 mol. de alcohol/1 mol. de ácido) el límite, en el caso: etanol + etanoico, es de 66,5 %. Si aumentamos la cantidad de alcohol (o de ácido) el límite será más elevado. Así con:

<i>etanol</i>	<i>etanoico</i>	<i>límite</i>
1 mol.	1 mol.	66,5 %
2 mols.	1 mol.	85,8 %
8 mols.	1 mol.	96,6 %

VELOCIDAD DE ESTERIFICACIÓN. Varía con:

a) *la temperatura*. Para esterificar 66,5 % de etanol-etanoico se requiere:

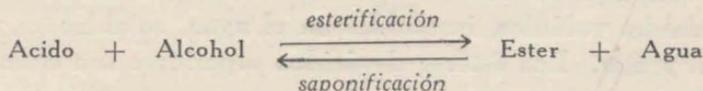
15 años operando a la temp. de 15°

5 horas operando a la temp. de 150°

b) *el alcohol*. Es mayor para los alcoholes primarios que para los secundarios; los terciarios se esterifican muy lentamente.

c) *el ácido*. La fuerza del ácido que aumenta el límite, acelera también la esterificación, debido a los iones H⁺.

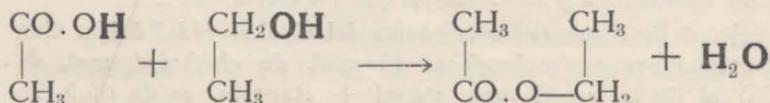
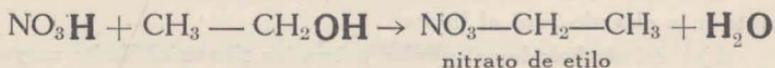
REVERSIBILIDAD. La esterificación es reversible: el agua y el éster formados reaccionan entre sí, regenerando ácido y alcohol;



La saponificación es limitada, progresiva y reversible como la esterificación; ambas reacciones se limitan recíprocamente y cuando sus velocidades son iguales, se detienen en un estado de *equilibrio*.

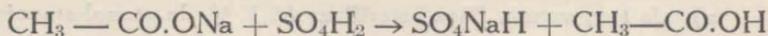
PREPARACION DE ESTERES. (**Métodos generales**). — Los ésteres de ácidos minerales y de ácidos orgánicos se obtienen:

I. **Por acción directa de un ácido sobre un alcohol**, con un exceso de alcohol:

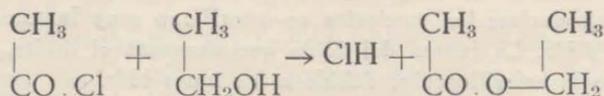


Para eliminar el agua formada se añade SO_4H_2 concentrado o ClH gaseoso.

En lugar del ácido hay ventaja en emplear una sal alcalina anhidra del ácido con un exceso de SO_4H_2 concentrado y caliente. La reacción de la sal con el SO_4H_2 produce ácido al estado naciente, dotado de mayor actividad:



II. **Por acción de los cloruros de ácido sobre los alcoholes**:



PROPIEDADES GENERALES. — Los ésteres neutros son líquidos incoloros, neutros al tornasol, de olor agradable, volátiles, insolubles en el agua, solubles en alcohol y éter. Los ésteres de ácidos superiores son sólidos inodoros.

Hidrólisis y saponificación. — La descomposición de los ésteres por el agua, llamada saponificación, se logra de varias maneras:

a) *por el vapor de agua sobrecalentado* (150° - 180°) y bajo presión;

b) *por soluciones acuosas diluidas de ácidos minerales fuertes*: SO_4H_2 , ClH ; éstos actúan como catalizadores por sus cationes H^+ . En esos dos casos la saponificación debe llamarse "*hidrólisis*".

c) *por soluciones acuosas alcalinas*: HONa , HOK , $(\text{HO})_2\text{Ca}$, etc., se obtienen, no ya el ácido y el alcohol, sino la sal del ácido y el alcohol. Dicha reacción es propiamente una *saponificación*; esta denominación proviene de que los *jabones* se preparan tratando las grasas o aceites (ésteres de la glicerina) por soluciones alcalinas; las sales alcalinas obtenidas son los *jabones*.

La saponificación es mucho más rápida que la hidrólisis con H_2O o con ácidos; el metanoato de metilo, por ejemplo, se descompone con una velocidad 1.300 mayor por el HOK que por el ClH . La saponificación por las bases es además total y completa, porque la sal alcalina formada (jabón) no reacciona con el alcohol.

ESTERES MAS IMPORTANTES

1. **Entre los ésteres procedentes de ácidos minerales** los que presentan mayor interés son:

a) *los ésteres haloideos*, o ésteres de: ClH , BrH , IH , ya descritos en el capítulo XI: Derivados halogenados;

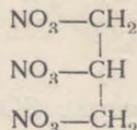
b) *los ésteres del ácido sulfhídrico*: SH_2 . Los ésteres ácidos del SH_2 son los tioles o tioalcoholes que hemos visto en el capítulo XIII (pág. 155);

c) *el éster nítrico de la glicerina*, o nitroglicerina, que vamos a estudiar a continuación.

2. **Entre los ésteres de ácidos orgánicos**, los más importantes son los lípidos, o grasas, de los que hablaremos en la segunda parte del presente capítulo.

NITROGLICERINA

E Peso mol. . . . 227,05
 Densidad . . . 1,60



Sinonimia: Trinitrina, trinitrato de propanotriol.

Descubierta por H. Sobrero (1846), debe su celebridad e importancia a A. Nobel.

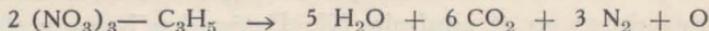
PREPARACION. En una mezcla de NO_3H fumante (3 partes) y de SO_4H_2 concentrado (5 partes), mantenida a la temperatura de $10^\circ\text{—}15^\circ$, se vierte muy lentamente y agitando continuamente el líquido con una espátula de asta, una parte de glicerol puro y anhidro. Terminada la reacción se agrega agua, formando la trinitrina una capa aceitosa que se separa por decantación; luego se lava con agua y después con una solución de CO_3Na_2 .

PROPIEDADES. Es un líquido siruposo, incoloro, denso. Insoluble en agua, soluble en metanol, éter, cloroformo. Por enfriamiento se solidifica a los 2° aproximadamente en una masa vítrea o en agujas que funden a 12° .

Explosivo. La nitroglicerina detona violentamente:

1) si se la calienta rápidamente hasta los 250° (punto de explosión);

2) por el choque o por la deflagración de una cápsula de fulminato. Al hacer explosión, se descompone en H_2O , CO_2 , N_2 , O_2 :



La explosión de 1 Kgr. desarrolla 1.455 grandes calorías, que elevan a unos 4.250° la temperatura de los gases desprendidos; éstos, que ocuparían 715 lts. a la temperatura de 0° , tienen un volumen de 9.200 lts. La fuerza (o presión producida por la explosión de 1 Kgr. de explosivo encerrado en un recipiente de 1 litro) se calcula en unos 12.240 kg/cm^2 .

Dinamita-Pólvora. La trinitrina es de manejo sumamente peligroso. En 1867, el ingeniero sueco A. Nobel mezclando la nitroglicerina con kieselguhr (tierra silíceo) obtuvo la *dinamita*, masa

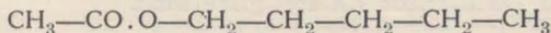
plástica, que se puede manejar, moldear, cortar sin peligro alguno; detona solamente bajo la acción del fulminato.

En 1875, el mismo Nobel preparó la llamada *dinamita-goma* o gelatina explosiva, disolviendo dinitrocelulosa en nitroglicerina.

Más tarde, en 1889, F. Abel disolviendo trinitrocelulosa (65 %) en nitroglicerina (35 %) obtuvo la *cordita* o pólvora sin humo.

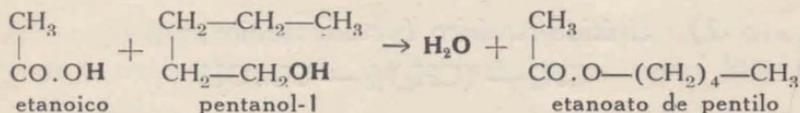
Usos. Fabricación de explosivos, de pólvoras, etc.

ACETATO DE AMILO (Etanoato de pentilo)



Echemos en un tubo de ensayo, 2 partes de etanoico, 2 partes de alcohol amílico (pentanol-1) y 1 parte de SO_4H_2 concentrado.

Al calentar suavemente, se percibirá pronto un gratísimo olor a esencia de banana:



El acetato de amilo es un líquido incoloro, combustible. Excelente disolvente de nitrocelulosas, del celuloide, de las resinas.

ETANOATO DE ETILO

Sinonimia: Ester acético: $\text{CH}_3\text{—CO.O—CH}_2\text{—CH}_3$.

Para su preparación, propiedades químicas: ver páginas anteriores.

Es un líquido de olor agradable (olor de vinagrillo), incoloro, poco soluble en agua, muy soluble en alcohol, cloroformo y éter. Hierve a 77°.

Sus aplicaciones principales son: Preparación de esencias artificiales de frutas: esencias de miel, de pera, de durazno, de manzana, etc.; disolvente de resinas, nitrocelulosas; fabricación de cintas cinematográficas, de pólvoras sin humo, etc.

LIPIDOS

Se da el nombre de "lípidos" a los ésteres glicéricos que constituyen las materias grasas y a todos los ésteres que poseen análogas propiedades.

Se dividen en:

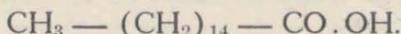
1) **glicéridos** o ésteres del triol glicerina y de ácidos grasos;

2) **céridos**, o ésteres de alcoholes superiores mono-valentes; forman las ceras.

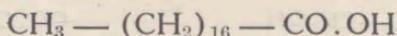
Sólo trataremos de los glicéridos.

LOS ACIDOS GRASOS que, esterificando parcial o totalmente el glicerol, constituyen los glicéridos son:

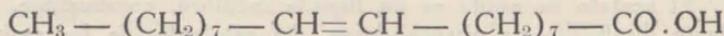
1) *el ácido palmítico (exadecanoico):*



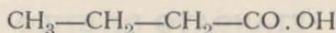
2) *el ácido esteárico (octodecanoico):*



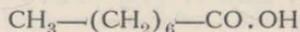
3) *el ácido oleico (octodequeno-9-oico):*



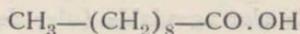
4) *el ácido butírico (butanoico), contenido en la manteca fermentada:*



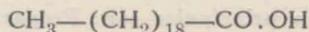
5) *el ácido caprílico (octanoico), que se halla en la manteca de vaca:*



6) *el ácido cáprico (decanoico), en la manteca de cabra:*



7) *el ácido aráquico (icosanoico), contenido en el aceite de maní:*



8) *ácidos polietilénicos: linoleico, linoléxico, ricinoleico...*, contenidos en los aceites de lino, algodón, ricino.

EL GLICEROL o Glicerina, que junto con los ácidos nombrados, constituye las grasas naturales: mantecas, aceites, grasas, sebos, axungia, etc., ha sido estudiada ya anteriormente (ver pág. 152).

LOS ESTERES GLICERICOS, que resultan de la combinación de los ácidos grasos con el glicerol, pueden ser:

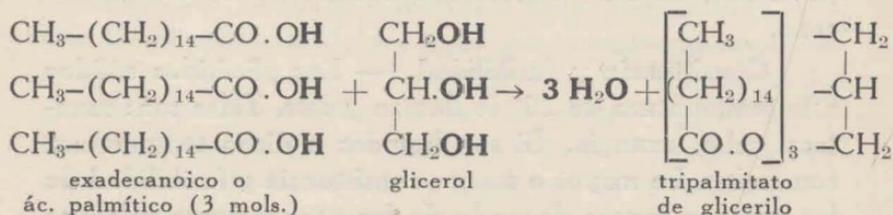
1) *neutros o ácidos*, según se esterifiquen las tres funciones alcohol del glicerol, o solamente dos o una. Salvo algunas excepciones, las grasas y aceites naturales son ésteres neutros de la glicerina.

2) *simples o mixtos*, si las funciones alcohol están esterificadas por un mismo ácido o por ácidos distintos.

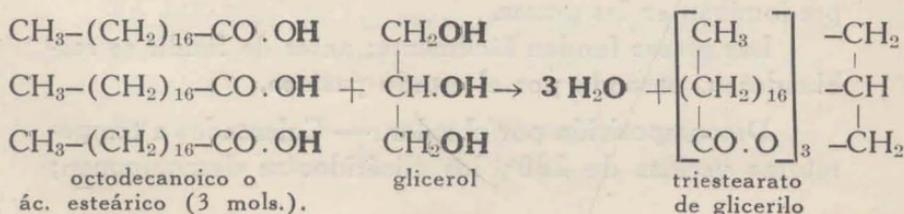
Los ésteres neutros más importantes que integran los cuerpos grasos naturales son:

- 1) *el tripalmitato de glicerilo o palmitina;*
- 2) *el triesterato de glicerilo o estearina;*
- 3) *el trioleato de glicerilo u oleína.*

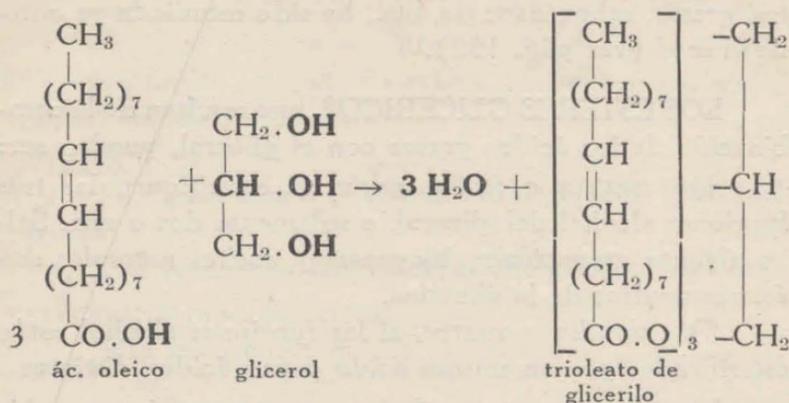
El tripalmitato (exadecanoato de glicerilo) proviene de la unión de 3 mols. de ácido palmítico con 1 mol. de glicerina:



El triestearato (octodecanoato de glicerilo) es el resultado de la esterificación de 3 mols. de ácido esteárico por 1 mol. de glicerol:



El **trioleato** (octodequenoato de glicerilo) se forma con 3 mols. de ácido oleico y 1 mol. de glicerina:



PROPIEDADES DE LOS GLICERIDOS. — Los glicéridos son blancos o amarillentos, untuosos al tacto, inodoros e insípidos. Manchan el papel, dejándolo translúcido. Su densidad varía de 0,88 a 0,96.

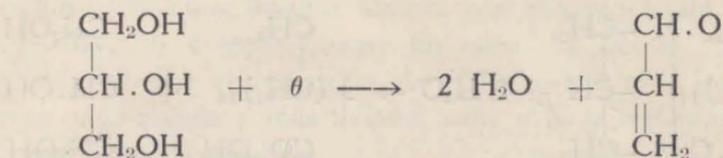
Solubilidad. — Las grasas y aceites son insolubles en agua, acetona, alcohol frío. Son solubles, y en todas proporciones, en éter, cloroformo, sulfuro de C, nafta, benceno.

Consistencia y fusibilidad. — Los glicéridos sólidos a la temperatura de 20° se llaman *grasas*. Tales son: manteca, sebo, axungia. Si son líquidos a dicha temperatura son *aceites*. La mayor o menor consistencia y fusibilidad de los cuerpos grasos depende de las proporciones relativas de los ésteres glicéricos que los constituyen; los ésteres de los ácidos: oleico, linoleico, aráquico... predominan en los aceites; en cambio la palmitina, la estearina, la butirina predominan en las grasas.

Las grasas funden fácilmente; antes de fundir se resblandecen, pasando por el estado pastoso.

Descomposición por el calor. — Calentados a temperaturas vecinas de 280°, los glicéridos se descomponen;

la glicerina que entra en su constitución se deshidrata, formando *acroleína* o propenal, de olor repugnante:



Oxidación. — El oxígeno del aire oxida los glicéridos.

Aceites secantes. — Son los aceites constituídos por ésteres de ácidos etilénicos: oleico, linoleico, etc. Tales son: aceite de lino, aceite de cáñamo, tung-oil. Estos aceites fijan el O del aire solidificándose. El poder secante aumenta por adición de óxidos y sales de Mn o de Pb.

Enranciamiento. — Las grasas y las mantecas, abandonadas al aire, se enrancian: se vuelven flúidas y adquieren olor desagradable. Ese fenómeno, bastante complejo, es debido a la acción de fermentos o diastasas hidrolizantes y oxidantes, que provocan una saponificación parcial y la formación de cetonas y de aldehidos de olor ingrato.

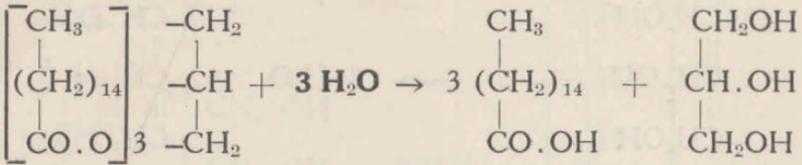
Hidrogenación de los aceites. — Estando los aceites formados por ácidos no-saturados, éstos podrán fijar átomos de H sobre las dobles ligaduras, transformándose en saturados. La oleína, por ejemplo (octodequenoato de glicerilo) pasará a estearina (octodecanoato) por adición de 2 H sobre el doble enlace. La hidrogenación de los aceites, hoy día industrial, se logra por el método catalítico de Sabatier-Ipatiew.

HIDROLISIS Y SAPONIFICACION de los glicéridos.

La hidrólisis de los cuerpos grasos consiste en desdoblarlos en sus dos componentes (glicerina y ácido graso) mediante:

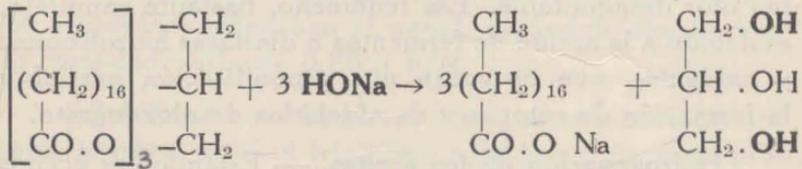
1) *el vapor de agua sobrecalentado* y bajo presión: 8 atms. y a la temp. de 170°. Pequeñas cantidades de

$(\text{HO})_2\text{Ca}$ o vestigios de SO_4H_2 actúan como catalizadores de hidrólisis, acelerándola.



2) *diastasas hidrolizantes.* — Las semillas de ricino, por ejemplo, contienen una diastasa, la "lipodiastasa del ricino", que saponifica las grasas a 25° y en presencia de un ácido débil, con rendimiento de 90 % en 30 horas.

La **saponificación** emplea bases alcalinas: HONa , HOK . Se obtiene, entonces, no ya el ácido graso, sino la sal alcalina de dicho ácido, vale decir un *jabón*:



Saponificación rápida de una grasa. — Se puede obtener jabón en el laboratorio, procediendo como sigue:

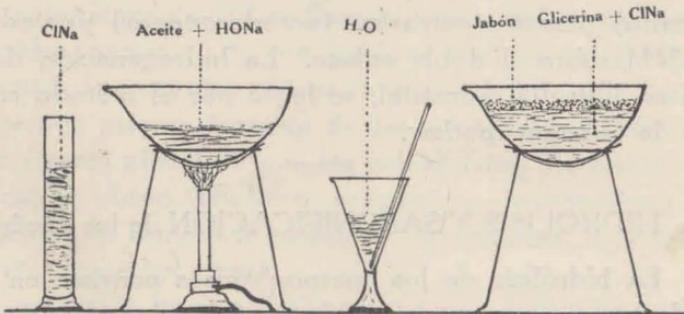


Fig. 54. — Saponificación rápida de una grasa.

Se calienta aceite de oliva o de ricino en una cápsula de porcelana (fig. 54); se agrega la mitad (en peso) de una

solución concentrada de HONa, agitando continuamente. La saponificación se da por terminada cuando una porción de la masa líquida, sacada con una varilla de vidrio, se disuelve completamente en agua. Se añade entonces una solución concentrada de ClNa; el jabón, insoluble en agua salada y más liviano, sube a la superficie; la glicerina queda disuelta.

JABONES Y BUJIAS

JABONES. Como acabamos de ver, los jabones son sales alcalinas de ácidos grasos: oleico, palmítico, esteárico. Se obtienen saponificando las grasas con lejías alcalinas: HONa, HOK. **E**

En su fabricación se emplean sebos, grasas, aceites de oliva de calidad inferior, aceites de maní, de sésamo, etc. La preparación de jabones comprende 3 fases:

1) **Empaste.** Se calienta hasta ebullición una lejía de sosa cáustica de 10° Bé; se añade entonces grasa o aceite, removiendo continuamente la masa; después de 4-5 horas de ebullición se agrega una lejía más concentrada (de 20° Bé).

2) **Relargaje.** Consiste en añadir a la pasta jabonosa una lejía de sosa que contiene 30-40 % de ClNa. La saponificación sigue, pero el jabón formado, por ser insoluble en agua salada, forma grumos que se van acumulando en la parte superior, mientras las lejías de sosa y las aguas glicerinosas, más densas, descienden a la parte inferior.

3) **Cocción.** Después de sacar las aguas glicerinosas y las lejías débiles, se agregan nuevas lejías concentradas junto con sal marina y se hace hervir. Toda la glicerina se separa y queda el jabón.

Los jabones de sodio son duros, los de potasio son blandos. La consistencia depende también de la grasa empleada; el sebo de carnero, por ejemplo, da jabón duro, el aceite de oliva forma un jabón blando; mezclando sebo y aceites se obtiene una dureza conveniente.

Los jabones de tocador son los mismos que los jabones comunes, sólo que se fabrican con materias primas más puras y que se agregan a la pasta esencias y colorantes diversos.

BUJIAS. En la industria de las bujías, se da el nombre de *estearina* a la mezcla de ácidos esteárico y palmítico, con mayor proporción del primero. He aquí las diversas fases de la fabricación de las bujías esteáricas:

1) **Extracción de los ácidos grasos.** — Se logra por hidrólisis de los glicéridos con agua acidulada (SO_4H_2) o con agua calcárea $[(\text{HO})_2\text{Ca}]$ a alta temperatura ($170^\circ\text{-}180^\circ$) y bajo presión (8 atms.).

2) **Purificación de los ácidos.** — Se obtiene mediante la destilación en una corriente de vapor de agua sobrecalentado (230°) (figura 55).

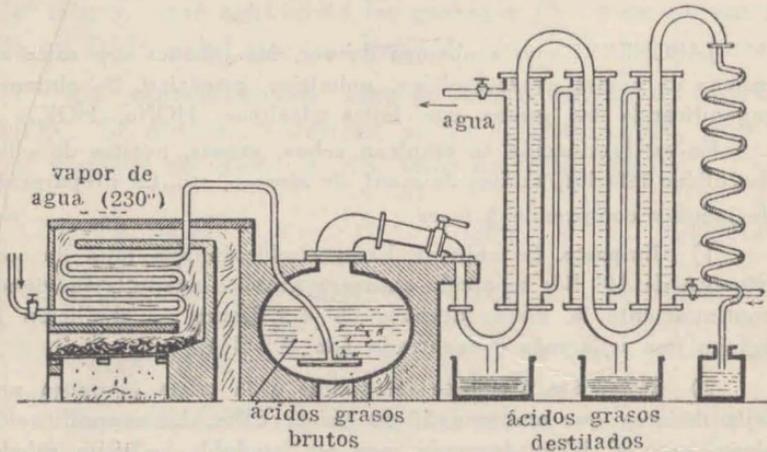


Fig. 55. — Destilación de los ácidos grasos.

3) **Eliminación del ácido oleico.** — Los ácidos grasos purificados son colocados en bolsas de tela, que se comprimen en una prensa, primero en frío, luego en caliente (40°); el ácido oleico, que es líquido a la temperatura ordinaria, fluye y se separa.

4) **Moldeado.** — La estearina que ha quedado en las bolsas, se funde y se echa en moldes cilíndricos en cuyo eje se halla tendida una mecha de algodón trenzado, ligeramente humedecido en una solución diluida de ácido bórico. Debido al trenzado, la mecha se consume poco a poco, se encorva y arde en el borde exterior de la llama; el ácido bórico forma con las cenizas una perla de vidrio fusible que hace innecesario el uso de despabiladeras.

5) **Blanqueo.** — Al salir de los moldes, las bujías se lustran y se blanquean por exposición a la luz y al aire húmedo.

CAPÍTULO XXII

NITRILOS Y CARBILAMINAS AMINAS Y AMIDAS

I. NITRILOS

GRUPO FUNCIONAL: R — CN

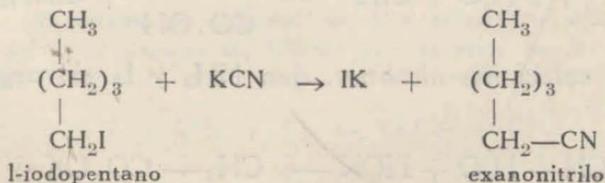
Los nitrilos son cuerpos que resultan de la substitución del H del ácido cianhídrico (H—CN) por un radical alcohólico monovalente.

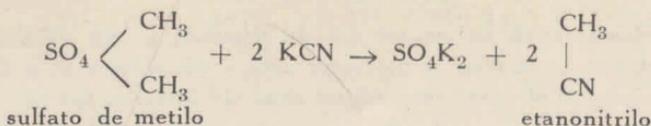
Nomenclatura: pág. 61.

El radical monovalente: —CN recibe el nombre de *cianógeno*.

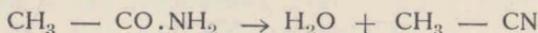
PREPARACION DE NITRILOS. — Los nitrilos se obtienen:

I. Calentando un cianuro alcalino con un ioduro alcohólico en solución hidroalcohólica, en tubo cerrado. Ese procedimiento da buenos resultados con los nitrilos de 6 o más carbonos. Los primeros términos se preparan más bien destilando el cianuro con un sulfato alcohólico: M.E.





II. **Por deshidratación de amidas** con P_2O_5 , SO_4H_2 concentrado, SOCl_2 , etc. (Ver el cuadro general de funciones, pág. 70).

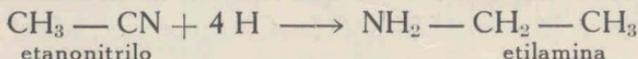


PROPIEDADES. — Los nitrilos son líquidos, de olor aromático, incoloros; los términos superiores son sólidos cristalinos.

Los primeros son solubles en agua.

Entre sus propiedades químicas debemos señalar su fácil hidrogenación y su hidrólisis.

Hidrogenación. — El H naciente y el H molecular en presencia de catalizadores transforman los nitrilos en aminas primarias:

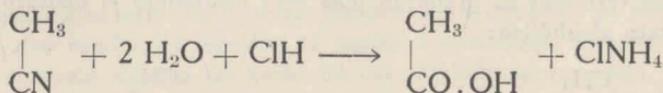


Hidrólisis. — El H_2O caliente, las soluciones acuosas de ácidos minerales o de álcalis los hidrolizan o saponifican:

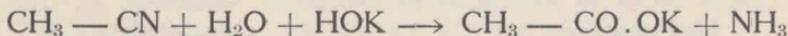
con H_2O se obtiene una sal amónica orgánica:



con soluciones ácidas, se forma el ácido orgánico correspondiente al nitrilo y la sal amoniacal del ácido hidrolizante:



con soluciones alcalinas, dan NH_3 y la sal orgánica alcalina:



II. CARBILAMINAS o ISONITRILOS

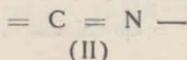
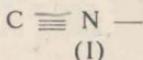
GRUPO FUNCIONAL: **CN — R**

Las **carbilaminas**, o **isonitrilos**, resultan de la substitución del H del ácido isocianhídrido: CN—H por radical alquílico monovalente.

Nomenclatura: pág. 61.

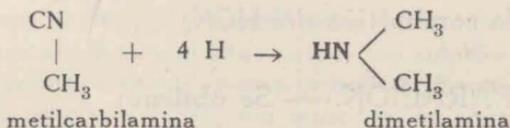
El grupo monovalente: CN — se llama *isocianógeno*.

Los 2 esquemas siguientes indican cómo se realiza la saturación de las valencias del Carbono y del Nitrógeno:

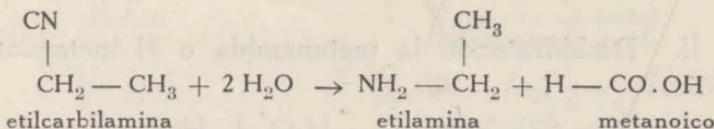


Según el esquema (I) el N es pentavalente y el C saturado. En el (II), el Carbono no sería saturado (como ocurre en el CO) y el N sería trivalente. El esquema (II) es el más aceptado hoy día por las siguientes razones:

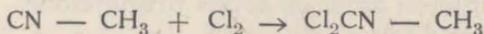
I. **Hidrogenación de las carbilaminas.** — Por el H naciente o por hidrogenación catalítica, los isonitrilos dan aminas secundarias, en las cuales el N es trivalente:



II. **Hidrólisis.** — Hidrolizadas con el H₂O a 180°, las carbilaminas dan metanoico y una amina primaria, en la cual el N es trivalente:

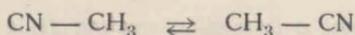


III. **Productos de adición.** — Los isonitrilos adicionan 1 átomo de O, 2 átomos de Cloro, que saturan las 2 valencias libres del C:



Los isonitrilos se diferencian de los nitrilos por el olor: los nitrilos tienen olor agradable; el de las carbilaminas es repugnante.

Calentados a altas temperaturas, los isonitrilos se transforman parcialmente en nitrilos:



ACIDO CIANHIDRICO



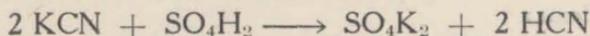
Peso molecular 27 Densidad 0,70
Ebullición 26°

Sinonimia: Nitrilo fórmico, metanonitrilo, ácido prúsico.

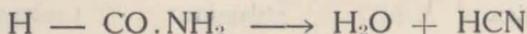
Se encuentra al estado libre en las hojas del laurel-cerezo; al estado combinado forma la amigdalina contenida en las semillas amargas de las almendras, duraznos, etc., se forma en la destilación de la hulla, en la combustión del tabaco, etc.; el tinte azulino del humo de tabaco es debido a la combustión del HCN.

PREPARACION. — Se obtiene:

I. **Descomponiendo los cianuros** o los ferrocianuros mediante ácidos minerales:



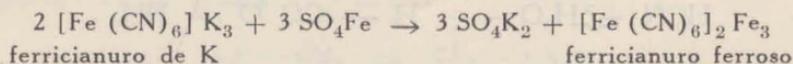
II. **Deshidratando la metanamida** o el metanoato amónico:



PROPIEDADES. — El HCN es un líquido incoloro, de olor a almendras amargas; hierve a 26° y cristaliza a —15°. Soluble en agua en todas proporciones.

El HCN anhidro es estable; sus soluciones acuosas,

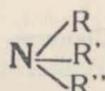
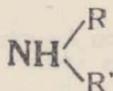
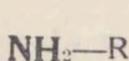
El ferricianuro de K reacciona con las sales ferrosas produciendo un precipitado de ferricianuro ferroso, o azul de Francia, o azul de Turnbull:



Al disolverse en el agua, estos cianuros complejos se disocian en un catión: K^+ , Fe^{++} , Fe^{+++} y un anión complejo: $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$. Por esa razón el anión se escribe entre corchetes.

III. A M I N A S

GRUPOS FUNCIONALES:



Las aminas son compuestos que provienen de la sustitución de uno (aminas primarias), dos (aminas secundarias), tres (aminas terciarias) átomos de H del NH_3 por radicales alquílicos.

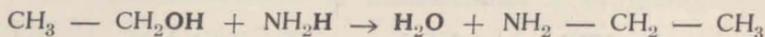
Nomenclatura: pág. 62.

PREPARACION (Métodos generales).

M.E

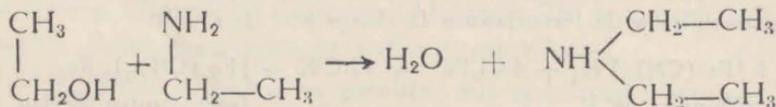
I. De las aminas primarias. — Se pueden obtener:

por deshidratación de una solución alcohólica de NH_3 , en caliente (250°), en presencia de deshidratantes: Cl_2Zn anhidro, o catalíticamente.

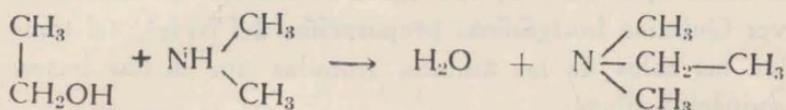


II. De las aminas secundarias. — Se preparan:

por deshidratación de una solución alcohólica de una amina primaria:



III. De las aminas terciarias. — Se obtienen por deshidratación de soluciones alcohólicas de aminas secundarias, con Cl_2Zn anhidro o por catálisis:



PROPIEDADES DE LAS AMINAS (alifáticas). —

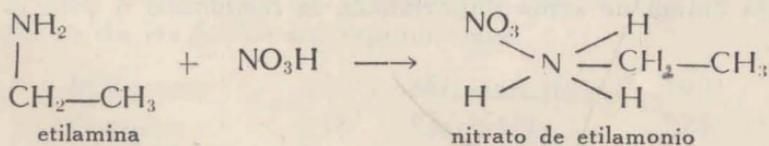
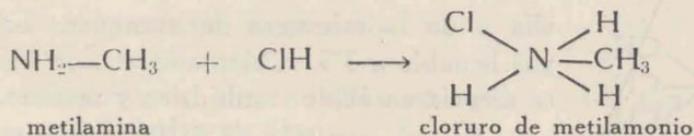
Físicas. Las 3 metilaminas y la etilamina primaria son gaseosas; las demás son líquidos de aspecto oleaginoso; las superiores son sólidas.

Tienen mucho parecido con el amoníaco: el olor, análogo al del NH_3 ; la solubilidad: son muy solubles en agua. En las aminas líquidas y sólidas, a medida que aumenta el número de C, disminuye el olor amoniacal y la solubilidad.

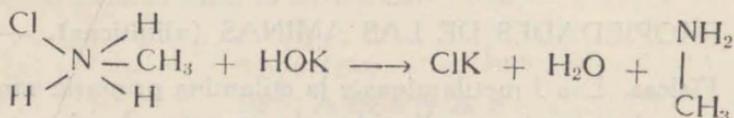
Químicas. — Las propiedades químicas son también semejantes a las del amoníaco:

Reacción básica: Las soluciones acuosas de aminas tienen carácter básico más acentuado que el NH_3 .

Sales amoniacales. — Reaccionan con los ácidos minerales enérgicamente dando sales sólidas, incoloras, cristalinas, muy solubles en agua y alcohol, como las sales amoniacales inorgánicas; lo mismo que en éstas, el N es pentavalente:



Acción de las bases fijas sobre estas sales. — Así como las sales amoniacaes inorgánicas son descompuestas por las bases fijas: HONa, HOK con formación de amoníaco (ver Química Inorgánica: preparación del NH₃), así también las sales de las aminas, tratadas por dichas bases, producen aminas:

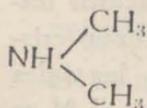


METILAMINAS. — **Monometilamina:** NH₂ — CH₃.

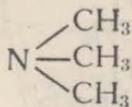
Se halla en los productos de destilación de la madera, en los residuos y melazas de las azucareras.

Es un gas de olor a amoníaco. Es muy soluble en agua; es el más soluble de todos los gases conocidos: 1150 vols. en 1 vol. de agua a 12°. Es combustible y arde con una llama amarillenta.

Dimetilamina: Es un gas de olor repugnante a pescado podrido. Se licúa a 8°. Se utiliza como "acelerador" en la vulcanización del caucho.



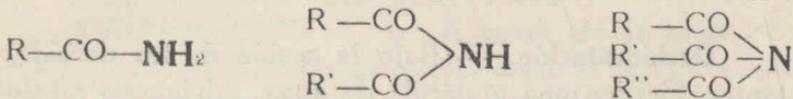
Trimetilamina: Se extrae de las vinazas de remolacha o de la salmuera de arenques. Es un gas licuable a 3°5. Calentado al rojo blanco se disocia en ácido cianhídrico y metano.



En el capítulo XXVII estudiaremos otra amina de suma importancia, la *fenilamina* o *anilina*.

IV. AMIDAS

GRUPOS FUNCIONALES:

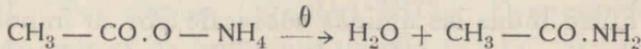


Las amidas resultan de reemplazar **uno** (amidas primarias), **dos** (amidas secundarias), **tres** (amidas terciarias) átomos de H del NH_3 por radicales ácidos monovalentes.

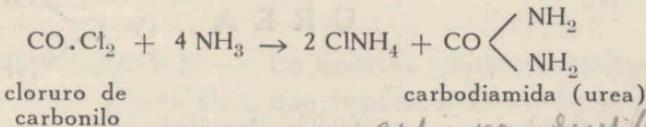
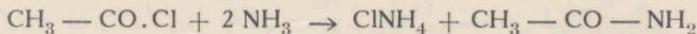
Nomenclatura: pág. 63.

PREPARACION. — Las amidas se obtienen:

I. Por deshidratación de sales orgánicas amoniacaes, mediante el calor (280°). Ver cuadro de las funciones, pág. 70.



II. Por acción del amoníaco sobre los cloruros de ácido:



debe ver genile pag 290

PROPIEDADES. — Las amidas son sólidas, cristalinas, con excepción de la metanamida ($\text{H}-\text{CO}.\text{NH}_2$) que es un líquido siruposo.

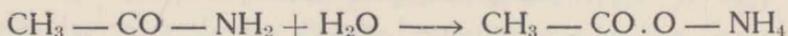
Las primeras son solubles en agua; todas son solubles en alcohol y en éter.

La temperatura de ebullición es mucho más elevada que la de los ácidos correspondientes:

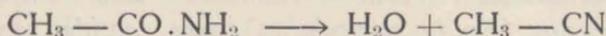
Metanoico . . .	100°	Metanamida . . .	193°
Etnoico . . .	118°	Etnamida . . .	222°

Las amidas son químicamente neutras.

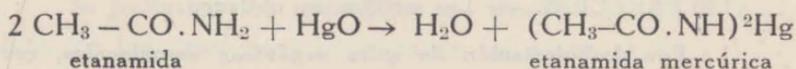
Hidratación. — Hervidas con soluciones alcalinas o ácidas, fijan una molécula de agua, dando sales amónicas:



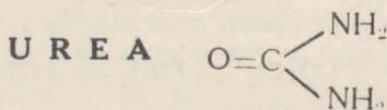
Deshidratación. — Bajo la acción de los deshidrantes, pierden una molécula de agua, originando nitrilos (ver preparación de nitrilos: II).



Hidrógeno metálico. — Un átomo de H del grupo: $-\text{NH}_2$ de las amidas primarias tienen carácter metálico, pudiendo ser substituído por metales: Na, Hg, etc.



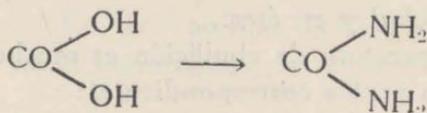
Entre todas las amidas sobresale por su importancia la carbodiamida o carbamida, comúnmente llamada *urea*.



Peso molecular 60,03 Densidad 1,33

Fusión 133°

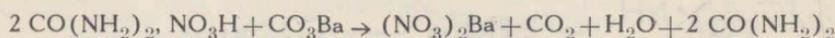
Es una diamida que proviene de reemplazar los 2 hidroxilos del ácido carbónico por 2 grupos: $-\text{NH}_2$.



Descubierta por Rouelle (1773) en la orina humana. Wöhler la preparó por síntesis (1825).

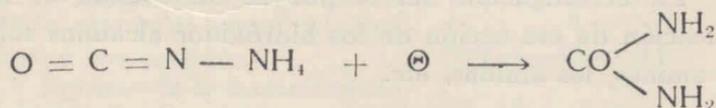
Se halla en la orina del hombre (20-25 grs. por litro), como producto último de la desasimilación de las sustancias proteicas; existe también en la orina de los mamíferos, reptiles, aves, etc.; en el sudor, en la sangre.

PREPARACION. — I. **A partir de la orina.** Se concentra la orina por evaporación; luego se agrega NO_3H , formándose nitrato de urea, poco soluble, que cristaliza por enfriamiento y se separa por filtración. El nitrato, tratado en agua caliente con CO_3Ba , se descompone.



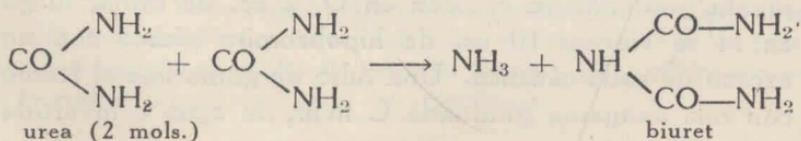
La mezcla: $(\text{NO}_3)_2\text{Ba} + \text{Urea}$, echada en alcohol, deja un precipitado de nitrato de Ba insoluble; la solución alcohólica de urea se evapora quedando la urea cristalizada.

II. **Por síntesis** (Wöhler, 1825): Evaporando una solución acuosa de isocianato de NH_4 :

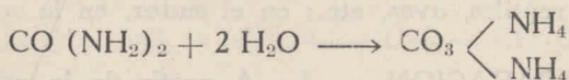


PROPIEDADES. — La urea es sólida; cristaliza en grandes prismas incoloros, que funden a 133° . Es soluble en agua, menos soluble en alcohol, insoluble en el éter.

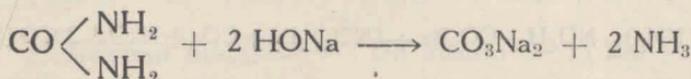
Acción del calor. — A la temperatura de 160° - 170° , dos moléculas de urea se condensan con eliminación de una molécula de NH_3 ; el producto resultante, llamado *biuret*, da una coloración violada en presencia de SO_4Cu fuertemente alcalinizado:



Hidrólisis. — La urea es hidrolizada por la acción del fermento "*Micrococcus ureae*", que transforma la urea en carbonato de amonio:



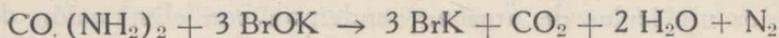
Acción del HONa sobre la urea. — Los hidróxidos alcalinos hidrolizan la urea en caliente, transformándola en carbonato alcalino y amoníaco:



En una cápsula de porcelana se calienta una solución concentrada de HONa a la cual se ha añadido un poco de urea cristalizada; después de empezada la ebullición, al echar unas gotas del reactivo de Nessler, se forma un precipitado rojo-anaranjado.

La investigación del N por la cal sodada es una aplicación de esa acción de los hidróxidos alcalinos sobre las aminas, las amidas, etc.

Oxidación. — La urea es oxidada por los hipocloritos, los hipobromitos alcalinos, dando cloruros, bromuros, CO_2 , H_2O y N_2 . La determinación cuantitativa de la urea en la orina se hace oxidándola con una solución alcalina de hipobromito de K:



La dosificación se efectúa con los ureómetros; uno de los más usados es el de Neveu (fig. 56). Con una pipeta graduada se colocan en O 2 cc. de orina; luego en H se vierten 10 cc. de hipobromito sódico con un exceso de soda cáustica. Una tubo de goma une el frasco con una campana graduada C llena de agua e invertida

en una probeta con agua. Se inclina el frasco para que la orina se vierta toda sobre el hipobromito. El CO_2 que se desprende es fijado por el HONa , mientras el N va a la campana. Para obtener el volumen de N se levanta la campana hasta igualar los niveles del agua en la campana y en la probeta. Las tablas ureométricas indican la cantidad de urea correspondiente a dicho volumen.

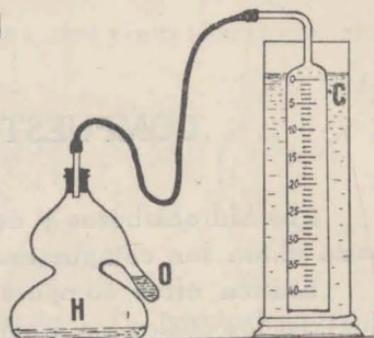


Fig. 56. — Ureómetro.

ACIDO URICO

O

2-6-8 trioxi-purina

Peso molecular . . . 168,05
Densidad 1,90

Es un diureido bicíclico hetero-
cíclico, constituido por un ciclo exa-
gonal y uno pentagonal.

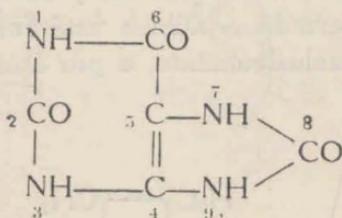
Proviene de la descomposición
de las sustancias proteicas; encuéntrase:

- 1) en los excrementos de aves (uratos de K , Na , NH_4),
v. gr. en el guano que contiene 25 %;
- 2) en la orina seca de las serpientes;
- 3) en los cálculos vesicales del hombre y animales carní-
voros. El ácido úrico en el organismo produce artritis, gota,
reumatismo, etc.

Se extrae del guano, de la orina de serpientes.

Propiedades. — Es un sólido cristalino, incoloro, muy poco soluble en agua: 1 gr. se disuelve en 15 litros a los 20° y en 2 litros a 100° .

Con las bases forma uratos ácidos y uratos neutros; éstos son muy poco solubles en agua, salvo los uratos de litio y de piperazina; de ahí el empleo de las sales líticas y de la piperazina en la medicación del artritis, del reumatismo.



E

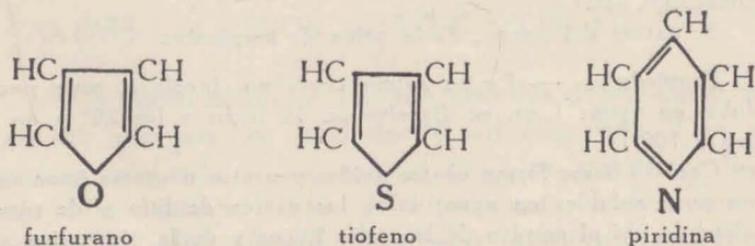
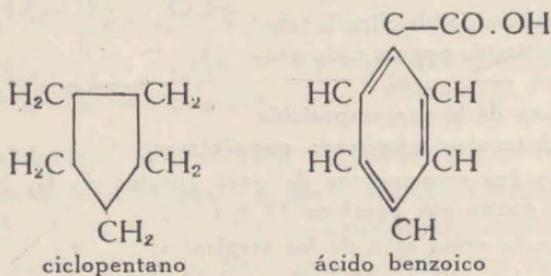
COMPUESTOS CICLICOS

Los hidrocarburos y derivados que hemos estudiado hasta ahora son compuestos *acíclicos* o de *cadena abierta*.

Existen otros compuestos (hidrocarburos y derivados) en los cuales los átomos forman una *cadena cerrada* y que llevan por esta razón el nombre de compuestos *cíclicos*. La cadena cerrada se llama *núcleo*.

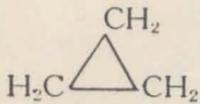
Los compuestos cíclicos se dividen en:

1. **Isocíclicos y Heterocíclicos**, según que la cadena cerrada o núcleo esté formada por átomos de Carbono exclusivamente, o por átomos de C y de otros elementos:

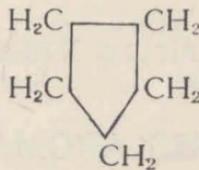


II. **Saturados y No-saturados.** — Los átomos que constituyen el núcleo pueden estar unidos por:

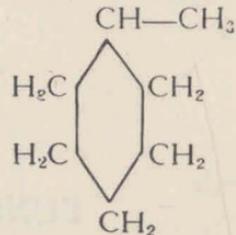
una sola valencia o ligadura; los compuestos son entonces saturados:



ciclopropano

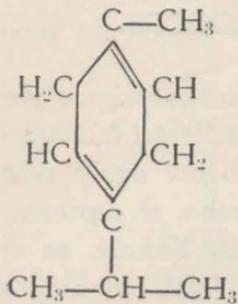


ciclopentano

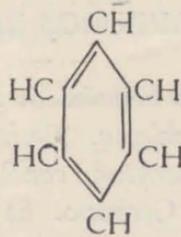


metil-ciclohexano

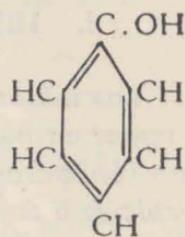
dobles enlaces: se tienen entonces compuestos no-saturados:



terpineno



benceno



fenol

COMPUESTOS BENCENICOS. — Entre todos los compuestos cíclicos, los *no-saturados* constituidos por núcleos de 6 átomos de Carbono, unidos por enlaces dobles y simples alternativamente, son los más importantes.

Dichos compuestos se llaman:

bencénicos, por derivar todos del benceno;

aromáticos, debido al olor agradable que despiden muchos derivados del benceno: bálsamo de Tolú, benjuí, esencia de almendras amargas, esencia de vainilla, etc.

Antes de emprender el estudio de los Compuestos aromáticos, vamos a dar la nomenclatura de las principales funciones aromáticas.

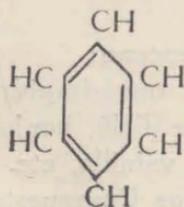
CAPÍTULO XXIII

FUNCIONES AROMATICAS (NOMENCLATURA)

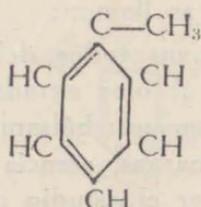
I. HIDROCARBUROS BENCENICOS.

Los hidrocarburos bencénicos son los que tienen por lo menos un núcleo bencénico. Derivan todos del hidrocarburo fundamental, el benceno, constituido por una cadena cerrada de 6 átomos de Carbono. El benceno, se representa por un exágono, llamado "exágono de Kekulé, en el cual los 6 átomos de C están unidos por ligaduras dobles y simples alternativamente.

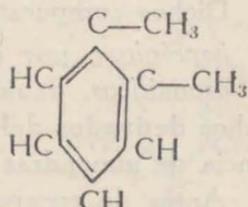
Bencénicos mononucleares y plurinucleares. — El benceno y sus homólogos constan de un solo núcleo bencénico; son mononucleares:



benceno



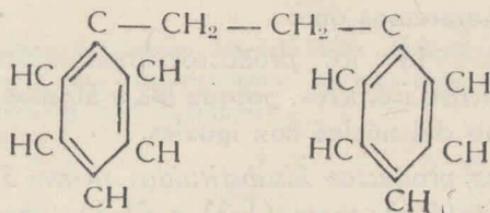
metil-benceno
(tolueno)



dimetil-benceno
(xileno)

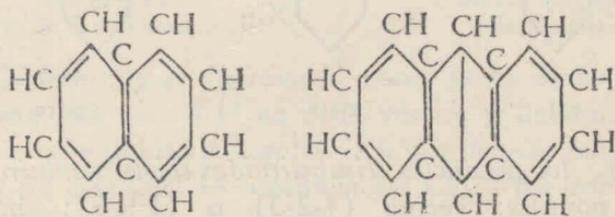
Otros hidrocarburos tienen varios núcleos, que pueden ser:

Núcleos distintos, unidos por sus vértices o por cadenas abiertas, tales como:

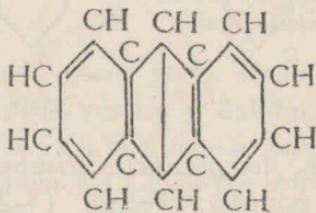


difenil-etano

Núcleos condensados, siendo uno de ellos (a lo menos) un núcleo bencénico:



naftaleno



antraceno

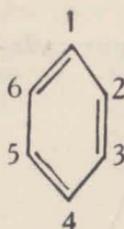
Por el momento, sólo consideraremos el benceno y sus homólogos.

BENCENO.

Los átomos de Carbono del núcleo bencénico se numeran de 1 a 6, como lo indica el esquema adjunto.

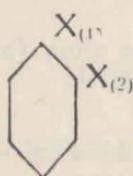
Los H del benceno pueden ser substituídos por: radicales alcohólicos, hidroxilos, átomos de halógenos, grupos monovalentes: $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.; resultan así hidrocarburos homólogos, fenoles, derivados halogenados, nitrados, sulfonados, aminados, etc.

Productos de sustitución: isomería de posición. —

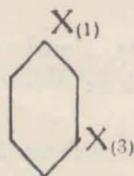


Debemos recordar aquí que la distinta posición de los grupos sustituyentes da origen a los isómeros de posición (pág. 73). En consecuencia, si representamos por X el grupo sustituyente, notaremos que:

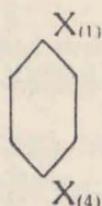
- 1) los productos monosustituídos no tienen isómeros, porque los 6 átomos de Carbono del núcleo son iguales.
- 2) los productos bisustituídos tienen 3 isómeros: orto (1-2) o (1-6); meta (1-3) o (1-5); para (1-4).



orto

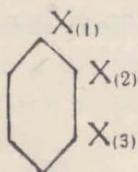


meta

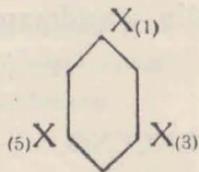


para

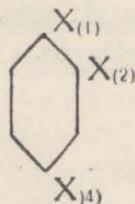
- 3) los productos trisustituídos tienen también 3 isómeros posibles: vecino (1-2-3) o (1-6-5); simétrico (1-3-5) o (1-2-6); asimétrico (1-2-4) o (1-2-5).



vecino



simétrico



asimétrico

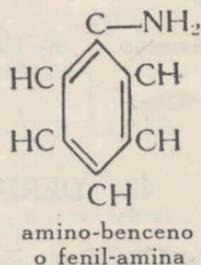
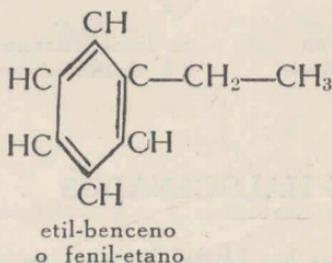
- 4) los productos tetrasustituídos son posibles también en 3 posiciones: (1-2-3-4): vecino; (1-2-4-5) simétrico; (1-2-3-5): asimétrico.

Los pentasustituídos y los exasustituídos no tienen isómeros.

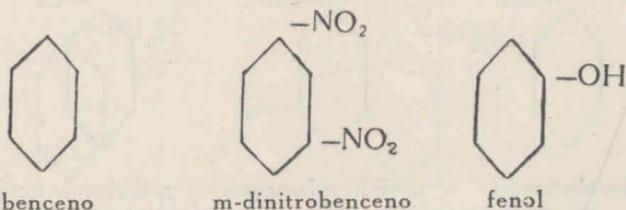
Benceno o Feno; radical "fenil". El benceno: C_6H_6 se llama también *feno*. Ahora bien, cuando se substituye un H del benceno por una cadena lateral o por un grupo funcional, se puede, en la nomenclatura oral:

1) considerar el núcleo como cadena principal, llamándola "benceno" y la cadena lateral como radical con su nombre propio;

2) tomar la cadena lateral como cadena principal y el núcleo como radical substituyente; en este caso, el núcleo bencénico se llamará *fenil*. Ejemplos:



El benceno se representa, como se ha dicho, por un exágono que tiene CH en cada vértice y ligaduras alternativamente dobles y simples. En la práctica, para comodidad de escritura, se suprimen los CH y las dobles ligaduras, escribiendo solamente los grupos substituyentes. Así:

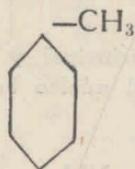


HOMOLOGOS DEL BENCENO.

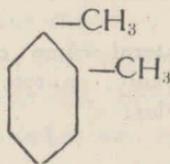
Resultan de substituir uno o varios H del benceno por radicales hidrocarbonados.

Nomenclatura. — Los ejemplos que van a continuación indican con claridad suficientes cuáles son las reglas

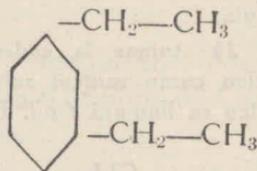
de nomenclatura. En la nomenclatura escrita, los prefijos: orto, meta, para, vecino, simétrico, asimétrico, se representan por las iniciales: o-, m-, p-, v-, s-, a-. Las plazas de las cadenas pueden señalarse también con números:



metil-benceno



o-dimetilbenceno
1-2-dimetilbenceno

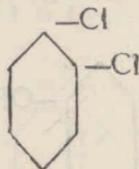


m-dietil-benceno
1-3 dietilbenceno

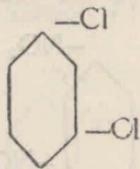
II. DERIVADOS HALOGENADOS

Proviene de reemplazar los H del benceno o de sus homólogos por átomos de halógeno.

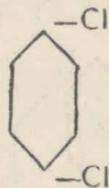
Sin necesidad de enunciar reglas y recordando los prefijos que señalan las posiciones, bastarán los siguientes ejemplos:



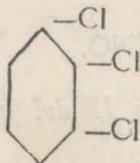
o-diclorobenceno



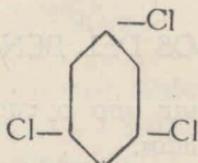
m-diclorobenceno



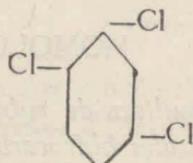
p-diclorobenceno



v-triclorobenceno



s-triclorobenceno

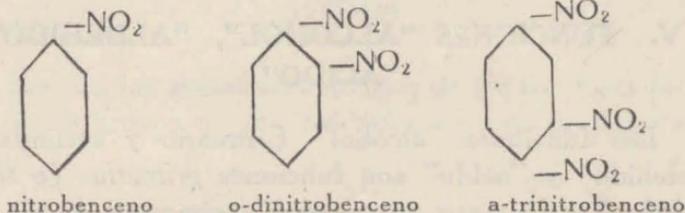


a-triclorobenceno

III. DERIVADOS NITRADOS Y SULFONADOS

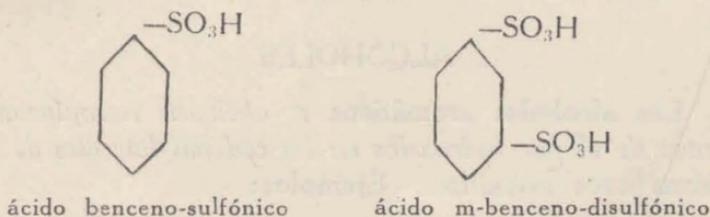
Los derivados nitrados resultan de la substitución de los H nucleares del benceno y homólogos por el radical monovalente: $-\text{NO}_2$.

Se obtienen por acción del NO_3H sobre dichos hidrocarburos. Según el número y posición de los grupos: $-\text{NO}_2$ tendremos:



Los derivados sulfonados provienen de substituir los H nucleares por el grupo monovalente: $-\text{SO}_3\text{H}$.

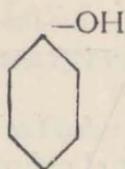
Se preparan por acción del SO_4H_2 concentrado sobre los hidrocarburos. Reciben el nombre de "ácidos sulfoaromáticos", Su nomenclatura se deduce fácilmente de los dos ejemplos siguientes:



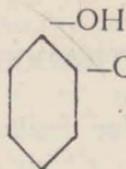
IV. FUNCION "FENOL"

Los fenoles son cuerpos que resultan de substituir uno o varios H nucleares por otros tantos hidroxilos.

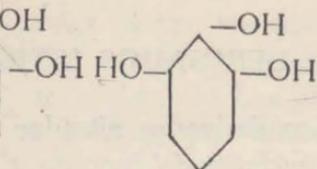
Su nomenclatura es muy sencilla, como puede verse en los ejemplos que siguen:



fenol



o-fenodiol



v-fenotriol

Los fenoles derivados del naftaleno y del antraceno se llaman *naftoles* y *antroles* respectivamente.

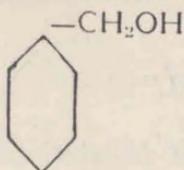
V. FUNCIONES “ALCOHOL”, “ALDEHIDO”, “ACIDO”

Las funciones “alcohol” (primario y secundario), “aldehido” y “ácido” son funciones *primarias* (o *secundarias*). Por lo tanto, no pueden encontrarse en un Carbono nuclear bencénico; efectivamente, todos los C que integran el núcleo bencénico son Carbonos *terciarios*, unidos a otros 2 átomos de C por 3 ligaduras.

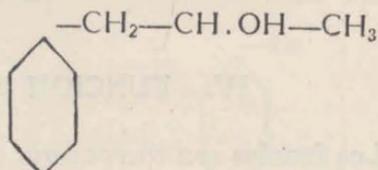
Por consiguiente, las funciones “alcohol primario”, “alcohol secundario”, “aldehido”, “ácido”, “cetona”, son funciones extranucleares, que sólo pueden hallarse en las cadenas laterales unidas al núcleo.

ALCOHOLES

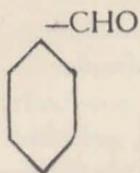
Los **alcoholes aromáticos** se obtienen reemplazando átomos de H por hidroxilos en las cadenas laterales de los hidrocarburos aromáticos. Ejemplos:



benceno-metilol
o fenil-metanol
o alcohol bencílico



benceno-propilol-2
o fenil-propanol-2



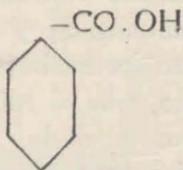
benceno-metilal
o fenil-metanal
o aldehido benzoico

ALDEHIDOS

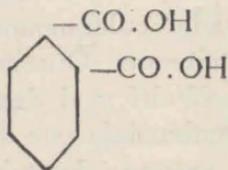
Los aldehidos aromáticos derivan de los alcoholes aromáticos primarios, por eliminación de 2 H del grupo $\text{—CH}_2\text{OH}$.

ACIDOS

Los ácidos aromáticos derivan de los alcoholes primarios aromáticos o de los aldehidos aromáticos por oxidación.



benceno-metiloico
o ácido benzoico



o-benceno-dimetiloico
ácido ortoftálico

CAPÍTULO XXIV

DESTILACION DE LA HULLA

Práctica de laboratorio: destilar hulla; productos resultantes.

En una retorta H de tierra refractaria o de fundición, bien cerrada, coloquemos hulla desmenuzada y calentemos fuertemente. Observamos pronto un burbujeo en el frasco de Wolff y el desprendimiento, por el tubo *t*, de un gas combustible que arde con llama azulada. Si acercamos al extremo del tubo un papel humedecido en una solución de acetato de plomo, notamos que se vuelve negro; lo que es indicio de la presencia de SH_2 .¹

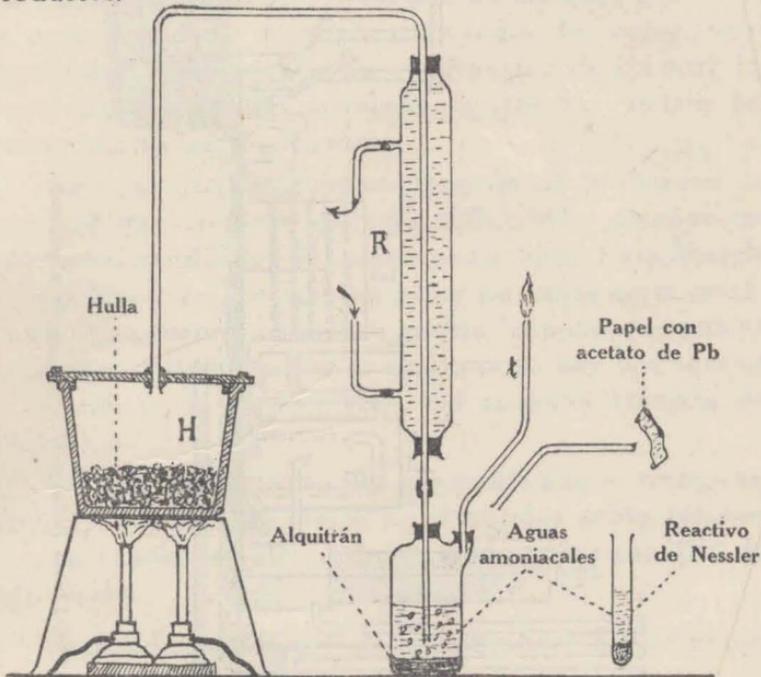
Vemos también depositarse en el fondo del frasco un líquido negro, viscoso: es alquitrán. Terminada la destilación decantemos el agua del frasco y filtrémosla; al añadirle algunas gotas del reactivo de Nessler (2 IK, I_2Hg), se forma un precipitado rojo-anaranjado; de donde deducimos que esa agua debe contener NH_3 o sales amoniacales.

Si abrimos entonces la retorta, encontraremos carbón esponjoso y liviano: es el cok; sobre las paredes observamos un depósito gris-negro, compacto y duro de carbón de retorta.

1. Por formarse sulfuro de plomo negro:



DESTILACION DE LA HULLA. — La operación que acabamos de efectuar se realiza en las industrias del gas de alumbrado y del cok metalúrgico, dos industrias gemelas, que tratan la misma materia prima (la hulla), por idéntico procedimiento (carbonización en recipientes cerrados) y proporcionan los mismos productos y sub-productos.



Fabricación del gas de alumbrado. — Requiere cuatro operaciones: destilación de la hulla; purificación física; purificación química; almacenamiento.

1) *Destilación.* Se coloca la hulla en unas retortas semi-cilíndricas de tierra refractaria C que se calientan progresivamente en hornos especiales (9-12 retortas en cada horno), hasta alcanzar una temperatura de 1.100°. La mezcla de gases y otros productos volátiles pasan por un recipiente cilíndrico B con agua, llamado *barrilete* (fig. 57).

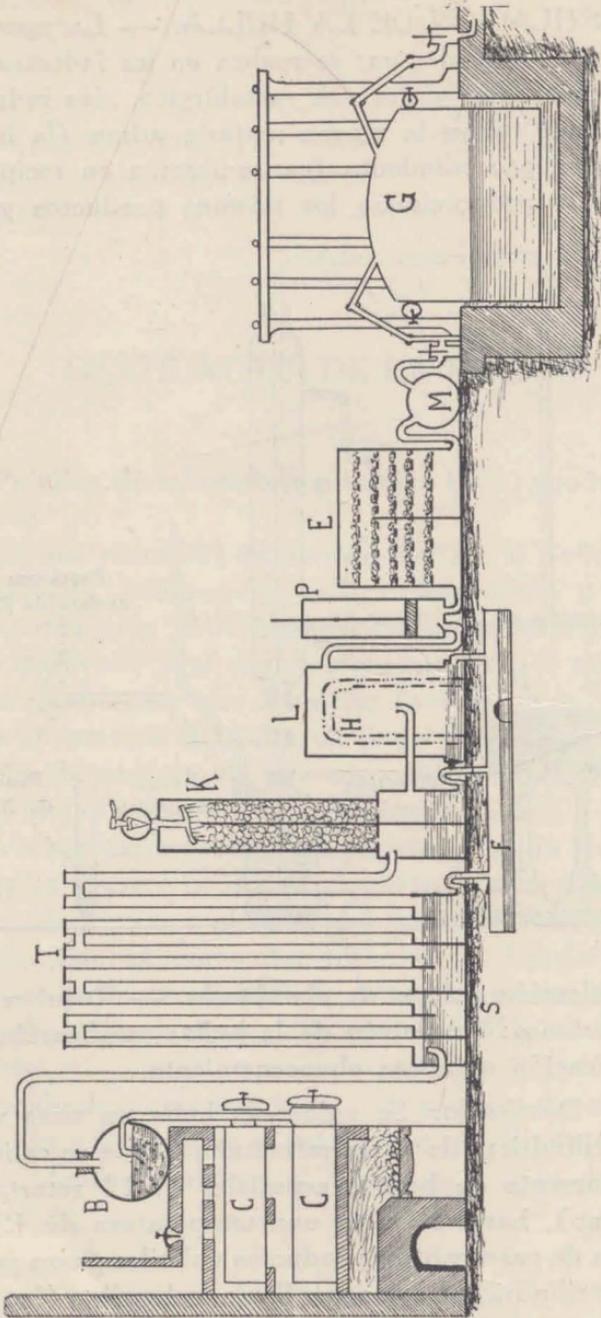


Fig. 57. — Fabricación del gas de alumbrado.

2) *Purificación física.* En el barrilete se condensan los alquitranes pesados. La mezcla gaseosa circula luego dentro del *juego de órgano* o serie de tubos en U invertidos sobre una caja S, o condensador, llena de agua que retiene una porción de compuestos amoniacaes y de alquitranes livianos. El *extractor* K, lleno de cok, consta de dos compartimientos separados por un tabique; una lluvia de agua acidulada condensa casi todos los compuestos amoniacaes remanentes. Un *condensador de choques* H, constituido por chapas metálicas agujereadas, retiene las últimas partículas de alquitrán.

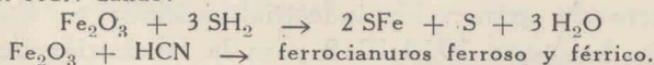
3) *Purificación química.* Después de la depuración física, el gas contiene todavía CO₂, SH₂, cianógenos, y pequeñas cantidades de sales amoniacaes. Para librarlo de esas impurezas, se lo hace pasar por unas cajas metálicas E; las primeras contienen aserrín húmedo que retiene los últimos vestigios de NH₃; en las otras hay una mezcla de aserrín, óxido férrico, yeso, cal apagada (mezcla de Laming).¹

4) *Almacenamiento.* El gas purificado se recoge en grandes campanas de hierro G, invertidas sobre tanques de agua (gasómetros), de donde sale por las cañerías de distribución.

Composición del gas de alumbrado.² La composición aproximada es la siguiente:

Hidrógeno	54 %	Hidrocarburos	4 %
Metano	30 „	Nitrógeno	3,5 „
Oxido de C	5,5 „	Otros productos	3 „

1. La cal fija el CO₂; el Fe₂O₃ reacciona con el SH₂ y con el HCN dando:



2. El gas de la Cía. Primitiva de Gas, de Buenos Aires, contiene el metano y el etano producidos por la destilería de petróleo de la Cía. Diadema.

En Buenos Aires el consumo anual de gas (de la Cía. Primitiva del Gas) es de unos 75.000.000 mts. cúbicos. Poder calorífico del gas: 4,500 cal-gr.

PRODUCTOS DE LA DESTILACION. — De la carbonización de la hulla, se obtienen:

1) *Productos gaseosos*: gas de alumbrado; además NH_3 , CO_2 , SH_2 , que son eliminados por purificación física y química del gas.

2) *Productos líquidos*: alquitranes, aguas amoniacales (= solución acuosa de NH_3 y sales amoniacales).

3) *Productos sólidos*: cok y carbón de retorta.

Una tonelada de hulla da, como término medio: 700 kgs. de cok, 60 kgs. de alquitrán, 80 kgs. de aguas amoniacales, 270-300 mts. cúbicos de gas. Los subproductos, particularmente los derivados del alquitrán, han adquirido en la industria moderna una importancia de primer orden, como puede verse en el cuadro de la página 293.

SUBPRODUCTOS DEL GAS. — Las principales industrias derivadas del gas son las de:

1) *Alcohol sintético*, que aprovecha el etileno contenido en el gas: 2 % y hasta 7 % en los gases de los hornos de cok. (Véase: preparación del etanol, 3er. procedimiento, pág. 146).

2) *Amoníaco sintético*, que se obtiene a partir de los elementos: Nitrógeno, extraído del aire líquido; Hidrógeno, contenido en el gas: 54 %.

3) *Benzol*. El benzol es una mezcla de hidrocarburos aromáticos: benceno (75 %), tolueno (15 %), xilenos (9 %) y otros. El gas de alumbrado contiene 30-40 grs. de benzol por metro cúbico. La recuperación de ese producto de gran valor industrial, iniciada en Europa durante la guerra 1914-1918 para la fabricación de explosivos, se practica actualmente en casi todos los países. El desbenzolado del gas se efectúa de dos maneras:

a) POR DISOLUCIÓN en aceites pesados de alquitrán, aceites de petróleo, tetralina, etc.

b) POR ABSORCIÓN mediante el carbón activado.¹ Para desbenzolar los aceites o el carbón, basta calentarlos y condensar los productos volátiles.

SUBPRODUCTOS DEL ALQUITRAN. — El alquitrán de hulla, antiguamente desechado como inútil o de poco interés, es una riquísima fuente de los más variados y valiosos subproductos.

Ese líquido viscoso, negro, de olor empireumático, es una mezcla muy compleja de:

hidrocarburos aromáticos: benceno, tolueno, xilenos, naftaleno, antraceno y homólogos;

hidrocarburos acíclicos (parafinas, olefinas);

compuestos aromáticos oxigenados: fenoles, cresoles, xilenoles, etc.;

compuestos nitrogenados y sulfurados: piridina, quinolina, picolina, tiofeno y homólogos.

La separación de todos aquellos productos requiere varias operaciones, siendo la primera la

Destilación del alquitrán. El alquitrán, previamente deshidratado, se destila calentándolo lenta y progresivamente en retortas de fundición y recogiendo los productos condensados, que se dividen en:

1) *aceites livianos*, que destilan hasta 170°; contienen principalmente benzol, solvente-nafta, piridina, quinolina;

2) *aceites medios*, que pasan entre 170-230°; están constituidos por fenol, naftaleno, piridina, tiofeno, etc.;

3) *aceites pesados*, entre 230-270°, formados por naftaleno, cresoles (metil-fenoles), piridina y quinolina;

1. Carbón activado. Es carbón de gran poder de absorción; puede absorber hasta 70 % de su peso de benzol. Se prepara a partir de la turba, tratada con ácido fosfórico, calcinada a altas temperaturas y lavada con ClH.

4) *aceites antracénicos*, que se recogen entre 270-350°. Contienen todavía algunos fenoles y cresoles, pero sobre todo antraceno y otros hidrocarburos aromáticos de núcleos condensados: fluoreno, fenantreno, etc.

Queda un residuo pastoso, la *brea*, que se utiliza en la preparación de asfaltos, de barnices y de aglomerados de carbón.

EXTRACCION DEL BENCENO Y TOLUENO. — Los aceites livianos de alquitrán, contituídos principal-

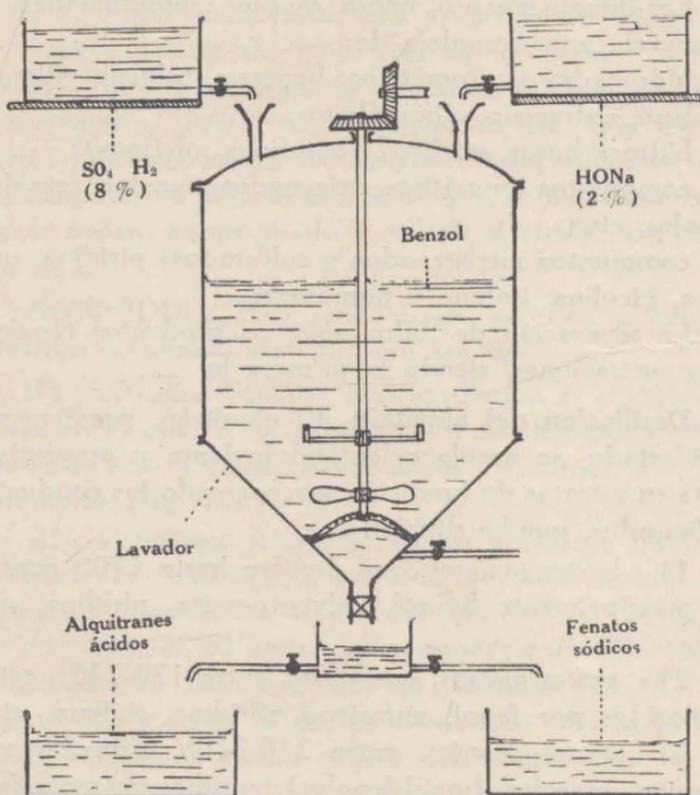


Fig. 58. — Lavado del benzol.

mente por benzol (benceno, tolueno, xilenos, etc.) contienen también algunos fenoles, carburos no-saturados y

bases nitrogenadas. La separación de los hidrocarburos: benceno y tolueno, que son los más importantes y forman el 90 % de los aceites livianos, se logra por:

1) *un lavado ácido*: (SO_4H_2 al 8 %), que resinifica los hidrocarburos no-saturados y fija las bases nitrogenadas (fig. 58);

2) *un lavado alcalino* con una solución al 2 % de HONa que se combina con los fenoles dando fenatos. Queda así el benzol lavado, el cual, junto con el benzol extraído del gas de alumbrado, se somete a

3) *una rectificación*, con objeto de separar el benceno (p. de ebul.: 80°) y el tolueno (p. de ebul.: 110°), de los xilenos (p. de ebul.: $138-140^\circ$) y demás hidrocarburos. La fig. 59 representa esquemáticamente una

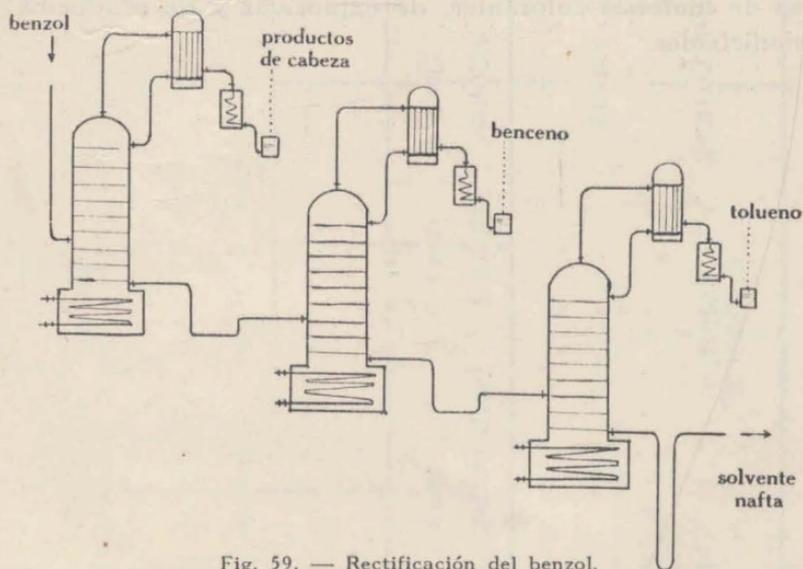


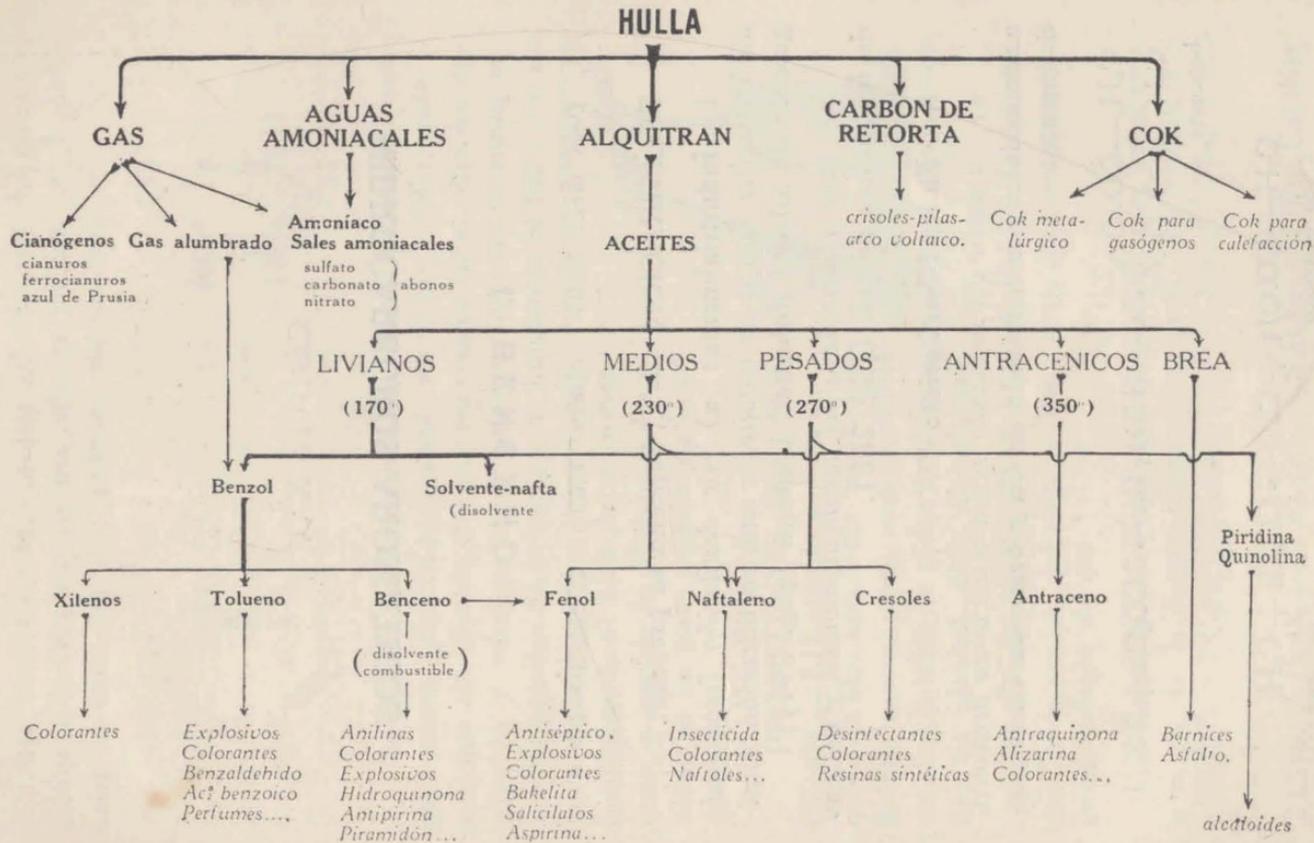
Fig. 59. — Rectificación del benzol.

planta de rectificación. En una primera columna, calentada con vapor a temperaturas menores que 80° , destilan los productos de cabeza; en la segunda columna (temp.: $80-90^\circ$) destila el benceno; la tercera (temp.: $110-120^\circ$)

separa el tolueno de los demás hidrocarburos: xilenos, etil-benceno, cumeno, etc., cuya mezcla forma el "solvente-nafta", que encuentra aplicación como disolvente en las industrias de los barnices y perfumes.

EXTRACCION DEL FENOL. — Tratando los aceites medios con una lejía de sosa cáustica, los fenoles se combinan dando fenatos sódicos; se decanta y se agrega un ácido mineral: ClH , SO_4H_2 , que precipita los fenoles. Una rectificación bajo presión reducida separa el fenol de los cresoles (metil-fenoles).

USOS DE LOS PRODUCTOS Y SUBPRODUCTOS. — Véase el cuadro y nótese que las industrias más importantes, alimentadas por los derivados del alquitrán son las de materias colorantes, de explosivos y de productos medicinales.



CAPÍTULO XXV

HIDROCARBUROS AROMATICOS

I. BENCENO

Peso mol.: 78,05 Dens.: 0,89 Ebullición: 80°

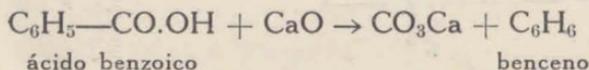
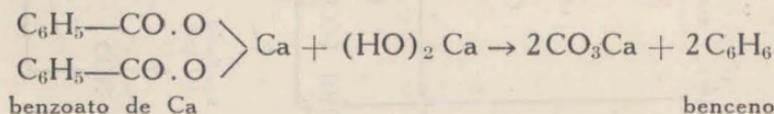
PREPARACION. — El benceno se prepara:

I. **Industrialmente:** a) *por destilación fraccionada de los aceites ligeros de alquitrán; una rectificación subsiguiente da xilenos, toluenos, benceno (pág. 291);*

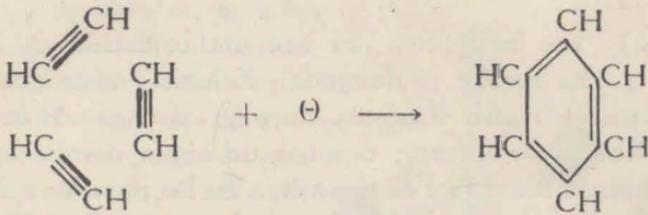
b) *por debenzolado del gas de alumbrado y del gas de los hornos de cok (pág. 288).*

II. En los laboratorios:

a) *a partir del benzoato de Ca o del ácido benzoico, calentándolos con hidróxido de Ca y óxido de Ca respectivamente:*



b) *sintéticamente a partir del acetileno*. El etino sometido a la temperatura del rojo, se polimeriza: 3 moléculas de etino dan una molécula de benceno:



Se calienta acetileno durante varias horas en una campana curva (fig. 61); después de dejar enfriar, notaremos que el volumen del gas encerrado en el tubo ha disminuído y veremos unas gotas de aspecto aceitoso sobre las paredes de la campana; limpiando el tubo con un poco de ácido nítrico concentrado, percibiremos el olor del nitrobenzeno, o esencia de Mirbana; el acetileno se ha pues transformado en benceno.

PROPIEDADES DEL BEN-CENO. — El benceno puro es un líquido de olor agradable, móvil, más liviano que el agua, casi insoluble en ella; soluble en todas proporciones en alcohol, éter, cloroformo.

Disolvente excelente del I, del S, del P, de las grasas, de la resina, del caucho, etc.; pero presenta el grave inconveniente de ser

Inflamable. — Arde con llama brillante, fuliginosa, a causa de la fuerte proporción de C. La combustión completa del C_6H_6 produce 9.900 Cal-Kilog., o sea 8.800 Cal. por litro:

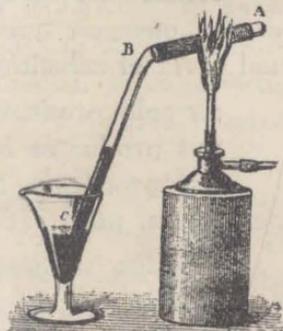
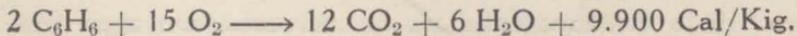


Fig. 61. — Polimerización del acetileno.

Reacciones de adición. — El benceno es un compuesto no saturado; parece que debería dar fácilmente productos de adición; pero al contrario, adiciona con gran dificultad:

a) *los halógenos*: Se necesita la acción de la luz solar y una acción prolongada. Echemos unas gotas de C_6H_6 en un frasco lleno de cloro y expongamos la mezcla a los rayos solares; después de algún tiempo se forman humos blancos y se depositan en las paredes del frasco unos cristales de exacloruro de benceno: $C_6H_6Cl_6$;

b) *el hidrógeno*: En presencia de Ni reducido y a la temperatura de 200° , el H se adiciona a los vapores de benceno, formando dihidruro, tetrahidruro, exahidruro de benceno o *cicloexano*: C_6H_{12} .

Reacciones de sustitución. — Son mucho más fáciles de conseguir que las anteriores. Recuérdese que, sea cual fuera el sustituyente, hay

un solo producto monosustituído;

tres productos bisustituídos;

tres productos tri y tetrasustituídos. (Véase: Nomenclatura, pág. 278);

a) *los halógenos* reaccionan con el benceno caliente en presencia de catalizadores (iodo, hierro, cloruro férrico, piridina, . . .), dando: monoclorobenceno, diclorobencenos (*o*, *m*, *p*), triclorobencenos (*v*, *s*, *a*), tetraclorobencenos, etc.

b) *el ácido nítrico fumante* forma con el C_6H_6 derivados nitrados de gran importancia industrial. El nitrobenzeno puede prepararse en los laboratorios en la siguiente forma:

Se vierte muy lentamente benceno en una mezcla de SO_4H_2 y NO_3H concentrados, sumergiendo la mezcla en agua fría (fig. 62). El líquido va tomando un color rojizo. Si lo echamos entonces en una cuba con agua fría,

se forma al instante un precipitado blanco amarillento, de consistencia oleaginosa, de olor agradable; es el *nitrobenzeno* o *Esencia de Mirbana*, utilizada en perfumería.

Vertiendo en la misma forma el nitrobenzeno en la mezcla sulfo-nítrica obtendríamos el dinitrobenzeno; éste, tratado con una nueva porción de $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}_3\text{H}$, nos proporcionaría el trinitrobenzeno, bajo sus 3 formas; la nitración no puede seguir adelante.

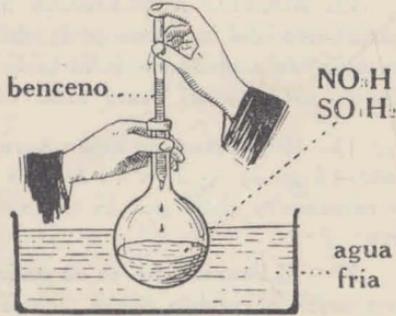
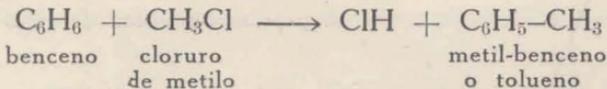


Fig. 62. — Obtención del nitrobenzeno.

c) *el ácido sulfúrico*

concentrado y caliente da también productos de sustitución: ácidos sulfo-aromáticos o *ácidos bencenosulfónicos*: monosulfónico, bisulfónicos, trisulfónicos; la sulfonación, como la nitración se detiene en los derivados trisustituídos.

d) *los radicales alcohólicos* pueden substituir átomos nucleares del benceno, resultando así los homólogos del benceno. Estos se pueden obtener a partir del benceno, por la reacción de Friedel y Crafts: se hace reaccionar un derivado halogenado con un exceso de benceno, en presencia de cloruro de aluminio anhidro; se forma un hidrácido y un hidrocarburo:



APLICACIONES. — El benceno es un producto industrial y de laboratorio importantísimo. Se emplea:

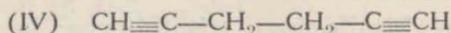
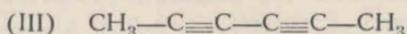
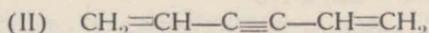
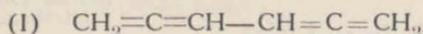
como *combustible*, como carburante para motores;
 como *disolvente* de grasas, resina, etc.

como *materia prima* para la fabricación de un sinnúmero de derivados: colorantes, explosivos, productos farmacéuticos, etc.

EL NUCLEO BENCENICO. SU CONSTITUCION. El análisis cuantitativo del benceno y la determinación de su densidad de vapor llevan a atribuirle la fórmula molecular: C_6H_6 . ¿Cuál será su fórmula estructural? Ante todo, consideremos que:

1) **El benceno no está saturado.** Con 6 átomos de C, debería tener: $(6 \times 2) + 2 = 14$ átomos de H. Luego es un hidrocarburo no saturado y debe por lo tanto tener ligaduras dobles o triples. Pero

2) **El benceno no es de cadena abierta.** Si fuese un hidrocarburo acíclico, podría tener una de las fórmulas siguientes:



El benceno acíclico, con una de esas fórmulas, tendría además las propiedades de las series etilénica o acetilénica:

- daría fácilmente productos de adición;
- por saturación completa con H, se tendría el hidrocarburo: C_6H_{14} ;
- sería fácilmente atacado por los oxidantes, llegándose hasta la ruptura de la molécula;
- daría varios productos monosustituídos.

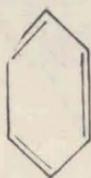
Ahora bien, el benceno no presenta ninguna de estas propiedades:

- los productos de adición son difíciles de conseguir; los de sustitución en cambio se logran con facilidad (p. 296).
- al hidrogenar completamente el benceno, se forma ciclohexano C_6H_{12} y nunca el hidrocarburo: C_6H_{14} ;
- los oxidantes no lo atacan; sólo el ozono tiene acción sobre el benceno, formando triozonida.

d) *no da sino un solo producto monosustituído*; lo que nos dice que los 6 átomos de C del benceno son iguales y que llevan cada uno un átomo de H.

Por consiguiente el benceno es un hidrocarburo de cadena cerrada formada por seis grupos: CH iguales.

3) **Fórmulas propuestas.** Para representar el benceno fueron propuestos varios esquemas: el de Kekulé, el de Baeyer, el de Claus, el de Ladenburg, el de Thiele.



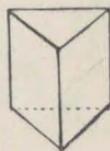
dobles enlaces

Kekulé
(1865)



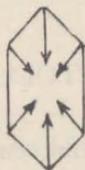
diagonal

Claus
(1867)

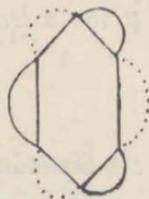


prismática

Ladenburg
(1874)

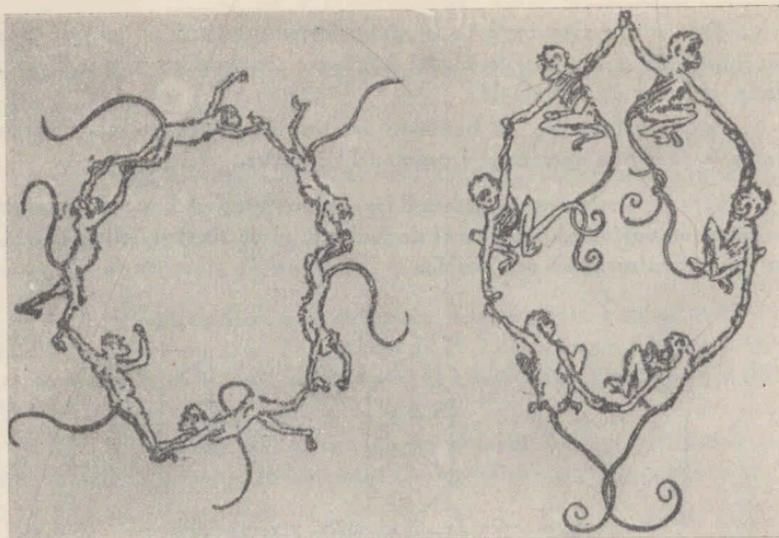


céntrica
Baeyer
(1874)



valencias residuales
Thiele
(1899)

El esquema generalmente adoptado es el exagonal de Kekulé.

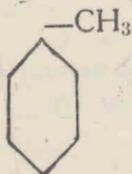


Representación humorística del núcleo bencénico (del menú de un banquete de químicos).

II. HOMOLOGOS DEL BENCENO

Entre los homólogos del benceno debemos mencionar el *tolueno* y los *xilenos*.

TOLUENO



Sinonimia: Metil-benceno, toluol.

Deriva su nombre del bálsamo de *Tolú*,¹ del cual se extraía.

Preparación. Se obtiene industrialmente por rectificación de los benzoles (véase p. 291). En los laboratorios, se prepara por la reacción de Friedel y Crafts (p. 297).

1. El bálsamo de Tolú (ciudad de Colombia) es un jugo resinoso que se extrae de la "*toluifera balsamum*", planta de la familia de las leguminosas, abundante en Colombia. Se emplea contra las afecciones bronquiales y catarrales.

Propiedades. Es un líquido incoloro, aromático; hierve a 110° y se solidifica a -95° (de ahí su empleo para termómetros de bajas temperaturas).

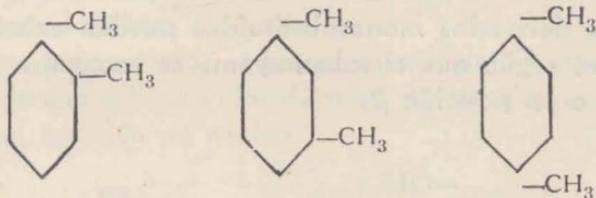
Su importancia es casi comparable con la del benceno por sus productos de nitración, aminación, oxidación.

a) *Nitración.* Los trinitrotoluenos y especialmente el 2-4-6 trinitrotolueno, es un explosivo muy poderoso, conocido con los nombres de *trilita* y de *tolita*.

b) *Aminación.* Da tres aminas, llamadas *toluidinas*, de gran aplicación en tintorería y para fabricar explosivos.

c) *Oxidación.* Oxidado débil y fuertemente da respectivamente el aldehído benzoico y el ácido benzoico.

XILENOS



Son los 3 dimetil-bencenos: orto, meta, para.

Se obtienen por destilación fraccionada de los bencenos (pág. 291). Pero, como hierven a temperaturas muy cercanas (*orto*: 142° ; *meta*: 139° ; *para*: 138°) es imposible separarlos por rectificación, debiéndose recurrir a los medios químicos.

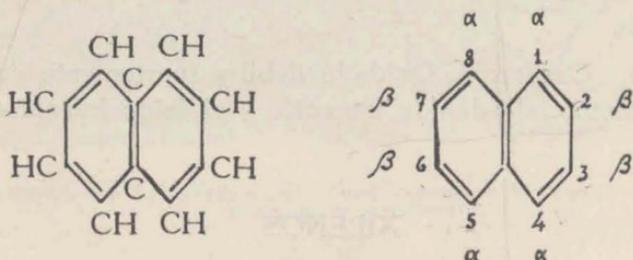
Son líquidos, muy parecidos, por sus propiedades, al tolueno y al benceno. El "meta" es el más importante de los tres.

Usos: Disolventes. Fabricación de materias colorantes, de perfumes.

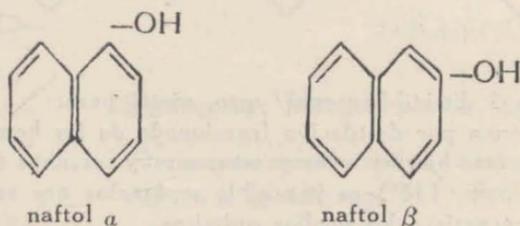
III. NAFTALENO

Sinonimia: Nafteno, naftalina.

El núcleo naftalénico consta de 2 núcleos bencénicos unidos por 2 Carbonos comunes. Se numeran los C de 1 a 8 como indica el esquema; los 2 carbonos comunes no se numeran; los C: 1, 4, 5, 8 son Carbonos α ; los 2, 3, 6, 7, se designan con la letra β .



Los derivados monosustituídos pueden existir bajo 2 formas, según que el sustituyente se encuentre en posición α o en posición β :



Los bisustituídos, trisustituídos, etc., son muy numerosos.

Obtención. Todo el naftaleno empleado en la industria química se extrae de los aceites medios y pesados de alquitrán. Al dejar enfriar dichos aceites, el naftaleno

cristaliza; se purifica por centrifugación, prensado, lavado ácido y alcalino y finalmente por destilación o sublimación.

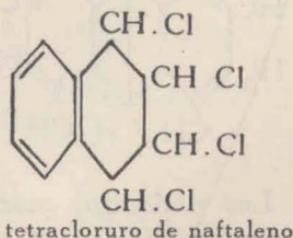
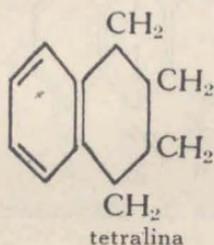
Propiedades. FÍSICAS. El naftaleno es un sólido blanco, que cristaliza en laminillas anacaradas, de olor fuerte característico. Funde a los 80°, sublimándose fácilmente. Insoluble en agua, soluble en casi todos los solventes orgánicos: alcohol hirviendo, éter, benceno, cloroformo.

QUÍMICAS. *Combustión.* El naftaleno, que contiene más C que H, arde con llama fuliginosa; empléase por tal motivo para la preparación del negro de humo.

Reacciones de adición. Las reacciones de adición son más fáciles de conseguir que con el benceno; pero en uno de los núcleos solamente; el otro se satura difícilmente.

Por hidrogenación catalítica del naftaleno obtenemos: dihidronaftaleno, tetralina, decalina. La tetralina es muy empleada hoy día como disolvente de grasas, resinas y como carburante.

Por halogenación (una corriente de Cl pasando a través de una solución clorofórmica de naftaleno en frío), se satura también un núcleo.



Reacciones de sustitución. Como el benceno, el naftaleno se deja halogenar,¹ nitrar, sulfonar en las mismas condiciones. A partir de los ácidos naftaleno-sulfónicos

1. Los halógenos en frío dan productos de adición; en caliente, productos de sustitución.

se obtienen fácilmente los *naftoles* y los *nitro-naftalenos* conducen a las *naftilaminas*.

Usos. El naftaleno se emplea como antiséptico e insecticida; sus derivados nitrados, sulfonados, aminados y los naftoles tienen gran importancia en la industria de los colorantes sintéticos.

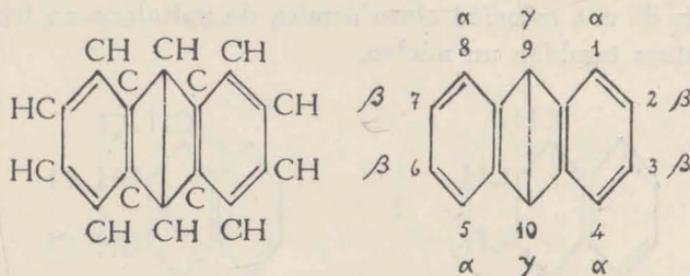
IV. ANTRACENO

Descubierto por Dumas (1832) en el alquitrán de hulla.

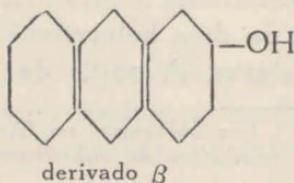
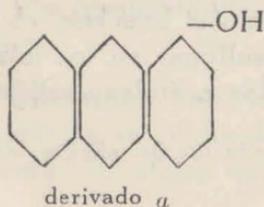
El **núcleo antracénico** consta de 2 núcleos bencénicos unidos mediante el grupo: $> \text{CH} - \text{CH} <$. Los carbonos se numeran de 1 a 10 y las posiciones se señalan con las letras:

- α para los C: 1, 4, 5, 8;
- β para los C: 2, 3, 6, 7;
- γ para los C: 9 y 10.

La posición de los Carbonos 9 y 10 se llama "meta-posición".



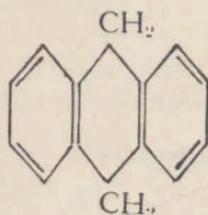
Los derivados monosustituídos se presentan bajo 3 formas posibles: α , β , γ .



Obtención. Se extrae de los aceites antracénicos de alquitrán, por centrifugación, lavado alcalino, destilación y purificación mediante solventes apropiados: tolueno, SO_2 licuado, etc.

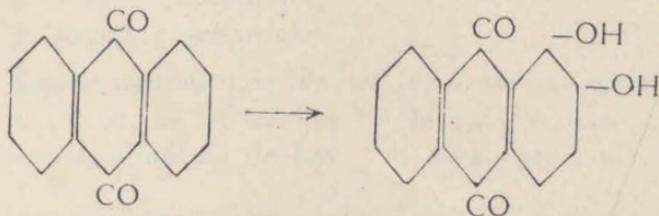
Propiedades. El antraceno puro es sólido; cristaliza en laminillas incoloras y brillantes, con fluorescencias azules. Funde a 217° ; hierve a 352° .

La propiedad característica del antraceno consiste en la gran sensibilidad y movilidad de los H unidos a los Carbonos 9 y 10, o sea de los H en metaposición; se comprueba fácilmente:



a) *por hidrogenación* con H naciente (amalgama de Na con alcohol); hay fijación de 2 H y ruptura de la ligadura diagonal, formándose dihidruro de antraceno:

b) *por oxidación*: los oxidantes comunes (v. gr.: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ en solución acética y el NO_3H concentrado) oxidan los C: 9 y 10, produciendo la *antraquinona*, sólido amarillo, que debe su gran importancia industrial a su derivado difenolado: la *alizarina*,¹ materia colorante de hermoso color rojo:



c) *por halogenación*: el Cl y el Br reaccionan con el antraceno, substituyendo *uno*, luego los *dos* H en posición γ .

1. Antiguamente la alizarina se obtenía de las raíces de la "Rubia tinctorum"; hoy día se prepara partiendo de la antraquinona.

d) *por nitración, sulfonación*: la ligadura diagonal del antraceno es frágil, como acabamos de verlo; con todo, su presencia hace difícil la nitración y la sulfonación de los anillos bencénicos; pero, una vez suprimida esa ligadura por oxidación o por hidrogenación, los núcleos se nitrán y sulfonan fácilmente.

Usos. El antraceno es un producto de gran aplicación en la fabricación de colorantes sintéticos: alizarina, etc.

CAPÍTULO XXVI

FENOLES — QUINONAS

Los fenoles resultan de la substitución de los H nucleares aromáticos por otros tantos oxhidrilos.

Según el núcleo que lleva la función fenol, se clasifican en:

fenoles, cuando derivan del benceno y homólogos;
naftoles, si derivan del naftaleno y homólogos;
antroles o *antrasones*, cuando el núcleo es antracénico.

Según el número de funciones "fenol", se dividen en:

monofenoles, o fenoles ordinarios;
difenoles, o fenodioles;
trifenoles, o fenotrioles. . .

Estado natural. Los fenoles se encuentran en muchas plantas, v. gr. en el tomillo, en la vainilla, etc.; en los alquitranes: alquitrán de haya, de abeto, de hulla.

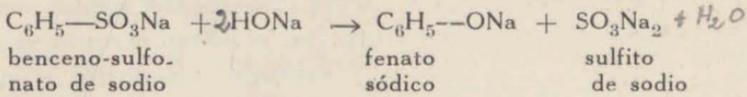
PREPARACION DE FENOLES. Los fenoles se obtienen:

I. **A partir de los aceites medios de alquitranes.** Estos son lavados varias veces con soluciones alcalinas, que separan los fenoles, transformándolos en fenatos alcalinos, los cuales, tratados con SO_4H_2 o por ClH , regeneran los fenoles.

II. **Por fusión alcalina de los derivados sulfonados.** (Método Würtz-Kekulé-Dusart). Se funde primero potasa o soda cáustica; luego se agrega lentamente un sulfonato alcalino, calentando

M.E.

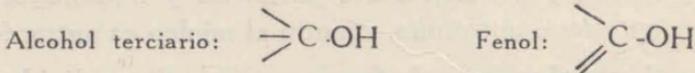
hasta los 300°; se forma fenato alcalino y sulfito alcalino anhidro; echando todo en agua, el sulfito, por ser poco soluble, precipita y se separa por filtración. El fenato se trata luego por un ácido mineral (SO₄H₂, ClH):



PROPIEDADES DE LOS FENOLES. Los fenoles son, por lo general, cuerpos sólidos, cristalizados, de olor fuerte característico, desagradable. Insolubles en agua, son solubles en la mayoría de los solventes orgánicos. El punto de ebullición es muy superior al de los hidrocarburos correspondientes; así: C₆H₆ (p. de ebullición: 80°); C₆H₅—OH (p. de ebullición: 183°). Los fenoles son cáusticos, antisépticos poderosos.

Químicamente, los fenoles presentan *analogías y diferencias* con los alcoholes terciarios:

1° **El grupo funcional** es parecido:

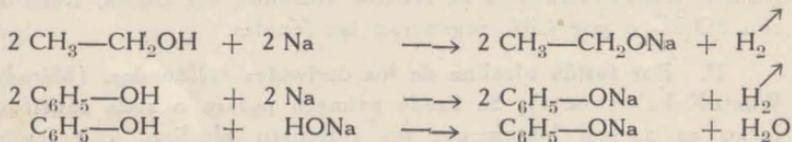


PERO el C que lleva la función *fenol* es un C nuclear, unido a otros 2 Carbonos; el C de la función alcohol terciario es acíclico y unido con 3 Carbonos.

2° **Alcoholatos y fenolatos.** El H hidroxílico de los alcoholes es sustituible por metales (Na, K, Ca,) resultando *alcoholatos*; de la misma manera la substitución del H fenólico por metales da *fenolatos*.

PERO los fenolatos se distinguen de los alcoholatos:

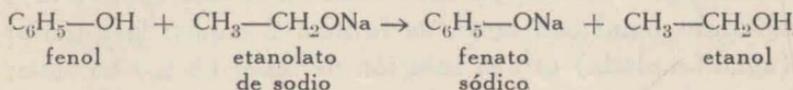
a) *por su formación.* Para obtener un alcoholato es necesario tratar un alcohol por un metal; los fenolatos, en cambio, se preparan: ya por acción del metal sobre el fenol; ya por acción del hidróxido:



b) *por su estabilidad frente al agua.* El agua descompone inmediatamente los alcoholatos con regeneración del alcohol y formación de hidróxido alcalino. Los fenolatos alcalinos son solubles en agua sin descomposición.

c) *por su carácter químico.* Los alcoholatos no son sales; los fenolatos se comportan como verdaderas sales; de ahí que suelen llamarse "fenatos" (sales de ácido fénico), en vez de fenolatos.

d) *los fenoles desplazan los alcoholes de los alcoholatos.* Así el fenol descompone el etanolato sódico dando fenato de sodio y etanol:



3º **Esteres.** — La acción de un ácido sobre un alcohol da origen a un éster; lo mismo ocurre al hacer reaccionar un fenol con un ácido.

PERO la esterificación de los fenoles:

- a) *es más difícil que la de los alcoholes;*
- b) *es imposible con los ácidos nítrico y sulfúrico; éstos, en lugar de reaccionar sobre las funciones "fenol", lo hacen sobre los H nucleares no-fenólicos, reemplazándolos; en otros términos, los ácidos NO₃H y SO₄H₂ no esterifican los fenoles, sino que los nitran y sulfonan.*

F E N O L C₆H₅—OH

Peso mol. 94,05	Densidad 1,071
Fusión 41°	Ebullición 183°

Sinonimia: Acido fénico, Oxibenceno.

Estado natural. Existe en el alquitrán de hulla, donde Runge lo descubrió en 1834.

OBTENCION. — El fenol se prepara por los métodos ya descriptos:

- I. A partir de los aceites medios de alquitrán de hulla.
- II. Por el procedimiento Würtz-Kekulé-Dusart.

PROPIEDADES. — **Físicas.** El ácido fénico es sólido; cristaliza en agujas blancas, de olor característico.

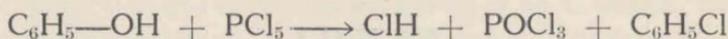
Es muy higroscópico; después de absorber 12 partes de agua, queda líquido; expuesto entonces al contacto del aire, toma un color rojo, debido a una oxidación parcial.

Mezclado con agua, presenta el fenómeno de la *solubilidad recíproca*, ya observado en el éter (pág. 242); agitando fenol con agua, se forman 2 capas: la superior (agua fenolada) es una solución de fenol (6 %) en agua; la inferior (fenol acuoso) es una solución de agua (25 %) en el fenol.

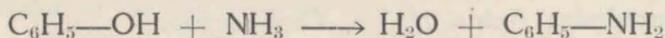
Químicas. I. *Substitución del —OH fenólico.* El oxhidrilo fenólico puede ser reemplazado:

a) por el *Hidrógeno*, mediante la acción del H naciente; se obtiene benceno y agua;

b) por los *halógenos*: tratando el fenol por el pentacloruro de fósforo, reactivo característico del oxhidrilo.

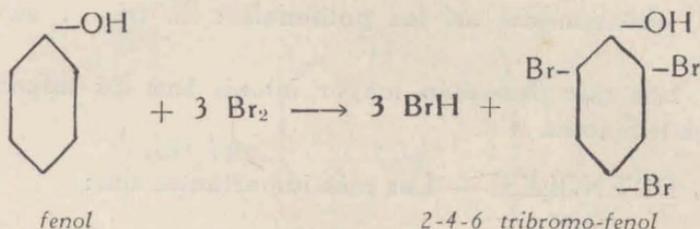


c) por el grupo *amina*: haciendo reaccionar el fenol con el amoníaco y deshidratando:



II. *Substitución de los H no-fenólicos.* La presencia del radical —OH confiere una gran movilidad y facilidad de substitución a los H en posición "orto" y "para". De ahí que se obtienen muy fácilmente los derivados halogenados, nitrados, sulfonados de los fenoles, más fácilmente que los mismos derivados de los hidrocarburos.

a) *Halogenación.* Los halógenos (Cloro, agua de cloro, agua de Bromo, Iodo en solución alcohólica y en presencia de HgO) atacan el fenol en frío:



b) *Nitración.* El NO_3H diluido y frío da una mezcla de orto y para-nitrofenol; una nitración más prolongada forma 2-4-dinitrofenol y luego el ácido pícrico o 2-4-6-trinitrofenol (pág. 317).

c) *Sulfonación.* Con el SO_4H_2 se obtienen también fácilmente los ácidos fenol-sulfónicos (orto, meta, para).

Reconocimiento del fenol. Se reconoce el fenol:

1) por la coloración violeta que da con el cloruro férrico;

2) por el precipitado blanco de 2-4-6-tribromofenol que forma con el agua de bromo.

Aplicaciones. El fenol se emplea, en medicina, como antiséptico (agua fenolada al 2 %); pero su uso requiere prudencia por ser el fenol muy cáustico y tóxico.

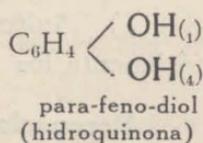
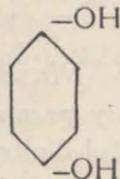
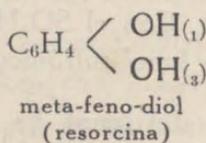
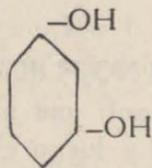
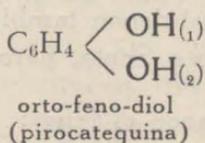
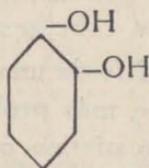
En la industria tiene múltiples aplicaciones: preparación de materias colorantes, de resinas artificiales (o bakelitas, ver. p. 183) de explosivos, especialmente del ácido pícrico.

DIFENOLES Y TRIFENOLES

La función "fenol" puede repetirse en un mismo núcleo, obteniéndose así los polifenoles: di, tri, . . . exafenoles.

Los que presentan mayor interés son los difenoles y los trifenoles.

DIFENOLES. — Los más importantes son:



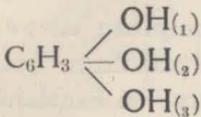
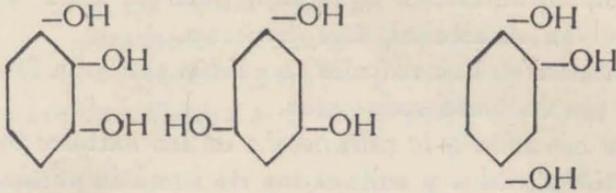
La pirocatequina se extraía de la resina de la "acacia catechú" por *pirogenación* o destilación seca; de ahí su nombre de piro-catequina. La hidroquinona se obtiene por hidrogenación de la quinona (p. 315); de ahí su nombre. Antiguamente se extraía del glucósido arbutina (véase página 212).

Propiedades. Los difenoles son cuerpos sólidos, cristalinos. Son solubles en agua, alcohol, éter.

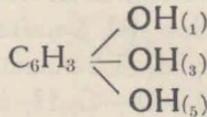
Son *reductores enérgicos*. La pirocatequina y la hidroquinona reducen en frío el nitrato de plata amoniacal y, en caliente, el licor de Fehling. Esa propiedad explica el uso de esos 2 difenoles como "reveladores" en fotografía. La resorcina es menos reductora, no "revela" fotografías; es muy empleada en farmacia, por sus propiedades anti-sépticas y también en tintorería.

TRIFENOLES

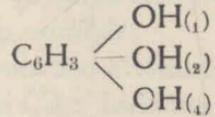
Los principales son:



fenotriol-1-2-3
(pirogalol)



fenotriol-1-3-5
(floroglucina)



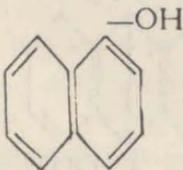
fenotriol-1-2-4
(oxhidroquinona)

Los trifenoles son sólidos cristalinos, muy solubles en agua. Son más reductores aún que los difenoles. El más importante de los tres, el pirogalol, se utiliza en medicina, en fotografía, en análisis de gases, en la preparación de materias colorantes.

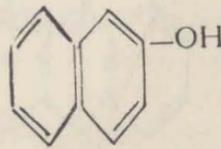
NAFTOLES Y ANTROLES

Los naftoles y los antroles son los fenoles naftalénicos y antracénicos.

NAFTOLES. — El mononaftol existe bajo 2 formas isómeras:



α -naftol



β -naftol

Propiedades. Los naftoles son sólidos cristalinos; el β -naftol cristaliza en láminas blancas, brillantes; el α -naftol en agujas brillantes de color chocolate.

Fusión: el α funde a 94° ; el β a los 122° .

Son insolubles en agua fría, poco en agua caliente; se disuelven en alcohol, éter, benceno.

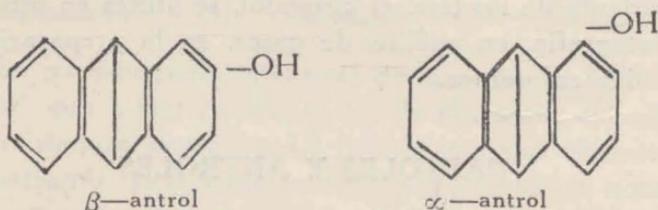
Oxidación. Los naftoles se oxidan con gran facilidad, siendo por lo tanto reductores.

La nitración y la sulfonación de los naftoles originan productos nitrados y sulfonados de suma importancia en la industria de los colorantes azoicos.

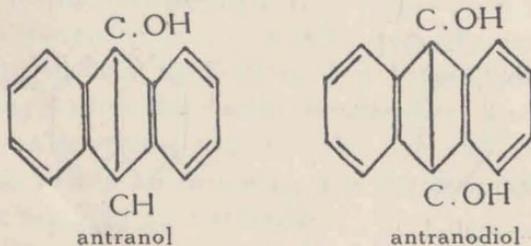
Algunos derivados del β -naftol se emplean en perfumería, en medicina; así el benzoato de β -naftilo o "benzonaftol": $C_6H_5-CO-O-C_{10}H_7$ constituye un excelente antiséptico del tubo digestivo.

ANTROLES. Los antroles o antrsoles son los fenoles de núcleo antracénico.

Los monoantroles existen bajo 2 formas isómeras: α y β .



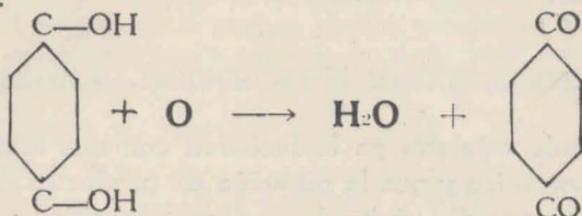
La sustitución de los C en posición γ (o sea de los C:9 y 10) por hidroxilos, da *antranoles*, que no son fenoles, sino alcoholes terciarios, ya que dichos Carbonos no forman parte de núcleos bencénicos:



QUINONAS

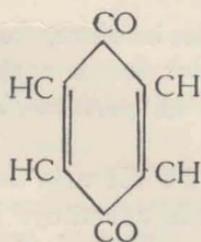
Las quinonas son cuerpos de carácter cetónico, que resultan de la oxidación moderada de los difenoles (o de las diaminas o de los amino-fenoles).

Las **paraquinonas** derivan de los difenoles, cuyos grupos están en posición para; el p-fenodiol, por ej., o hidroquinona da origen a la p-benzoquinona o quinona ordinaria.

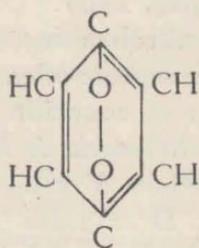


Las **orto-quinonas** derivan de los difenoles, que tienen los —OH en posición orto. Son muy pocas, inestables y de escasa importancia. No se conocen metaquinonas.

BENZOQUINONA. — Dos esquemas han sido propuestos para representarla:



esq. Fittig



esq. Graebe

La quinona es un sólido cristalino, amarillo dorado, de olor ingrato y picante; expuesta largo tiempo a la luz, se vuelve parda y finalmente negra. Es muy volátil. Es oxidante.

Aplicaciones: preparación de la hidroquinona, fabricación de materias colorantes.

CAPÍTULO XXVII

FUNCIONES AROMATICAS NITROGENADAS

NITROBENCENO. NITROFENOLES. AMINAS.

Hemos señalado ya la facilidad con que se *nitra* el núcleo bencénico y que la nitración da productos de sustitución mono, di, trinitrados; el más sencillo, a la par que el más importante, es el

NITROBENCENO $C_6H_5NO_2$

Su modo de obtención ha sido descripto anteriormente (pág. 296).

El nitrobenceno es un líquido incoloro, cuando es puro, de aspecto oleaginoso, de olor fuerte a almendras amargas; es conocido y empleado en perfumería con el nombre de *esencia de Mirbana*.

Funde a 3° y hierve a los 210° . Es más denso que el agua: $D = 1,20$. En la industria constituye la materia prima de la fabricación de la anilina o fenilamina (véase: pág. 318).

NITROFENOLES

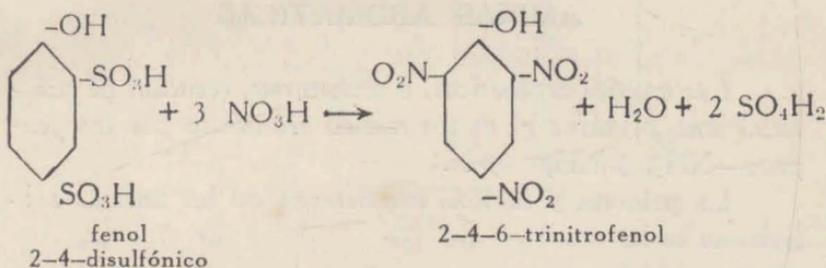
La nitración de los fenoles es más fácil que la de los hidrocarburos, debido precisamente a la presencia del oxhidrilo.

Dijimos anteriormente que los fenoles se diferencian de los alcoholes por sus tendencias ácidas (pág. 309); nótese de paso

que el fenol ordinario se llama también *ácido fénico*. Pues bien, la introducción de grupos: $-\text{NO}_2$, mediante la nitración, exalta el carácter ácido de los fenoles; los 2-4 dinitrofenoles son ácidos tan fuerte como el etanoico; el 2-4-6 trinitrofenol es un ácido muy fuerte. Este compuesto, que es el más importante de los nitrofenoles, se conoce bajo el nombre de:

ACIDO PICRICO.

Obtención. — Se prepara industrialmente por nitración del fenol 2-4-disulfónico, el cual se obtiene calentando 5 partes de SO_4H_2 concentrado con 1 parte de fenol. El fenol 2-4-disulfónico se vierte lentamente en una mezcla de $\text{NO}_3\text{Na} + \text{NO}_3\text{H}$ diluido:



Se agrega agua que disuelve el SO_4NaH ; el ácido pícrico, poco soluble en agua (sobre todo en presencia de ácidos fuertes como el NO_3H) se separa por decantación.

Propiedades. — El trinitrofenol debe su nombre de "ácido pícrico" a su sabor muy amargo¹. Es soluble en alcohol, éter éter de petróleo; evaporando la solución de ácido pícrico en éter de petróleo, se obtienen cristales laminares incoloros. Es poco soluble en agua (12 grs./1 litro.); la solución acuosa, al evaporarse, abandona cristales amarillo-pálidos.

El ácido pícrico es un explosivo muy poderoso:

a) Al estado pulverulento, es muy sensible; detona bajo la acción del choque, de un calentamiento brusco, de las cápsulas fulminantes; los productos resultantes son: CO , N , H_2O , H .

Al contacto de una llama, arde sin explosión.

1. Del griego *picros* = amargo.

b) Fundido y compacto, es poco sensible y de manejo menos peligroso; los obuses se cargan con ácido pícrico fundido y comprimido. El ácido pícrico fundido tiene el color y la consistencia de la miel; de ahí el nombre de *melinita*.

Picratos. El ácido pícrico forma fácilmente picratos, tanto o más explosivos que el ácido; los más violentos son los picratos alcalinos y el picrato de plomo.

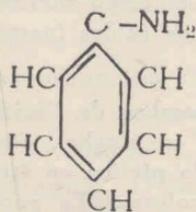
Aplicaciones. — El ácido pícrico y los picratos se emplean como explosivos: *melinita* francesa, *liddita* inglesa, *dunita* norteamericana. En medicina se usa en el tratamiento de las quemaduras y de las enfermedades de la piel.

AMINAS AROMATICAS

Las aminas aromáticas, o *arilaminas*, resultan de substituir uno o varios H de un núcleo aromático por los grupos: —NH_2 , >NH , >N .

La primera y la más importante de las aminas aromáticas es la

FENILAMINA o ANILINA.



Peso molecular	93,06
Fusión	—8°
Ebullición	183°
Densidad	1,024

Debe su nombre de *anilina* a que Unverdorben la obtuvo, por vez primera, mediante la destilación del *añil* (o índigo) en 1826. Más tarde, en 1834, Runge la extrajo de los alquitranes de hulla.

Preparación. — Se obtiene reduciendo el nitrobenzeno por el H nascente, producido por la acción del ClH (o acético) sobre el Fe. En la industria la reacción se efectúa en calderas, empleándose limaduras de fundición y ClH diluído; terminada la reducción del nitrobenzeno,

se agrega una lechada de cal para neutralizar y descomponer el cloruro de fenilamina formado. Una corriente de vapor de agua sobrecalentado, que penetra en el

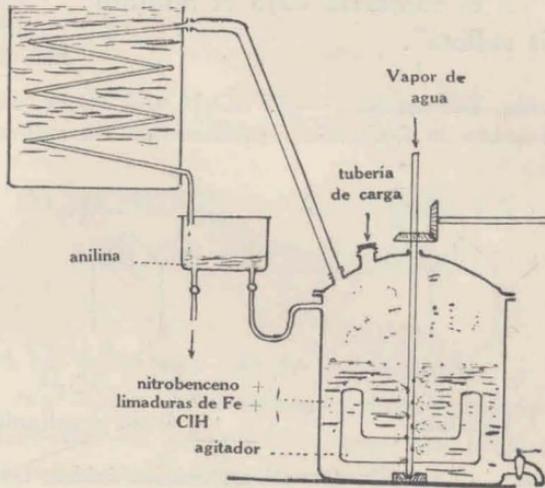
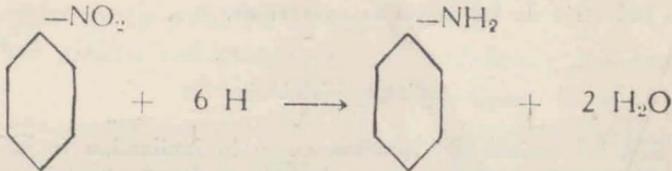


Fig. 63. — Fabricación de la anilina.

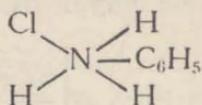
líquido por los orificios del eje del agitador, arrastra la anilina que va a condensarse en un refrigerante (figura 63).



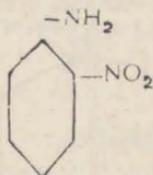
Propiedades. — La fenilamina es un líquido incoloro, de aspecto oleaginoso, de olor desagradable, que se vuelve pardo por la acción del aire y de la luz. Poco soluble en agua (4 %), es muy soluble en alcohol y en éter.

Carácter básico. Sales. La fenilamina, como todas las aminas aromáticas, tiene basicidad débil, mucho más débil que las aminas alifáticas (pág. 267); no azulea el tornasol.

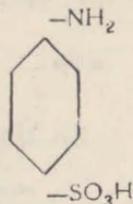
Sin embargo da sales con gran facilidad, siendo la más importante el clorhidrato de anilina: $C_6H_5-NH_2, ClH$ o mejor dicho: cloruro de fenilamonio, conocido en el comercio bajo el nombre de "sal de anilina".



Nitración, Sulfonación. — El NO_3H y el SO_4H_2 concentrados reaccionan sobre la fenilamina, produciendo nitranilinas y ácido sulfanílico

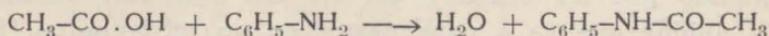


nitralina



ácido p-sulfanílico

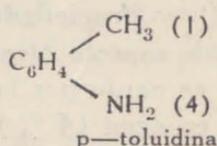
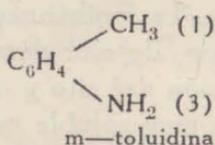
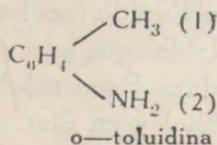
Anilidas. — La anilina reacciona con los ácidos, los anhídridos y cloruros de ácidos, dando *anilidas*. Con el etanoico glacial, por ejemplo, forma la *acetanilida*, comúnmente llamada "antifebrina" 1.



Aplicaciones. — La importancia de la anilina es muy grande en la industria de las materias colorantes.

TOLUIDINAS,

Son las aminas del tolueno, como la fenilamina es la amina del benceno. Se obtienen por reducción de los 3 nitrotoluenos:



Se emplean en la fabricación de colorantes de rosanilina.

1. Componente fundamental de los cachet "Fucus", junto con el piramidón (ver más adelante) y el sulfato de quinina.

CAPÍTULO XXVIII

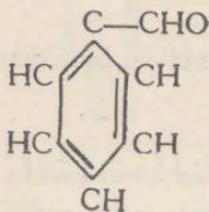
ALDEHIDOS — ALCOHOLES ACIDOS AROMATICOS

Como las funciones "ácido", "aldehido" y "alcohol primario" son funciones primarias, claro está que no podrán encontrarse en un núcleo; sólo las tendremos en el extremo de cadenas soldadas al núcleo.

I. ALDEHIDOS AROMATICOS

Los aldehidos aromáticos son líquidos, de olor agradable, muy poco solubles en agua.

Son menos reductores que los acíclicos: reducen el nitrato de plata amoniacal, pero no tienen acción sobre el licor de Fehling.



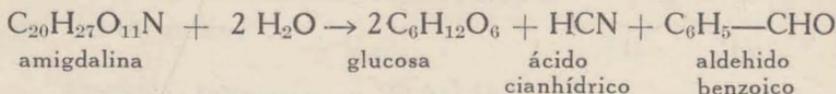
Como los acíclicos, dan productos de adición con los bisulfitos alcalinos, con el NH_3 , etc. El principal es el

ALDEHIDO BENZOICO.

Sinonimia: Benzaldehido, benceno metilal, fenilmetanal.

Estado natural. — Se encuentra en las almendras amargas, formando un glucósido, la *amigdalina*; ésta, bajo

la acción de una diastasa la *emulsina*, contenida en las mismas almendras, se desdobra por hidrólisis, en: glucosa, ácido cianhídrico, benzaldehido (véase pág. 211).

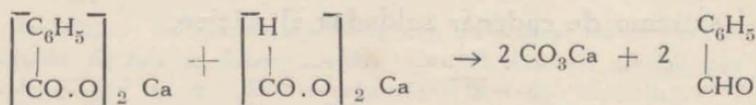


Preparación. — El aldehido benzoico puede obtenerse:

1) *por oxidación del tolueno*, mediante la mezcla: $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{MnO}_2$ o por el cloruro de cromilo: CrO_2Cl_2 (Reacción de Etard); se opera a baja temperatura y en presencia de un exceso de tolueno:



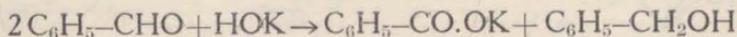
2) *por destilación seca* de una mezcla de benzoato de Ca y de metanoato de Ca (Compare: pág. 175).



Propiedades. — El aldehido benzoico es un líquido incoloro, ^{refringente} ~~refringente~~, de olor a almendras, casi insoluble en agua (1/30), un poco más denso que el agua (D = 1.05). Hierve a 179°.

Se oxida muy fácilmente al aire dando ácido benzoico: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CO.OH}$.

Con la potasa alcohólica, se transforma en benzoato de K y alcohol bencílico:



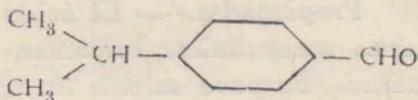
Con las aminas y los fenoles da productos de condensación, que sirven para la fabricación de materias colorantes (grupo del trifenilmetano).

OTROS ALDEHIDOS. Citaremos dos:

Aldehido cinámico o Benceno-propenilal: $C_6H_5-CH=CH-CHO$
 Constituye la esencia de canela. Se emplea en perfumería.

Aldehido cumínico o p-isopropil-benzaldehido:

Se halla en las esencias de cicuta y de comino.



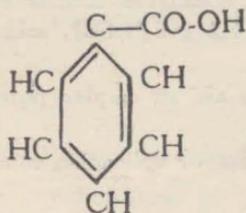
II. ACIDOS AROMATICOS

Describiremos sucintamente los más importantes: el ácido *benzoico*, el ácido *salicílico*, el ácido *gálico*, el ácido *tánico*.

ACIDO BENZOICO

Fusión	121°
Ebullición	250°
Densidad	1,27

Sinonimia: Benceno-metiloico o Fenilmetanoico

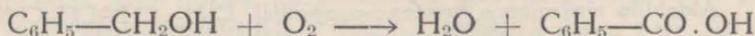


Descubierto y obtenido por destilación del benjuí (1608). Se encuentra, al estado de ésteres, en los bálsamos de Perú, de Tolú, en la orina de los herbívoros.

Obtención. — 1) *Por destilación del benjuí pulverizado.* El benjuí pulverizado se mezcla con arena, se envuelve en papel filtro y se calienta en una cápsula que se cubre con un cono de cartulina; el ácido benzoico destila depositándose en hermosas agujas cristalinas sobre la cartulina (fig. 1).

2) *Por oxidación del tolueno o del alcohol bencílico.* La mezcla crómica, obrando sobre un exceso de tolueno y en frío, da aldehido benzoico; con una solución sulfo-crómica más concentrada

y caliente y con poco tolueno, se obtiene ácido benzoico. La oxidación enérgica del alcohol bencílico da:



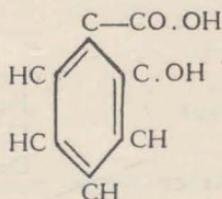
Propiedades. — El ácido benzoico cristaliza en láminas monoclinicas brillantes, anacaradas, de olor aromático. Es poco soluble en agua fría, bastante en agua caliente. Funde a los 121° y se sublima fácilmente.

Calentado en presencia de CaO, da benceno (ver: preparación del benceno, pág. 294).

Sus sales (benzoatos de Na, Ca), y sus ésteres se usan en medicina como expectorantes y diuréticos; el benzoato de β-naftilo se emplea contra las infecciones intestinales. Tiene además mucha aplicación en la industria de los colorantes.

ACIDO SALICILICO

o ácido ortoxibenzoico
o fenol-metiloico.

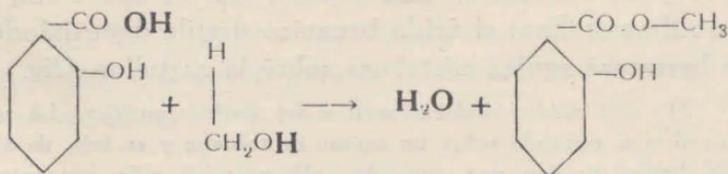


Propiedades. — Cristaliza en prismas aciculares incoloros, fusibles a 156°, poco solubles en agua fría (2,5 grs./l lit.), solubles en agua hirviendo y en cloroformo.

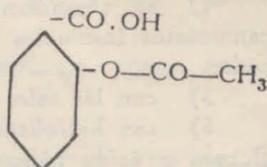
Es un buen bactericidio, poco tóxico; de ahí su empleo para la conservación de materias alimenticias.

Entre sus sales y ésteres, los que tienen mayor aplicación son:

- 1) *el salicilato de Na* (antirreumático);
- 2) *el salicilato de metilo* o Esencia de Wintergreen, usado en perfumería;



3) el ácido acetilsalicílico: conocido con el nombre de *aspirina*; analgésico y antirreumático. Funde a 128°. Se obtiene calentando el ácido salicílico con anhídrido acético.



ACIDO GALICO.

Sinonimia: Acido 3-4-5 trioxibenzoico; 3-4-5-fenotriolmetiloico.

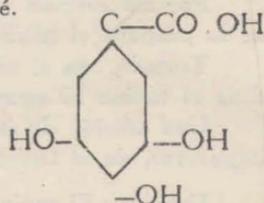
Peso mol.: 170,05

Fusión: 220°

Densidad: 1,7

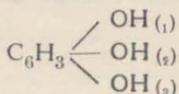
Existe libre en la nuez de agallas, en el té.

Se obtiene por hidrólisis del tanino o ácido digálico (ver más adelante), que resulta de la condensación de 2 moléculas de ácido gálico con eliminación de agua. La hidrólisis se logra con ácidos diluïdos o con una diastasa especial, la *tanasa*.



Propiedades. — Cristaliza en agujas finas, con 1 mol. de H₂O de cristalización; poco soluble en agua fría, es soluble en alcohol, en éter, en agua hirviendo. A los 100° pierde su agua de cristalización y a los 200°, pierde una mol. de CO₂ transformándose en pirogalol:

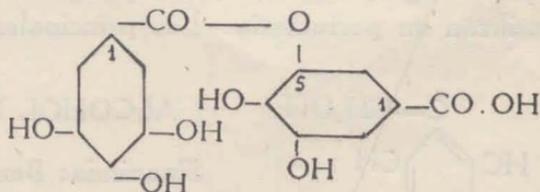
Es un reductor energético por sus 3 hidroxilos. Se emplea en medicina como hemostático y diurético.



ACIDO TANICO.

Sinonimia: Acido digálico. Tanino.

Taninos. — Con el nombre de *taninos* se designan numerosos compuestos caracterizados por las siguientes propiedades:



- 1) sabor astringente;
- 2) con el agua forman soluciones coloidales;
- 3) coagulan (floculan) por acción de los electrólitos;

4) se combinan con las sustancias proteicas formando compuestos insolubles e imputrescibles: aplicación al curtido de pieles.

5) con las sales férricas dan una coloración azul-negra;

6) son hidrolizados por los ácidos diluidos y fermentos en glucosa y ácido gálico. Son, pues, heterósidos (pág. 212).

Estado natural. — Se encuentran en la nuez de agallas, en la corteza y en la madera de roble, de castaño, de quebracho, de mimosa, de mirobalano, etc.

Extracción. — Los taninos son muy solubles en agua, poco en el alcohol, insolubles en el éter.

Por maceración en agua y concentración de la solución acuosa se prepara el *tanino al agua*.

Tratado con el alcohol que elimina las sustancias albuminoides el tanino al agua se obtiene más puro: *tanino al alcohol*.

Una adición de éter, que disuelve y elimina las grasas y otras impurezas, da el *tanino al éter* o tanino oficial.

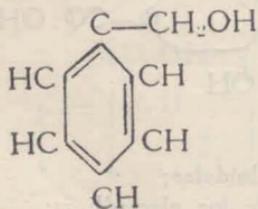
Usos. — El tanino al éter es un cuerpo amorfo, amarillo, de sabor muy astringente, dextrógiro en solución acuosa. Se emplea en medicina como antidiarreico y hemostático.

El tanino al alcohol se usa como mordiente en tintorería y en la preparación de tintas.

La principal aplicación industrial del tanino al agua es el curtido de pieles, por el cual las pieles son transformadas en cueros.

III. ALCOHOLES AROMATICOS

Los alcoholes aromáticos son líquidos, más densos que el agua, de olor suave y agradable; sus ésteres se utilizan en perfumería. Los principales son:



ALCOHOL BENCILICO

Sinonimia: Benceno-metilol o fenilmetanol.

Existe en los bálsamos de Perú y de Tolú, al estado de benzoato y

cinamato de bencilo; en la esencia de varias flores, especialmente de jazmín.

Se emplea en perfumería; en medicina, como anestésico.

ALCOHOL FENIL-ETILICO: $C_6H_5-CH_2-CH_2OH$ o benceno-etilol. Es el constituyente principal de la esencia de rosas.

CAPÍTULO XXIX

SERIES HETEROCICLICAS ALCALOIDES — COLORANTES

SERIES HETEROCICLICAS

Compuestos heterocíclicos. — Los compuestos estudiados en los últimos capítulos constaban de cadenas cerradas *carbonadas*, o sea de núcleos formados exclusivamente por átomos de Carbono; son los *compuestos isocíclicos*.

Existen otros formados por núcleos o cadenas cerradas en las cuales uno o varios eslabones son elementos distintos del Carbono; son los *compuestos heterocíclicos*.

Los elementos distintos del C, llamados *heteroelementos*, son el O, el N, el S, algunas veces el P, el As.

Clasificación en series y grupos. — Los núcleos heterocíclicos más importantes y más estables son los pentagonales y los hexagonales; los compuestos heterocíclicos se dividen, pues, en dos series:

- 1) Serie pentagonal.
- 2) Serie hexagonal.

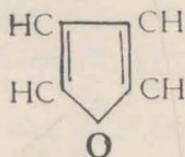
Cada serie se subdivide en grupos, encabezados por un cuerpo-tipo del cual se derivan los demás por adición o sustitución.

SERIE PENTAGONAL.

Comprende tres grupos-tipos simples:

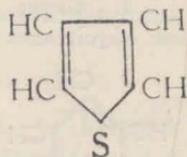
- a) grupo del furfurano;
- b) grupo del tiofeno;
- c) grupo del pirrol.

I. **Grupo del furfurano.** — Se halla en los aceites livianos del alquitrán de madera (especialmente de abeto). Es un líquido muy volátil (ebull.: 32°), de olor parecido al del cloroformo, insoluble en agua. Sus vapores tienen de verde una astilla de pino humedecida con ClH.



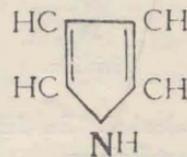
furfurano

II. **Grupo del tiofeno.** (Del griego: theion = azufre). — Acompaña, en la proporción de 0,5 %, el benceno extraído del alquitrán de hulla. Se asemeja mucho al benceno por sus propiedades físicas (olor análogo, puntos de ebullición: C₆H₆: 80°; tiofeno: 84°, isomorfismo de sus cristales) y por sus propiedades químicas (como el benceno, da productos de sustitución halogenados, nitratos, sulfonados).



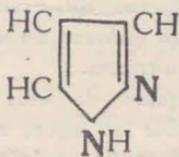
tiofeno

III. **Grupo del pirrol.** — El núcleo pirrólico reviste mucha importancia, por entrar en la constitución de varios alcaloides, de la hemoglobina, de la clorófila.

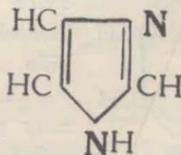


pirrol

IV. **Otros grupos:** *Pitazol e Iminazol.* — Si en el pirrol reemplazamos un C por otro átomo de N, tendremos 2 nuevos grupos según la posición del nuevo N con respecto al primero:

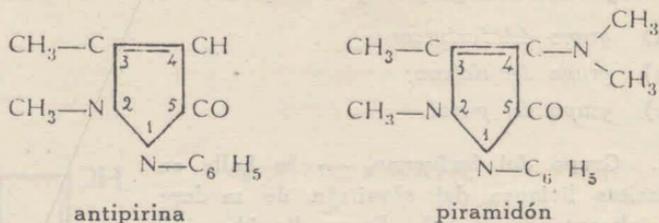


pirazol



iminazol

Entre los derivados del pirazol cabe citar la 1-fenil 2-3-dimetil pirazolona-5, o *antipirina* (contenida en las tabletas Geniol); la 1-fenil 2-3-dimetil 4-dimetilaminopirazolona-5, o *piramidón* (de los cachets Fucus):

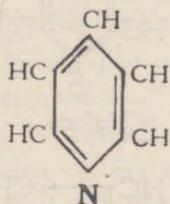


SERIE EXAGONAL.

Esta serie comprende dos grupos importantes:

- 1) grupo de la piridina;
- 2) grupo de la quinolina;

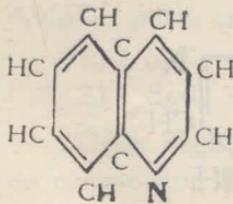
I. **Grupo de la piridina.** — La piridina se encuentra en los alquitranes de hulla, en el aceite de huesos (o aceite Dippel), de donde se extrae por destilación fraccionada, seguida de un tratamiento al SO_4H_2 y a la cal; la rectificación de la mezcla de bases pirídicas así obtenidas y reacciones químicas adecuadas permiten separar la piridina. Es un líquido incoloro, de olor fuerte y penetrante, soluble en todas proporciones en el agua, el alcohol, el éter; hierve a 115° .



Piridina.

Usos: Se emplea como desnaturalizante del alcohol. En farmacia, constituye la materia prima de alcaloides artificiales.

II. **Grupo de la quinolina.** — Es la *benzopiridina*, resultante de la condensación de un anillo pirídico con un núcleo bencénico.



Quinolina

Fué descubierta en 1841 por Gerhardt entre los productos de destilación de los alcaloides de las quinas. Se encuentra también en los alquitranes.

Es un líquido de olor desagradable, muy poco soluble en agua, soluble en casi todos los disolventes orgánicos. Hierve a los 240° .

De la quinolina deriva toda una serie de alcaloides: quinina, cinchonina, estricnina, brucina, etc. A partir de la quinolina se obtienen también materias colorantes, como las *cianinas*, empleadas para sensibilizar las placas fotográficas.

ALCALOIDES

Los alcaloides son sustancias nitrogenadas de origen vegetal (algunos como la adrenalina son de origen animal), que:

- 1) tienen reacción alcalina comparable con la de las aminas; de ahí su denominación de **alcaloides**;
- 2) gozan de propiedades fisiológicas, toxicológicas y farmacodinámicas notables;
- 3) precipitan por la acción de ciertos reactivos.

El N amínico de los alcaloides entra, por lo general, en un núcleo heterocíclico.

ESTADO NATURAL. EXTRACCION. — **Encuéntranse**, bajo forma de sales de ácidos orgánicos (oxálico, málico, láctico, tartárico, cítrico, tánico, etc.), en las semillas, la corteza, a veces en las raíces y en las hojas de ciertas plantas de la familia "cotiledóneas": papaveráceas (opio), solanáceas (tabaco, belladona), cocáceas (coca), estrícneas (nuez vómica), quinas, etc.

El método general de extracción consiste en pulverizar la parte de la planta que contiene el alcaloide y en tratarla con una solución alcalina (NH_3 , HONa , $(\text{HO})_2\text{Ca}$) que desplaza los alcaloides poniéndolos en libertad; como éstos son poco solubles en agua y muy solubles en cambio en el éter y cloroformo, se separan fácilmente con aquellos disolventes.

Los alcaloides aislados se combinan con ClH , SO_4H_2 , ácido salicílico... pues es bajo la forma de clorhidratos, de sulfatos... como se utilizan en terapéutica.

PROPIEDADES y REACTIVOS. — Algunos alcaloides, que no contienen O, son líquidos: cicutina, nicotina, piperidina, etc. Todos los demás, que contienen O, son sólidos, cristalizados, muy poco solubles en agua, pero solubles en alcohol, éter, benceno, cloroformo; sola la morfina es insoluble en el benceno y en el cloroformo. Los alcaloides son, en general, levógiros; la cicutina, la atropina son dextrógiros; algunos son inactivos.

La reacción básica de los alcaloides es debida a la presencia de N amínico (secundario o terciario).

Las sales: sulfatos, clorhidratos, nitratos, acetatos, salicilatos, al contrario de los alcaloides libres, son solubles en agua, insolubles en éter y cloroformo. Sin embargo los oxalatos, fosfatos, tanatos y picratos son insolubles en agua.

Reactivos de los alcaloides. — Los alcaloides precipitan con:

1) *los ioduros dobles* de K y otro metal pesado: Hg, Cadmio, Bi

Ioduro de K + ioduro de Hg (reactivo de Mayer);
Ioduro de K + ioduro de Bi (reactivo de Dragendorff);
Ioduro de K + ioduro de Cd (reactivo de Marmé).

2) *ciertos ácidos*: pícrico, fosfomolibdico, fosfotúngstico, cloroplatínico, y especialmente el ácido tánico o tanino.

PRINCIPALES ALCALOIDES. — Se han aislado hasta la fecha varios centenares de alcaloides. He aquí los más conocidos y más empleados:

1) *Estricnina y Brucina.* Se extraen de la nuez vómica (*Strichnos nux vómica*). La estricnina ($C_{21}H_{22}O_2N_2$) y la brucina ($C_{23}H_{26}O_4N_2$) son venenos violentísimos; en dosis muy débiles se usan como estimulantes del sistema nervioso y del corazón.

2) *Morfina*: $C_{17}H_{19}O_3N$. El *opio* contiene 25 alcaloides diferentes: morfina, papaverina, laudanina¹, narcotina, codeína, tebaína, etc. El opio es el jugo que se extrae de las cápsulas de la adormidera (*papaver somniferum*); se practican incisiones en las cápsulas verdes; sale un zumo espeso blanco que se solidifica en lágrimas (fig. 64). El opio contiene 7-20 % de morfina.

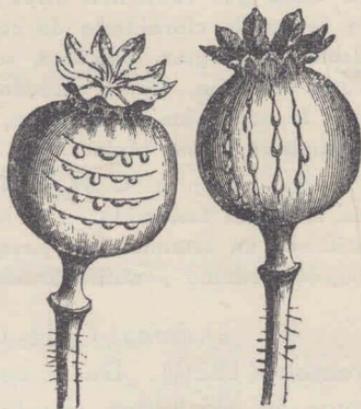


Fig. 64.

La morfina descubierta por Derosne (1802), extraída del opio y separada de los demás alcaloides por un tratamiento químico apropiado, es un cuerpo sólido cristalino de sabor amargo, soluble en alcohol, insoluble en benceno y cloroformo. Con el Cl_3Fe en solución produce una coloración azul característica. Sus sales: cloruro, sulfato de morfina son empleados como anestésicos generales e hipnóticos.

3) *Codeína*: $C_{17}H_{21}O_3N$. Se encuentra en el opio (0,8 %). Menos tóxica que la morfina, se emplea contra la tos.

4) *Adrenalina*: $C_9H_{13}O_3N$. Es un alcaloide de origen animal, que se extrae de las cápsulas suprarrenales. Es un vaso-constrictor y un hemostático muy poderoso.

5) *Coniina* o *Cicutina*: $C_8H_{17}N$. Descubierta por Giesecke (1827). Se halla en la "cicuta". Es un líquido incoloro, de olor repugnante, dextrógiro; es sumamente tóxica; recuérdese la muerte de Sócrates, envenenado por la cicuta.

1. El láudano (de Sydenham, médico inglés (1660): es una solución de opio y de azafrán en un vino fuertemente alcohólico.

6) *Nicotina*: $C_{10}H_{14}N_2$. Las hojas de tabaco contienen citrato y malato de nicotina, oscilando la proporción de nicotina entre 1-8 %.

7) *Cocaína*: $C_{17}H_{21}O_4N$. La cocaína se extrae de las hojas de Coca que contienen otros muchos alcaloides; se emplea bajo la forma de clorhidrato de cocaína como anestésico local; pero, debido a su gran toxicidad, sólo puede servir para anestésias de corta duración. Como sucedáneas de la cocaína se usan cada vez más la novocaína, la stovaína, la eucaína, la tutocaína, alcaloides artificiales menos tóxicos.

8) *Atropina*: $C_{17}H_{23}O_3N$. Descubierta por Mein (1832). Es un alcaloide contenido en la belladona. El sulfato de atropina es utilizado en oftalmología, porque tiene la propiedad de dilatar la pupila. Sedante y antiespasmódico gastro-intestinal.

9) *Quinina*: $C_{20}H_{24}O_4N_2$ aislada por Pelletier y Caventou (1820). De la corteza de las quinas se extraen unos 30 alcaloides, siendo el principal la quinina. Bajo forma de sales, se emplea como antitérmico y analgésico y en el tratamiento de la malaria.

COLORANTES

Una materia es colorante cuando tiene un color particular y puede fijarse en una fibra textil de tal modo que no desaparece ni por acción de la luz, ni por el lavado.

Vamos a considerar las materias colorantes, no ya desde el punto de vista técnico de la tintorería, sino desde el de su

I. CONSTITUCION QUIMICA. — El color de una substancia colorante y la propiedad de unirse a las fibras están en relación estrecha con la estructura molecular y dependen de la presencia, en la molécula, de ciertos grupos no-saturados; éstos son de 3 clases: 1) *grupos cromóforos*; 2) *grupos auxocromos*; 3) *grupos ayudantes o salificables*.

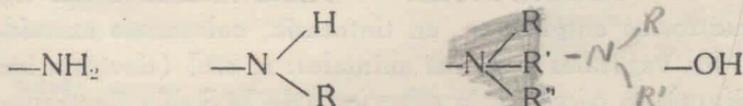
a) **Grupos cromóforos.** — *Son los que dan el color.* Las sustancias incoloras que, por fijación de grupos cromóforos, se vuelven coloreadas, reciben el nombre de sustancias *cromógenas*. Los principales grupos cromóforos son:

el azoico: $—N=N—$ el imínico: $\begin{array}{l} \diagup C \\ \diagdown \end{array} = NH$

el nitroso: $—N=O$ el nitro: $\begin{array}{l} O \\ \parallel \\ —N \\ \parallel \\ O \end{array}$

el etilénico: $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ el carbonilo: $\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CO$

b) **Grupos auxocromos.** — *Son los que intensifican o modifican el color primitivo.* En ciertos casos, el color se vuelve más vivo (efecto hiperchromo); otras veces, cambia el color: una sustancia amarilla, por ej., tomará un tinte anarajando, rojo, azul, etc. (efecto batocromo). Los auxocromos, como los cromóforos, son grupos no saturados; los principales son:



Pero una sustancia *coloreada* no es necesariamente una materia *colorante*; dicha sustancia coloreada debe unirse con las fibras; para ello requiere la presencia de

c) **Grupos ayudantes o salificables,** *que solubilizan la sustancia cromógena en las soluciones alcalinas, facilitando así su unión con las fibras.* Esos grupos son:

el carboxílico: $—CO.OH$ el sulfónico: $—SO_3H$
el $—OH$ fenólico.

Para entender mejor el papel de los distintos grupos, tomaremos un ejemplo. Sea el benceno: C_6H_6 , líquido incoloro.

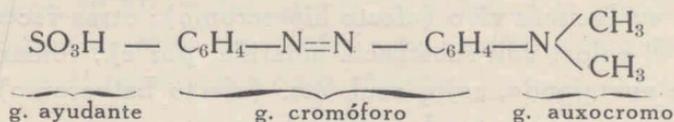
Con el grupo cromóforo: —N=N— forma el azobenceno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_5$ substancia cromógena de color amarillo, pero insoluble en agua y sin afinidad alguna para las fibras textiles.

Por introducción del grupo auxocromo: $\text{—N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$

“dimetil-amino” se obtiene el dimetilamino-azobenceno:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ cuyas sales son violadas.

Mediante la sulfonación el grupo ayudante: $\text{—SO}_3\text{H}$ entra en la molécula, resultando una materia colorante soluble en los ácidos (color rojo) y en las bases (color amarillo-anaranjado) y que es la *heliantina*:



II. COLORANTES. — Hasta mediados del siglo pasado, se empleaban, en tintorería, colorantes extraídos de los vegetales y de los animales: el *añil* (tintoria indigófera), la *cúrcuma*, la *alizarina* (de la *Rubia tinctorum*), la *gualda*, el *palo de Campeche*, la *púrpura* de los múrices, la *sepia*, la *cochinilla*, etc.

Hoy día, merced al prodigioso desarrollo de la Química del Carbono, se obtienen centenares de colorantes sintéticos, cuya fabricación constituye uno de los ramos más importantes de la Química industrial.

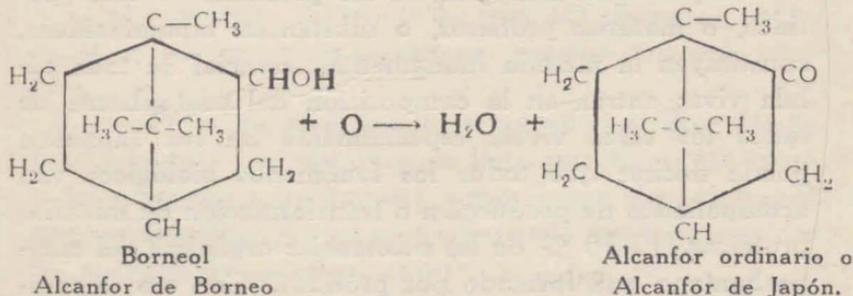
Considerados bajo el aspecto de su unión con las fibras, los colorantes se dividen en: *substantivos* y *adjetivos*.

a) Los colorantes *substantivos* son los que se fijan directamente en las fibras; con las fibras animales (lana, seda) la mayoría de los colorantes son *substantivos*.

b) Los colorantes *adjetivos* requieren una preparación de la fibra (mordentado) con una sustancia llamada mordiente; el colorante que no adhiere cuando se aplica directamente, forma con el mordiente una combinación insoluble o *laca*. Los mordientes más usuales son óxidos y sales de Al, de Fe, de Cr, de Cu, el tanino, los ácidos grasos. Las fibras vegetales exigen, casi siempre ser mordentadas; tienen sin embargo algunos colorantes sustantivos.

ALCANFOR

El alcanfor es una cetona resultante de la oxidación de un alcohol secundario cíclico, llamado *borneol* o "alcanfor de Borneo". **E**



Estado natural y extracción. — Se encuentra en las hojas y en los tallos de la "Laurus camphora" que crece en la China y en el Japón. Se corta la madera en astillas y se destila con agua: el alcanfor arrastrado por el vapor de agua se sublima en cristales que se purifican por una serie de nuevas sublimaciones.

Hoy día, una gran parte del alcanfor comercial se obtiene por síntesis a partir de la esencia trementina.

Propiedades y usos. — El alcanfor es un sólido que se presenta en masas cristalinas blancas, translúcidas, flexibles, de olor característico; funde a 176°, sublimándose fácilmente, aun a la temperatura ordinaria. Es soluble en éter, alcohol (alcohol alcanforado), en cloroformo, en los aceites (aceite alcanforado); insoluble en agua.

Se utiliza: en Medicina como calmante, antiespasmódico; como tónico cardíaco en inyecciones de aceite alcanforado.

En la industria del celuloide.

CAPÍTULO XXX

PROTIDOS

(PROTEINAS)

Importancia biológica de los prótidos. — Los prótidos, o materias proteicas, o sustancias albuminoideas, constituyen la materia fundamental, esencial de toda célula viva; entran en la composición del protoplasma de todos los seres vivos, especialmente de los animales; puede decirse que todos los fenómenos biológicos van acompañados de producción o transformación de materias proteicas. El 50 % de las sustancias orgánicas del cuerpo humano está formado por prótidos. Con eso se comprende cuál debe ser la importancia de tales sustancias y cuán necesario el estudio de su constitución y de sus propiedades.

ELEMENTOS CONSTITUTIVOS. — Las proteínas contienen C, H, O, N, casi siempre S; a menudo P y pequeñas cantidades de metales: Mn, Fe, Mg.

La composición centesimal, variable según las especies, se aparta poco de la siguiente:

<i>Carbono</i>	50-55	%
<i>Hidrógeno</i>	6,6-7,3	%
<i>Oxígeno</i>	19-24	%
<i>Nitrógeno</i>	15-19	%
<i>Azufre</i>	0,3-2,4	%

Las funciones químicas que encontramos en las proteínas son las funciones: amina, ácido, amida, fenol, alcohol. Las principales son las funciones *amina* y *ácido*.

HIDROLISIS DE LOS PROTIDOS. AMINO-ACIDOS. — Los prótidos son sustancias hidrolizables, o sea desdoblables, por adición de los elementos del agua, en otras sustancias menos complejas.

La hidrólisis de las proteínas puede hacerse con:

- 1) *agua sobrecalentada, ligeramente acidulada;*
- 2) *ácidos minerales:* ClH concentrado, SO_4H_2 al 25 %.
- 3) *álcalis;*
- 4) *diastasas proteolíticas:* son las diastasas contenidas en los fermentos digestivos: pepsina, tripsina, erepsina.

Sea cual fuera el medio empleado: ácidos, álcalis, agua, diastasas, la hidrólisis se hace por fases: las moléculas proteicas, muy grandes y muy complejas, se disgregan, se descomponen en moléculas cada vez más sencillas. Se obtienen así sucesivamente:

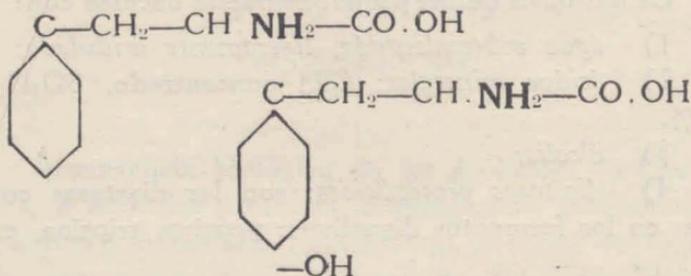
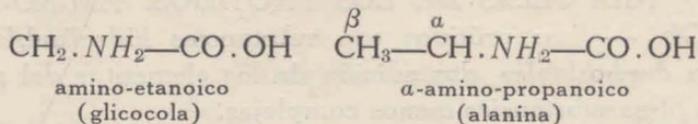
albumosas → *peptonas* → *polipéptidos* → *amino ácidos*.

Del mismo modo que los polisacáridos (p. 204) resultan de la condensación de varias moléculas de *osas* con eliminación de agua, así también las sustancias proteicas provienen de la condensación, con eliminación de agua, de varias moléculas de *amino-ácidos*. Estos son, pues, las unidades fundamentales, con las cuales se construye el edificio proteico.

Los amino-ácidos. — Son sustancias de funciones mixtas: amina y ácido. La función "amina" puede encontrarse en el C vecino del C que lleva la función ácido, o bien en un C separado del C carboxílico por 1, 2, 3... carbonos; la posición de la función amina se señala por

letras: α , β , γ ... Los amino-ácidos constitutivos de los prótidos naturales son α amino-ácidos.

Las proteínas naturales están formadas por unos 20 amino-ácidos; he aquí algunos:



fenil- α -amino-propanoico
o fenilalanina

p-oxifenil- α -aminopropanoico
o tirosina

Entre los demás cabe citar: el triptofano, la leucina, la lisina, la histidina, la cistina, el ácido aspártico.

CLASIFICACION. ESTADO NATURAL. — En los últimos Congresos Internacionales, los químicos han resuelto incluir bajo la denominación de

Prótidos todos los compuestos que, por hidrólisis completa, dan origen a uno o varios amino-ácidos.

Se dividen en:

PROTEÍNAS y PROTEIDOS

Proteínas son los prótidos que, por hidrólisis completa, dan amino-ácidos solamente.

Proteidos son prótidos complejos que se desdoblán por hidrólisis en proteínas y en otras sustancias no protídicas.

Proteínas (u Holoproteínas). — Las proteínas se clasifican en tres grupos:

1) *Proteínas simples* o *Albúminas*. Comprenden varias especies, siendo las principales:

a) LAS ALBÚMINAS propiamente dichas; las más importantes y más conocidas son:

ovalbúmina, contenida en la clara de huevo;

suero-albúmina, del suero sanguíneo;

lacto-albúmina, que se halla en la leche.

b) LAS GLOBULINAS que acompañan las albúminas:

ovoglobulina, de la clara de huevo;

suero-globulina, del suero;

lacto-globulina, de la leche.

c) LAS PROLAMINAS Y GLUTELINAS, que se encuentran en los granos de los cereales: gliadina del trigo, hordeína de la cebada, etc.

2) *Proteínas modificadas* o *desnaturalizadas*. Son los productos de la transformación hidrolítica de las proteínas simples; comprenden por orden de complejidad decreciente:

albumosas → peptonas → polipéptidos → amino-ácidos.

3) *Proteínas degeneradas* o *Escleroproteínas* o *Albumoides*. Son las proteínas de los tejidos de sostén: óseo, cartilaginoso y muscular. Contienen más C y más O que las proteínas simples y ofrecen gran resistencia a los agentes hidrolizantes. Las principales son: el *colágeno* del cartílago; la *oseína* de los huesos, la *queratina* de los cabellos, plumas, pezuñas; la *elastina* de los músculos; la *esponjina* de las esponjas; la *sericina* y la *fibroína* de la seda, etc.

Proteidos (o Heteroproteínas). — Se subdividen en:

1) *glicoproteidos*, complejos de proteínas y de glúcidos; encuéntrase en la saliva, en los tendones, en los huesos.

2) *fosfoproteidos*, ricos en fósforo. A ese grupo pertenecen: la caseína de la leche; sobre 35 % de sustancias proteicas contenidas en la leche de vaca, los 30 % son de caseína, los 5 % de lactoalbúmina y lactoglobulina;

la vitelina de la yema de huevo.

3) *nucleoproteidos*: se encuentran casi siempre en los núcleos celulares, vegetales y animales;

4) *cromoproteidos*: son proteidos que resultan de la combinación de proteínas con pigmentos coloreados; comprenden:

los cromoproteidos animales: hemoglobina, oxihemoglobina, bilirrubina, biliverdina, etc.;

los cromoproteidos vegetales: clorófilas, xantófila, etc.

PROPIEDADES DE LOS PROTIDOS. — El estudio de los prótidos ha demostrado que poseen todos algunas propiedades comunes, generales, a saber:

1) estructura complejísima y peso molecular muy elevado;

2) estado coloidal;

3) reacciones de precipitación;

4) reacciones de coloración.

I. Estructura de las proteínas. Peso molecular. —

La estructura del edificio molecular proteico es muy compleja; los fragmentos que se obtienen por hidrólisis son muchos y diversos; ¿cómo están asociados en la molécula? Muy poco se sabe al respecto. Otro obstáculo, que dificulta sumamente el examen de los prótidos, es que no cristalizan y no pueden destilar sin descomponerse, de

modo que los métodos de análisis inmediato para separarlos al estado de pureza resultan ineficaces.

Los pesos moleculares deben ser enormes como las moléculas. Según las primeras determinaciones, el peso molecular oscilaría entre 16.000 y 34.000. Otros métodos, especialmente el método de Svedberg (velocidad de sedimentación de las moléculas en la ultracentrifugación),¹ dan pesos más elevados aún: la sueroalbúmina tendría un peso molecular de 67.500 y la sueroglobulina de 104.000.

II. **Estado coloidal.** — Salvo los amino-ácidos, los prótidos no forman soluciones verdaderas, sino soluciones coloidales. No dializan, presentan el fenómeno de Tyndall, etc. (Véase: Química Inorgánica: Estado coloidal). Compruébese con una solución coloidal de albúmina de huevo en agua destilada.

III. **Reacciones de precipitación.** — Los prótidos forman, pues, soluciones coloidales con el agua, con las soluciones ácidas, salinas o alcalinas diluídas. Pero precipitan por:

a) *los ácidos fuertes concentrados:* SO_4H_2 , NO_3H , ácido tricloracético;

b) *las sales de metales pesados:* sales de hierro, de cobre, de mercurio, ferrocianuro potásico, cloruro mercuríco, sulfato de Cu, etc.;

c) *los reactivos de los alcaloides* (p. 332): ácido pícrico, tanino, ácido fosfomolibdico, ácido sulfosalicílico.²

d) *por el alcohol;*

1. El último modelo (1935) de supercentrifugadora de Svedberg alcanzó la velocidad de 145.000 revoluciones por minuto. El agente de propulsión es hidrógeno comprimido.

2. El ácido sulfosalicílico se forma por acción de los vapores

C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO.OH} \text{ de } \text{SO}_3 \text{ sobre el ácido salicílico seco. Cristaliza} \\ \text{OH} \text{ en agujas largas, muy solubles en agua y en} \\ \text{SO}_3\text{H} \text{ alcohol.} \end{array} \right.$

e) *coagulan por el calor*. Calentando por ejemplo, una solución de clara de huevo, coagula. Los huevos endurecen por inmersión en agua hirviendo.

IV. **Reacciones de coloración.** — Son muy importantes para el estudio analítico de las proteínas. Las tres principales son:

a) *reacción xantoproteica*. El NO_3H , en caliente, ataca las substancias proteicas, dando un precipitado de color amarillo-canario (ver lámina nº 11); por adición de un hidróxido alcalino (HONa), el precipitado se pone anaranjado-oscuro (lámina nº 12). Esta reacción es la que ocurre cuando dejamos caer sobre la piel una gota de ácido nítrico; la dan todas las proteínas integradas por amino-ácidos de estructura bencénica (fenilalanina, tirosina...).

b) *reacción del biuret*. Hemos dicho ya (pág. 271) que el biuret resulta de la condensación de 2 mols. de urea con pérdida de una mol. de NH_3 . El biuret y las proteínas son muy sensibles a la reacción siguiente: una solución de biuret, o de proteína, fuertemente alcalinizada con HOK , toma una coloración violeta al agregarle unas gotas de una solución muy diluída (2 %) de SO_4Cu . (Ver lámina Nros. 9 y 10).

Con las proteínas desnaturalizadas (albumosas y peptonas), la coloración es rosada. Los amino-ácidos no dan la reacción del biuret; son "abiuréticos".

c) *reacción de Millon*. El reactivo de Millon es una solución de nitratos mercurioso y mercúrico en ácido nítrico. Adicionado a una solución de proteína provoca la formación de un precipitado blanco que, por el calor, toma un color rojo-flor de durazno, de aspecto esponjoso y más liviano que la solución, razón por la cual sube a la superficie (lámina, nº 13).

Nótese que es necesario calentar, pues ciertas subs-

tancias no proteicas (v. gr.: urea) dan un precipitado blanco con el reactivo de Millon; pero no cambia la coloración por el calor.

Las reacciones de precipitación y de coloración que acabamos de describir pueden realizarse muy fácilmente con clara de huevo desleída en agua destilada y filtrada.

LANA Y SEDA

La lana, producida por los ovinos (ovejas, llamas, etc.) y E
por algunas especies de caprinos (cabras, vicuñas), se presenta en filamentos flexibles, ondulados, algo ásperos al tacto, cuyo tamaño varía de 5 a 40 ctms. y el diámetro de 0,015 a 0,08 mm.

Químicamente, la lana está formada, en su mayor parte, por una escleroproteína, la *queratina*, que contiene C, H, O, N y una buena proporción de S.

Ultimamente, el italiano Ferretti ha conseguido un producto muy parecido a la lana y de excelentes cualidades textiles: el *lanital* preparado a partir de la caseína de la leche.

La *seda natural* está formada por filamentos cilíndricos, finísimos y brillantes (brillo "sedoso") producidos por las glándulas sericígenas de los gusanos de seda; contiene 60-70 % de *fibroína* y 30-35 % de *sericina*. La *sericina*, de consistencia gomosa, envuelve y aglutina los filamentos de *fibroína*.

CAPÍTULO XXXI

CICLO BIOQUIMICO DE LOS ELEMENTOS

Al iniciar el presente curso de Química del Carbono enumeramos los pocos elementos que entran en la constitución de los organismos vivientes: C, H, O, N, S, P, con unos 15 más, y que han sido llamados *elementos biogénicos*.

Cabe ahora preguntar: los organismos vivientes, animales y vegetales, ¿de dónde sacan y cómo se incorporan aquellos elementos? ¿Cómo penetran dichos elementos en la materia viva? ¿Qué transformaciones sufren? y ¿de qué manera los organismos vivientes restituyen esos mismos elementos al mundo exterior?

Para contestar ordenada y claramente estas preguntas, dividiremos este capítulo en tres partes:

1) *Nutrición vegetal* o sea: a) Alimentación de las plantas a partir de sustancias minerales; b) Síntesis de compuestos orgánicos realizadas por los vegetales.

2) *Nutrición animal*: a) Alimentación de los animales con las sustancias orgánicas vegetales; b) Transformaciones que experimentan estas sustancias en los organismos animales.

3) *Mineralización* de los compuestos orgánicos vegetales y animales, o sea su restitución al medio exterior y su descomposición en sustancias minerales.

NUTRICION VEGETAL

ALIMENTACION DE LAS PLANTAS. — Excepcuando las plantas (saprófitas y parásitas) que, por carecer de clorófila, se nutren con las substancias orgánicas elaboradas por los vegetales verdes o por los animales (bacterias, hongos, etc.), todas las plantas toman su alimento del reino mineral.

a) **Teoría de Liebig y su comprobación.** — En 1840¹ Liebig publicó una obra que llevaba por título: "Química Orgánica aplicada a la agricultura y a la fisiología", en cuya primera página afirmaba lo siguiente: "Es la naturaleza inorgánica exclusivamente la que suministra a los vegetales las fuentes de su alimentación". Esa afirmación categórica tuvo resonancia y llamó la atención de los biólogos sobre los problemas agrícolas y el empleo de los abonos químicos para la fertilización de los terrenos de cultivo.

La verificación experimental de la teoría de Liebig se realiza cómodamente:

1) cultivando semillas (granos de trigo, porotos) en arena húmeda, previamente calcinada y lavada. Las semillas germinan utilizando sus reservas nutritivas, pero después de algunos días se marchitan y mueren;

2) cultivándolas en agua que contiene sales: nitratos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, brotan y crecen normalmente produciendo flores y frutas.

¿Cuáles son las substancias minerales que brindan a los vegetales los elementos biogénicos que necesitan? En otros términos:

1. En 1653, Bernardo Palissy sostenía ya que los vegetales se alimentan sólo con las sales contenidas en el suelo.

b) **¿Cuáles son los alimentos de los vegetales? —**
Unos se hallan en la atmósfera y son absorbidos principalmente por las hojas; son:

el CO₂ absorbido por las plantas con clorófila; proporciona todo el C orgánico contenido en los vegetales;

el Nitrógeno que ciertas plantas (leguminosas, algas, musgos) fijan directamente; esa fijación es obra de ciertas bacterias que forman nodosidades en las raíces de aquellas plantas. Las leguminosas pueden fijar enormes cantidades de N, enriqueciendo así el suelo; la alfalfa puede fijar hasta media tonelada de N por hectárea;

el Oxígeno del aire, indispensable para la respiración de las plantas.

En el suelo los vegetales encuentran:

el H₂O, que por disociación da Hidrógeno y Oxígeno;

sales: nitratos, de los que sacan el Nitrógeno, elemento esencial de toda célula viva; fosfatos, sulfatos, que proporcionan el P y el S; cloruros, carbonatos, silicatos, etc. Salvo el N atmosférico fijado directamente por las leguminosas, el N nítrico (nitratos) es el único absorbible por los vegetales;

metales: K, Ca, Mg, Fe, Zn, etc., en las sales que acabamos de enumerar.

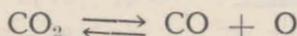
Todas esas sales, disueltas en agua, son absorbidas por los pelos absorbentes de las raíces y suben por los vasos leñosos hasta los parénquimas clorófilicos de las hojas, que constituyen un verdadero laboratorio donde se realiza la síntesis de las sustancias orgánicas.

LAS GRANDES SINTESIS EN LOS ORGANISMOS VEGETALES. — Con las pocas sustancias minerales nombradas: CO₂, H₂O, nitratos, sulfatos, fosfatos, cloruros, etc., las plantas verdes, bajo la acción de las radiaciones solares, elaboran los más variados productos. El mecanis-

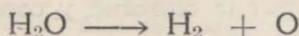
mo de esas maravillosas síntesis es poco conocido aún, y, al respecto, sólo podemos emitir hipótesis. He aquí las más aceptadas hoy en día.

a) **Síntesis de los glúcidos:** glucosa, fructosa, sacarosa, almidón, inulina, celulosa. Comprende varias fases:

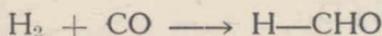
1) *Disociación parcial del CO₂:*



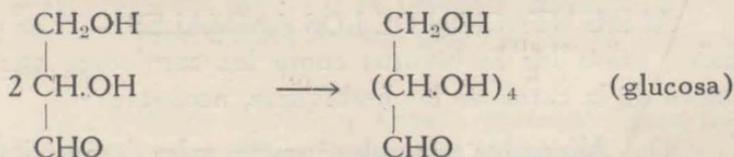
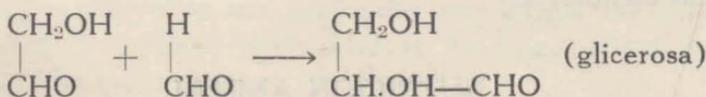
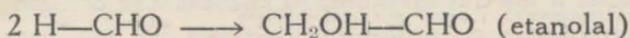
2) *Disociación total del agua:*



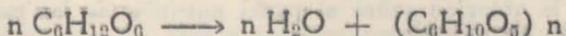
3) *Formación de metanal por reacción del hidrógeno naciente sobre el CO:*



4) *Polimerizaciones del metanal.* Recuérdese la facilidad con que se condensan los aldehidos (pág. 176).



5) *Condensación de n moléculas de glucosa con eliminación de n moléculas de agua:* se forman así los di- y los poli-holósidos: sacarosa, almidón, celulosa:

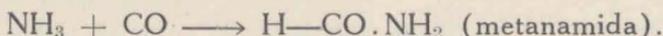


b) **Síntesis de los lípidos:** aceites, manteca, grasas. Resultarían de la fermentación directa de las glucosas y del almidón, por acción de ciertas diastasas, con producción de CO_2 , ácidos y glicerina; luego los ácidos, al combinarse con la glicerina, forman aceites y grasas. Recuérdese la fermentación de la glucosa por acción de la levadura: además de etanol y CO_2 , se obtenían ácidos, glicerina, materias grasas.

c) **Síntesis de los prótidos:** sustancias protoplasmática y nuclear, aleurona, gluten. Es obra de las radiaciones absorbidas por la clorófila y comprende:

1) *una reducción de los nitratos y formación de NH_3 y de O.*

2) *una combinación del NH_3 con el CO, resultante de la reducción del CO_2 :*



3) *polimerizaciones sucesivas de la metanamida, análogas a las del metanal; al combinarse con las sustancias ternarias, esos polímeros originan los productos proteicos más complejos.*

NUTRICION ANIMAL

ALIMENTACION DE LOS ANIMALES. — Los animales, tanto los herbívoros como los carnívoros que se nutren de la carne de los herbívoros, necesitan:

a) **Alimentos minerales**¹: agua, sales (especialmente cloruro de sodio, fosfatos, carbonatos, sulfatos); oxígeno del aire: el consumo diario de O por el hombre adulto es de unos 540 litros.

1. En 1851, Liebig, en sus "Nuevas Cartas sobre Química" llamó la atención sobre el papel nutritivo de las materias minerales en los animales.

b) **Alimentos orgánicos:** glúcidos, lípidos, próticos. Los de origen vegetal proporcionan sobre todo glúcidos: glucosa (uvas), fructosa (frutas), sacarosa (caña, remolacha, zanahoria), almidón (papa, cereales), con pequeñas cantidades de próticos (gluten del trigo, porotos, lentejas) y de lípidos (aceites diversos).

Los de origen animal suministran, en cambio, muchos próticos (carne, huevos, leche) y lípidos (grasas, mantecas), con una reducida porción de glúcidos (lactosa de leche).

Esos alimentos orgánicos, el animal los puede transformar en nuevas sustancias orgánicas, adaptándolos a las necesidades de su organismo. En los párrafos siguientes, vamos a indicar brevemente aquellas transformaciones ¹.

TRANSFORMACIONES DE LAS SUBSTANCIAS ORGANICAS VEGETALES en los organismos animales.

a) **Digestión.** — Los alimentos vegetales, ingeridos por el hombre, deben ser digeridos, es decir, transformados en sustancias solubles y asimilables. Esas transformaciones digestivas son realizadas por varios fermentos solubles o diastasas, contenidas en los jugos digestivos. Se dividen en:

1) *diastasas amilolíticas* (amilasa, maltasa, invertasa, lactasa) que desdoblan los glúcidos hasta reducirlos a glucosas;

2) *diastasas lipolíticas* (lipasa gástrica, lipasa pancreática) que saponifican las grasas y aceites;

3) *diastasas proteolíticas* (pepsina, tripsina, erepsina), que hidrolizan las moléculas proteicas, desintegran-dolas y reduciéndolas a amino-ácidos solubles.

1. Cifrándolos al organismo humano.

b) **Asimilación o anabolismo.** — Los productos de la digestión: glucosas, grasas saponificadas, amino-ácidos, atraviesan por ósmosis las paredes del tubo digestivo, principalmente el epitelio del intestino delgado y entran en el medio interno por la vía sanguínea o por la vía linfática. Pero sufren entonces nuevas transformaciones:

1) *la glucosa* se polimeriza, en parte, para formar glicógeno, que se acumula en el hígado y en los músculos. El glicógeno o "almidón animal": $(C_6H_{10}O_5)_n$ constituye una reserva de glucosa. Esta se halla en la sangre en la proporción de 1-1,5 gr. por litro. Cuando la sangre se empobrece en glucosa, el glicógeno se hidroliza para proporcionar la glucosa necesaria;

2) *los lípidos*, saponificados durante la digestión, se esterifican o sea se reconstituyen después de la absorción, formando:

la grasa circulante que se halla en la sangre;

la grasa de reserva que se almacena en los tejidos adiposos subcutáneos;

la grasa protoplasmática.

3) *los amino-ácidos* se vuelven a unir en moléculas proteicas nuevas, distintas de las proteínas ingeridas, formando así las proteínas específicas.

c) **Desasimilación o catabolismo.** — La glucosa y el glicógeno, las grasas y los diversos prótidos asimilados por el organismo van a ser transformados todavía en la desasimilación. Es que todos los fenómenos vitales van acompañados de un gasto de energía, de un incesante desgaste, de una continua destrucción de los materiales que constituyen el sér viviente; destrucción y desgaste que hacen indispensable el aporte continuo de materiales alimenticios, que, después de digeridos y absorbidos, reparen los tejidos y proporcionen al organismo nuevas fuentes de energía.

Los glúcidos y los lípidos son alimentos *energéticos*, productores de energía y de calor. Los prótidos son alimentos *plásticos*, destinados a la reparación de los tejidos destruidos¹.

1) *Los glúcidos* (glicógeno, glucosa) son oxidados, quemados al nivel de los tejidos, con producción de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; su combustión produce calor y energía. La combustión de 1 gr. de glucosa desarrolla 4.230 calorías-gramo.

2) *Las grasas* son oxidadas y luego quemadas dando: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; su poder energético y calorífico es mucho mayor que el de los glúcidos: 1 gr. de grasa produce 9.400 calorías-gramo; pero su combustión es muy lenta y difícil por la muy escasa cantidad de O que contiene².

3) *Los prótidos*. Muy poco se sabe acerca de la desasimilación de las proteínas en el organismo. Los productos finales de la desintegración proteica se encuentran en la orina y son:

la UREA, que contiene más de los 80 % del N proteico; la cantidad de urea es de 20-25 grs. por litro de orina;

el ÁCIDO ÚRICO (pág. 274): 0,5 grs. por litro;

BASES PÚRICAS; CREATININA. El ácido úrico y las purinas provienen de la destrucción de los núcleo-proteidos.

Además de estas sustancias orgánicas nitrogenadas, la orina contiene:

AMONÍACO, en una proporción que oscila entre 3 y 5 % del N total;

SULFATOS (azufre ácido), compuestos sulfurados (azufre neutro), FOSFATOS, CLORUROS.

1. Una porción de prótidos es quemada, junto con los glúcidos y lípidos; la combustión de 1 gr. de proteína produce 4.600 calorías-gramo.

2. Compárese la proporción de O en las fórmulas moleculares de la glucosa: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, y de la palmitina: $\text{C}_{51}\text{H}_{98}\text{O}_8$.

La presencia de sulfatos y de fosfatos procede del S y del P contenidos en las proteínas y particularmente en los núcleo-proteidos y fosfo-proteidos.

MINERALIZACION

La descomposición de las sustancias orgánicas devuelve al reino mineral los elementos biogénicos. Ese retorno al medio circundante se hace por varias vías: respiración, excreción, putrefacción.

a) **Glúcidos y lípidos.** — Todas las células vivas, animales y vegetales, respiran; toman el O del medio exterior para quemar los glúcidos y los lípidos con producción de CO_2 y H_2O que son eliminados por las vías respiratorias: estomas, pulmones, branquias.

b) **Prótidos.** — El N proteico es eliminado por varias vías:

1) *por excreción: orina;*

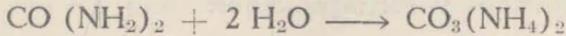
2) *por la putrefacción intestinal*, en el intestino grueso, donde un sinnúmero de bacterias transforman las sustancias alimenticias, especialmente las proteínas no digeridas y no absorbidas, en compuestos nitrogenados: NH_3 , indol, escatol, ptomaínas, compuestos oxigenados: fenoles, ácidos oxi-aromáticos, SH_2 y H_2 .

3) *por la putrefacción* de vegetales y de cadáveres animales, que son presa de una multitud de bacterias (*bacillus subtilis*, *bac. putridus*, *bac. proteus mirabilis*, *proteus vulgaris*), que desintegran los tejidos en sustancias nitrogenadas.

La mineralización de esos residuos nitrogenados, contenidos en la orina, las materias fecales, los cadáveres putrefactos, es obra de tres clases de bacterias:

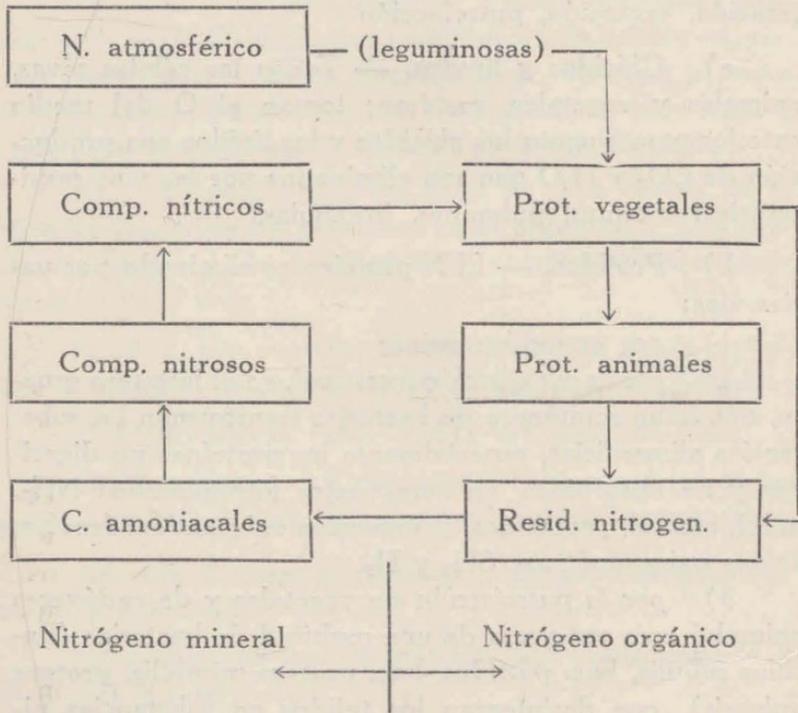
a) *bacterias amoniacales* que "amonizan" dichos residuos, transformándolos en amoníaco y sales amoniacales.

Así, por ejemplo, el micrococo hidrata la urea dando carbonato de amonio:



b) *bacterias nitrosomonas* que oxidan los compuestos amoniacales, transformándolos en nitritos;

c) *bacterias nitrificantes* que convierten los nitritos en nitratos, directamente absorbibles por las plantas.



Ciclo bioquímico del Nitrógeno.

En resumen:

Las plantas verdes, bajo la acción de las radiaciones solares, toman del reino mineral:

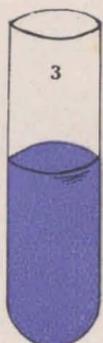
$\text{ClCu} + \text{NH}_3$

it

L. de Fehling

it

Fucsina



+ Acetileno

+ Aldehido

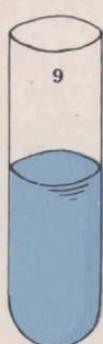
I+IK

I+IK

I+IK

$\text{SO}_4\text{Cu} + \text{HONa}$

it



+ Almidón

+ Amilodextrina

+ Eritrodextrina

+ Proteína

NO_3H

it+HONa

R. de Millon

R. de Legal

R. de Nessler



+ Proteína

+ Proteína

+ Proteína

+ Acetona

+ NH_3

INDICE ALFABETICO

	Pág.		Pág.
Aceites	256	Acidos aromáticos	323
" de alquitrán	289	" benceno-sulfónicos	297
" lubricantes	132	Acroleína	153
Acetanilida	320	Adrenalina	333
Acetato de etilo	253	Alanina	340
Acetatos	219	Albúminas	341
Acetileno	111	Albumosas	341
Acetiluros	110	Alcaloides	331
Acido acético	217	Alcanfor	337
" acetilsalicílico	325	Alcohol absoluto	147
" acrílico	221	" bencílico	326
" benzoico	323	" desnaturalizado	150
" cianhídrico	264	" etílico	146
" cítrico	229	" metílico	151
" esteárico	254	" (industria del)	170
" fénico	309	Alcoholatos	143
" fumárico	77	Alcoholes	138
" gálico	325	Aldehido benzoico	321
" láctico	225	" etílico	179
" maleico	77	" fórmico	181
" oleico	254	Aldehidos	174
" oxálico	224	" aromáticos	321
" palmítico	254	" aldolización	177
" pírico	317	Aldoles	177
" propiólico	221	Aldosas	193
" salicílico	324	Algodón-colodión	210
" sulfosalicílico	343	" pólvora	210
" tánico	325	Alizarina	305
" tartárico	227	Almidón	205
" tricloracético	219	Alquitrán de hulla	289
" úrico	273	" de madera	233
Acidos	213	Amidas	269

	Pág.		Pág.
Amigdalina	211	Cloruros de ácido	246
Aminas	266	Cocaína	334
Amino-ácidos	339	Colorantes	334
Análisis cualitativo	19	Cracking	130
„ cuantitativo	25	Creosota	233
„ elemental	19	Crioscopía	37
„ inmediato	8	Crómica (mezcla)	89
Anhidridos	243	Cromóforos	335
Anilina	318	Cromógenos	335
Antipirina	330	Crotonización	177
Antraceno	303	Desnaturalizantes	150
Antranoles	314	Destilación	12
Aspirina	325	„ fraccionada	12
Auxocromos	335	Dextrinas	208
Azúcar de caña	202	Diálisis	11
„ de leche	202	Diastasas	161
„ de remolacha	204	Difenoles	312
Bakelita	183	Digestores	10
Benceno	294	Digitalina	212
Benzol	290	Dimetilamina	268
Benzoquinona	315	Dinamita	252
Biogénicos (elementos)	2	Disacáridos	199
Biuret	272	Ebullición (p. de)	16
Brea	290	Ebulloscopía	38
Brucina	332	Emético	228
Bujías	259	Enantiomorfos	78
Butanodioldioico	227	Enzimas	161
Carbilaminas	263	Especie química	8
Carbono asimétrico	79	Estearina	255, 259
Carbono (átomo de)	75	Ester acético	253
Carburantes	136	Estereoisomería	74
Caseína	342	„ geométrica	74
Catálisis	87	„ óptica	77
Celita	210	Esteres	247
Celuloide	210	Esterificación	248
Celulosa	209	Estricnina	332
Cerveza	169	Etanal	179
Cetonas	185	Etanoatos	219
Cetosas	195	Etanoico	217
Cianuros	266	Etanol	146
Cloral	184	Etano-oxi-etano	240
Cloroformo	118	Eteno	104

	Pág.		Pág.
Eteres	237	Hidroquinona	312
Eter sulfúrico	240	Hulla	284
Etino	111	isomería de compensación	73
Extractores	10	„ de posición	73
Fenilamina	318	„ metamería	73
Fenilalanina	340	„ geométrica	74
Fenodioles	312	„ óptica	77
Fenoles	307	Isonitrilos	264
Fermentación	156	Lactosa	202
Fermentos figurados	159	Lana	345
„ seleccionados	172	Levadura	159
„ solubles	161	Levulosa	198
Floroglucina	313	Licor de Fehling	178
Formol	181	Lípidos	254
Fórmula mínima	31	Madera (destilación)	231
„ molecular	39	Malta	169
Freón	120	Maltosa	202
Fructosa	198	Maná	154
Funciones químicas	43	Manita	154
Furfurano	329	Manitol	154
Fusión (p. de)	15	Melinita	318
Galactosa	198	Mercaptanes	155
Gajalit	183	Metamería	73
Glicerina	152	Metanal	181
Glicerol	152	Metano	96
Glicocola	340	Metanol	151
Glicol	152	Metilamina	268
Glúcidos	191	Monosacáridos	193
Glucosa	197	Morfina	333
Glucósidos	211	Mutarrotación	196
Grasas	255	Naftaleno	301
Grisú	99	Naftoles	313
Grupos funcionales	43	Nicotina	334
Heliantina	336	Nitrilos	261
Heterósidos	211	Nitrobencenos	297
Hidratos de carbono	191	Nitrocelulosas	210
Hydrocarburos acetilénicos	107	Nitroglicerina	252
„ aromáticos	294	Nomenclatura	43
„ etilénicos	101	Nutrición vegetal	347
„ saturados	91	„ animal	350
Hydrogenación	86	Oleína	256
Hydrólisis	90	Organo-magnesilos	121

	Pág.		Pág.
Organo-metálicos	120	Reactivo de Millon	344
Osas	193	„ de Nessler	22
Osidos	199, 204	„ de Schweitzer	209
Oxidación	88	Resorcina	312
Palmitina	255	Sacarosa	200
Peptonas	341	Saccharomyces	160
Peso molecular	33	Salicilatos	324
Petróleos	123	Salicina	212
Piramidón	330	Saponificación	248
Piridina	330	Seda natural	345
Pirrol	329	Sedas artificiales	210, 211
Pirocatequina	312	Serie acíclica	68
Pirgalol	313	„ cíclica	68
Poder retatorio	77	„ heterocíclica	69, 328
Polimería	85	„ heteróloga	67
Polimerización	85	„ homóloga	65
„ de aldehidos	176	„ isóloga	68
„ del acetileno	110	Síntesis orgánica	5
Polioles	151	„ naturales	348
Polisacáridos	204	Sublimación	10
Propanona	188	Tanino	212
Propanotriol	152	Tautomería	83
Propenal	153	Tetraedro (teoría del)	75
Proteidos	342	Tetralina	303
Proteínas	341	Tioalcoholes	155
Prótidos	338	Tiofeno	329
Quinina	334	Tirosina	340
Quinolina	330	Tolueno	300
Quinonas	315	Topping	130
Racémicos	79	Trifenoles	313
Radicales	47	Trimetilamina	269
Reacción del biuret	344	Trinitrofenol	317
„ del iodoformo	189	Vidrio orgánico	183
„ de Schiff,	179	Vino (industria del)	166
„ xantoproteica	344	„ grado alcohólico	168
Reactivo de alcaloides	332	Urea	270
„ de Fehling	178	Urico (ácido)	273
„ de Legal	190	Urotropina	182
„ de Lieben	189	Xilenos	301

PROGRAMA PARA COLEGIOS NACIONALES, LICEOS Y ESCUELAS NORMALES ¹

(1937)

BOLILLA I. — Conceptos iniciales acerca de la Química del Carbono, 1 y 3. Formación natural de sustancias orgánicas y minerales, 4. Elementos biogénicos, 2. Breve reseña histórica de la síntesis orgánica, su importancia científica y práctica. Ejemplos y citas estadísticas, 5-7.

BOLILLA II. — Caracteres de las especies químicas, 8. Extracción o preparación, 8-15; caracteres organolépticos y constantes físicas de los cuerpos químicamente puros: color, olor, sabor, solubilidad, forma cristalina, diálisis, punto de fusión y de ebullición, peso específico, etc., 15-18. Teoría y práctica de la destilación fraccionada, 12.

BOLILLA III. — *Análisis inmediato*. Métodos físicos y químicos, 8-15. Análisis elemental cualitativo: investigación de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo, 19-23. Análisis elemental cuantitativo: determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Fundamento de los métodos y descripción objetivada de los dispositivos y equipos, 25-30. Composición centesimal, 30.

BOLILLA IV. — Fórmulas empíricas. Ley de Avogadro, 34. Peso molecular, molécula-gramo y volumen molecular, 33. Principios en que se basan los métodos para determinar el peso molecular, 35, 37, 38. Ejercicios, 40.

BOLILLA V. — La función química. El Carbono en la estructura molecular, 3, 46. Series: acíclica, cíclica y heterocíclica, 68. Mención de algunas funciones oxigenadas y nitrogenadas, éteres y ésteres. Nomenclatura moderna. Radicales y grupos funcionales, 43-65. Isomería de posición y compensación, 73. Metamería, 73. Estereoisomería óptica y geométrica, 74. El tetraedro, 75. El Carbono asimétrico, 79. Polimería, 85. Tautomería, 83. Ejercicios y problemas.

1. Las bolillas señaladas con un asterisco no figuran en el Programa de Química para Escuelas Normales.

BOLILLA VI. — *Hidrocarburos saturados y no saturados*. Propiedades generales. El exágono bencénico, 299. Metano y sus homólogos, 91-100. Isomería en los hidrocarburos saturados, 91. Estado físico y punto de fusión y de ebullición de los hidrocarburos saturados, 94. Metano, 96. Etileno, 104. Acetileno, 111: preparación y propiedades físicas y químicas más importantes. Nociones sobre derivados halogenados, 116.

*BOLILLA VII. — *Destilación de la hulla*. Productos obtenidos: gaseosos, líquidos y sólidos, 288. Derivados, 289. Usos de los principales productos y subproductos, 293.

BOLILLA VIII. — *Petróleos*. Composición, 124. Poder calorífico, 123. Hipótesis sobre su origen, 125. Extracción, 129. Destilación industrial del petróleo y refinación de los subproductos: nafta, kerosene, gas-oil, aceites lubricantes, etc., 130. Explicación del "cracking", 130. Residuos del petróleo, 133. Yacimientos petrolíferos argentinos y su explotación, 126. Datos estadísticos comparativos, 135.

BOLILLA IX. — *Alcoholes*. Nomenclatura, 53. Preparación de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, 139; su caracterización, 145. Alcoholes mono-, di-, tri y polivalentes: metanol, 151, 145, glicol, 152, glicerol, 152, manitol, 154. Propiedades químicas de la función alcohol, 142-145.

BOLILLA X. — *Fermentación*. Evolución del concepto (Lavoisier, Gay-Lussac, Berzelius, Liebig, Pasteur, Berthelot, Buchner), 164. Catálisis, acciones diastásicas y fermentación, 162. Fermentación alcohólica, 156. Fundamentos científicos de la industria del alcohol, 170, del vino, 166, de la cerveza, 169.

Propiedades del etanol, 147. Usos, 150. Alcohol absoluto, 147. Carburantes, 136. Desnaturalizantes, 150.

BOLILLA XI. — *Aldehidos y cetonas*. Su constitución y nomenclatura, 174, 54. Métodos generales de obtención, 175. Propiedades, 175-178. Metanal, 181; etanal, 179; cloral, 184. Propionala, 188: preparación y propiedades, 189.

BOLILLA XII. — *Hidratos de carbono* (Glúcidos). Constitución y clasificación, 191. Mono-, di-, poli-sacáridos. Principales caracteres físicos, químicos y bioquímicos, 193, 199, 204. Nociones sobre su síntesis natural, 349.

Breve estudio de la glucosa, 197; sacarosa, 200; almidón, 205; celulosa, 209.

BOLILLA XIII. — *Ácidos*. Caracteres de la función, 213. Nomenclatura y clasificación, 57. Métodos generales de obtención, 214. Las constantes físicas en la serie saturada, 214. Caracteres del etanoico, 218. Mención de las series acrílica y propiólica, 221. Acido-alcoholes: ácido láctico, 225.

*BOLILLA XIV. — *Destilación de la madera*. Obtención de alcohol metílico, ácido acético y acetona. Método de separación. Industrialización moderna de la madera, 230-236.

BOLILLA XV. — *Anhidridos, Eteres, Esteres*. Nomenclatura, 59, 58, 60. Fórmulas estructurales. Métodos generales de preparación, 244, 238. Eter dietílico: preparación y propiedades, 240. Grasas (lípidos): su constitución, 254. Hidrólisis y saponificación, 250.

*BOLILLA XVI. — *Funciones nitrogenadas*. Aminas: metilaminas, 266-268. Amidas: urea, 269-273. Nitrilos: ácido cianhídrico, 261-265. Nociones sobre su estructura, clasificación y caracteres generales.

BOLILLA XVII. — *Cuerpos cíclicos*. Benceno, naftalina y antraceno, 294-305. Derivados bencénicos, 280; constitución del tolueno, 300, alcohol bencílico, 326, aldehído benzoico, 321, fenol (isómeros), 307; ácido benzoico, 323; quinona, 315; fenilamina, 318. Breve descripción de las propiedades adquiridas por introducción de funciones en el núcleo bencénico. Nociones de colorantes, 334-337.

BOLILLA XVIII. — *Proteínas (Prótidos)*. Nociones sobre su estado natural, elementos constitutivos, caracteres físicos y químicos, su complejidad molecular. Hidrólisis. Amino-ácidos, 338-344.

*BOLILLA XIX. — *Alcaloides y glucósidos*. Nociones sobre sus propiedades físicas, químicas y fisiológicas. Origen. Mención de la morfina, estricnina y adrenalina, 331-334. (Glucósidos, 211).

BOLILLA XX. — *Ciclo bioquímico de los elementos*: carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Su incorporación a la materia viva. Las sustancias minerales en la nutrición vegetal (Liebig). Esbozo de las grandes síntesis en los organismos vegetales, 346-350. Transformación de los principios inmediatos vegetales en los organismos animales, 350-355. Restitución de los elementos al medio circundante, 355-357. (Nociones fundamentales, concretas y claras sobre el contenido de estas dos lecciones).

PROGRAMA EXPERIMENTAL

(Colegios Nacionales y Escuelas Normales)

II. (II).¹ — Observación macroscópica, con lente y microscópica de algunas sustancias orgánicas cristalizadas, 17. Determinación del punto de fusión, 16 y del punto de ebullición de algunas sustancias puras, 17. Ensayar la solubilidad de 2 ó 3 especies químicas en varios solventes neutros, 18. Destilación simple (alcohol del vino), 168. Destilación fraccionada en dispositivo "ad hoc" de una mezcla de agua, éter y alcohol, 14.

III. (III). — Análisis inmediato: extracción del ácido benzoico del benjuí, 10. Análisis elemental: determinación cualitativa de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y fósforo, 19-23.

VI. (VI). — Preparación del metano por carburo de aluminio, 98; del acetileno por carburo de calcio, 111. Combustión incompleta, completa y mezcla detonante, 113.

VII. — Destilar hulla. Demostrar la propiedad combustible del gas resultante y la reacción de los productos líquidos, 284-285.

VIII. (VII). — Observar muestras de petróleo crudo y de sub-productos.

IX. (VIII). — Obtención del manitol del maná, 154. Destilación de vino y oxidación por mezcla sulfo-crómica del alcohol obtenido, 168.

X. (IX). — Fermentación de una solución de sacarosa o glucosa por levadura de cerveza del comercio. Demostrar la formación de alcohol y de anhídrido carbónico, 156-157.

XI. (X). — Acción reductora de la función aldehídica sobre el nitrato de plata amoniacal, 178. Acción sobre la solución de fucsina decolorada (Schiff), 179. Caracterización de la función cetónica por la reacción de Lieben (iodoformo), 189.

XII. (XI). — Separación de almidón de trigo o la papa, 206. Acción del iodo, 207. Inversión de sacarosa por levadura y por los ácidos, 201. Sacarificación del almidón, 207.

1. Los números en caracteres romanos corresponden a los respectivos capítulos del programa. Los que van entre paréntesis corresponden al programa de las Escuelas Normales.

XIII. (XII). — Caracterización del ácido acético por sus constantes físicas (peso específico, punto de ebullición) y propiedades químicas (función ácida, reacción con cloruro férrico), 218-220.

XIV. — Destilar madera y demostrar la propiedad combustible del gas obtenido y la reacción de los productos líquidos, 230.

XV. (XIII). — Caracteres del anhídrido acético. Su combinación con el etanol, 245. Propiedades del éter etílico: inflamabilidad, acción disolvente, volatilidad, 242. Obtención del acetato de amilo, 253. Saponificación de una grasa; precipitación del jabón por cloruro sódico, 258.

XVI. — Observar los caracteres físicos de la urea. Acción del hidrato de sodio sobre la urea. Descomposición de la urea por el hipobromito de sodio, 271-272.

XVII. (XIV). — Preparación del nitrobenceno y dinitrobenceno, 297.

XVIII. (XV). — Caracteres físicos y químicos de las proteínas. Preparar una solución acuosa de ovalbúmina (clara de huevo) y filtrarla. Demostrar que no dializa y que coagula por el calor, 343. Precipitar por alcohol, ácido acético, solución de ácido sulfosalicílico y de acetato de plomo, 344. Efectuar la reacción xantoproteica con ácido nítrico e hidrato de sodio, 344.

PROGRAMA DE INGRESO A LA FACULTAD DE CIENCIAS
MEDICAS (1936)

Medicina — Farmacia — Odontología.

BOLILLA I. — *Principios inmediatos*. Caracteres de pureza de los principios orgánicos, 15-18. Especies químicas y constantes físicas que los caracterizan: forma cristalina, peso específico, puntos de fusión y de ebullición, solubilidad, 8, 15. Análisis cualitativo de una substancia orgánica. Investigaciones sencillas de C, O, H, N, S y P, 19-23.

BOLILLA II. — *Funciones químicas*. Grupos funcionales. Funciones primarias, secundarias y terciarias. Nomenclatura moderna, 43. Isomería. Isómeros de posición. Isómeros de compensación, 73. Isomería óptica. Carbono asimétrico, 79. Polimería. Tautomería, 83, 85. Series homólogas, isólogas y heterólogas, 65. Generalidades sobre la serie acíclica, 68. Cadenas arborescentes, 48. Generalidades sobre la serie cíclica, 68. Series heterocíclicas, 69.

BOLILLA III. — *Hidrocarburos*. Hidrocarburos saturados y no saturados, 91-115. Forma normal, iso y neo, 91. Procedimientos generales de preparación de los hidrocarburos, 92, 101, 108.

BOLILLA IV. — *La función alcohólica*. Concepto, 53. Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Procedimientos generales de preparación, 139. Propiedades generales de los alcoholes, 142. Polialcoholes, 151. Tioalcoholes, 155.

BOLILLA V. — *La función aldehídica*. Concepto, 174. Métodos generales de obtención. Propiedades, 175-179.

BOLILLA VI. — *La función cetónica*. Concepto, 185. Métodos generales de preparación. Propiedades, 185-190.

BOLILLA VII. — *La función ácida*. Concepto, 213. Métodos generales de preparación. Propiedades, 214-217.

BOLILLA VIII. — *Esteres*. Concepto, 247. Esterificación. Saponificación, 248. Preparación, 250. Esteres halóideos, 116. Grasas, 254-259.

BOLILLA IX. — *Funciones: amínica, amídica, nitrílica*. Concepto. Preparación y propiedades generales, 261-273. Isonitrilos, 263.

BOLILLA X. — *Anhidridos. Eteres. Cloruros de ácido. Compuestos organo-metálicos*, 243, 237, 246, 120. Cuerpos con funciones múltiples, 63. Cuerpos con funciones mixtas, 64.

BOLILLA XI. — *Hidratos de carbono. Clasificación, nomenclatura*, 191. Propiedades generales, 193, 199, 204.

BOLILLA XII. — *Compuestos de la serie cíclica. Núcleo bencénico*, 298. Función fenólica; preparación y caracteres; diferencia con el alcohol terciario 307-309. Isómeros del benceno en derivados monosustituídos, bisustituídos y trisustituídos, 278. Núcleos bencénicos condensados: nafteno, 301; derivados sustituidos; naftoles, 313. Antraceno; derivados monosustituídos. Antrasoles, 303, 314.

BOLILLA XIII. — *Albuminoides y alcaloides. Breves nociones*, 338-344; 331-334.

PROGRAMA DE INGRESO A LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

(1935)

BOLILLA I. — *Las sustancias orgánicas. Sus propiedades*, 15. Purificación y análisis, 8-30. Cálculo de la fórmula bruta y molecular, 31, 39.

BOLILLA II. — *El carbono. Su tetravalencia*, 75. Fórmula de constitución y fórmula de estructura, 42. Isomería, 73. Cuerpos polímeros, 85; tautómeros, 83; estereoisómeros, 74-83.

BOLILLA III. — *Funciones químicas. Series homólogas de cuerpos orgánicos*, 65. Clasificación de las sustancias orgánicas y su nomenclatura, 43-70.

BOLILLA IV. — *Hidrocarburos. Metano*, 96. Etileno, 104. Acetileno, 111. Petróleos, 123. Derivados halogenados de los hidrocarburos, 116.

BOLILLA V. — *Función alcohol. Alcoholes monovalentes: metílico y etílico*, 151, 146. Eteres, 237. Alcoholes polivalentes: glicol y glicerina, 152.

BOLILLA VI. — *Función aldehida*. Aldehida fórmica y etílica, 181, 179. Derivados halogenados: cloral, 184; cloroformo, 118. *Función cetónica*. Acetona, 188.

BOLILLA VII. — *Función ácida*. Acido acético, 217. Acidos oxálico y cítrico, 224, 229. Los ácidos tartáricos y lácticos, 227, 225. La fermentación en general, 157.

BOLILLA VIII. — *La función éster*. El éster acético, 253. Las materias grasas y sus ácidos, 254-258. Derivados de los mismos, 259. La nitroglicerina, 252.

BOLILLA IX. — *Funciones nitrogenadas*. Aminas, 266. Amidas, 269. Nitrilos, 261. Acido cianhídrico y sus derivados, 264.

BOLILLA X. — *Los hidratos de carbono*. Generalidades, 191. Glucosa, 197. Sacarosa, 200. Almidón, 205. Algodón y celulosa, 209.

BOLILLA XI. — *Las substancias albuminoideas*, 338-344. Lana y seda, 345. Urea, 270. Acido úrico, 273.

BOLILLA XII. — *Compuestos cíclicos*. Benceno, 294; naftaleno, 301; antraceno, 303. Destilación de la hulla, 284. *Función fenólica*; el fenol, 307-314.

BOLILLA XIII. — *Derivados nitrados aromáticos*. Nitrobenceno, 297. *Función amina*: anilina, 318.

BOLILLA XIV. — *Aldehidos y ácidos aromáticos*. Acido salicílico, 324. Acido tánico, 325. El alcanfor, 337.

BOLILLA XV. — *Piridina y quinolina*. *Alcaloides*, 330; 331-334. *Propiedades principales*. *Materias colorantes*, 334-337.

MV. 52657

24-5-90

S
547
A3Q

QUÍMICA. ORGÁNICA
CARBONO-COMPUESOS

SE ACABÓ DE IMPRIMIR
ESTE LIBRO EL 11 DE
AGOSTO DE MIL NOVE-
CIENTOS TREINTA Y
SIETE EN LOS TALLE-
RES GRAFICOS DE LA
IMPRESA LÓPEZ
CALLE PERÚ 666,
BUENOS AIRES.



\$ 5.— m/n.