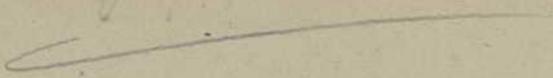




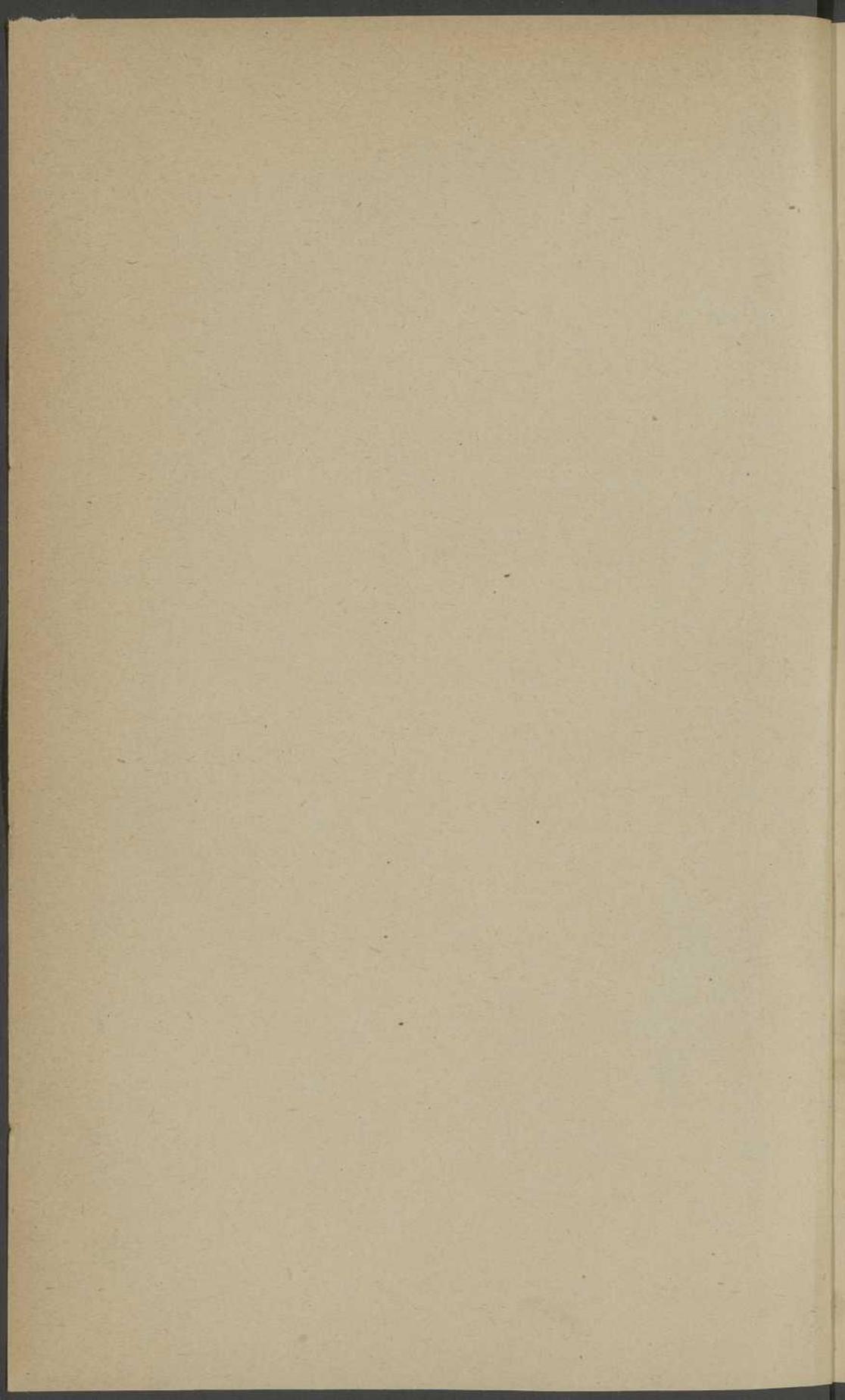
8290



D-35-390

93  
248





R-9135

DR. HÉCTOR MOLINARI

# QUÍMICA GENERAL

Y APLICADA A LA INDUSTRIA

QUÍMICA ORGÁNICA

TOMO II

COMPUESTOS CÍCLICOS

VERSIÓN POR EL

DR. JOSÉ ESTALELLA

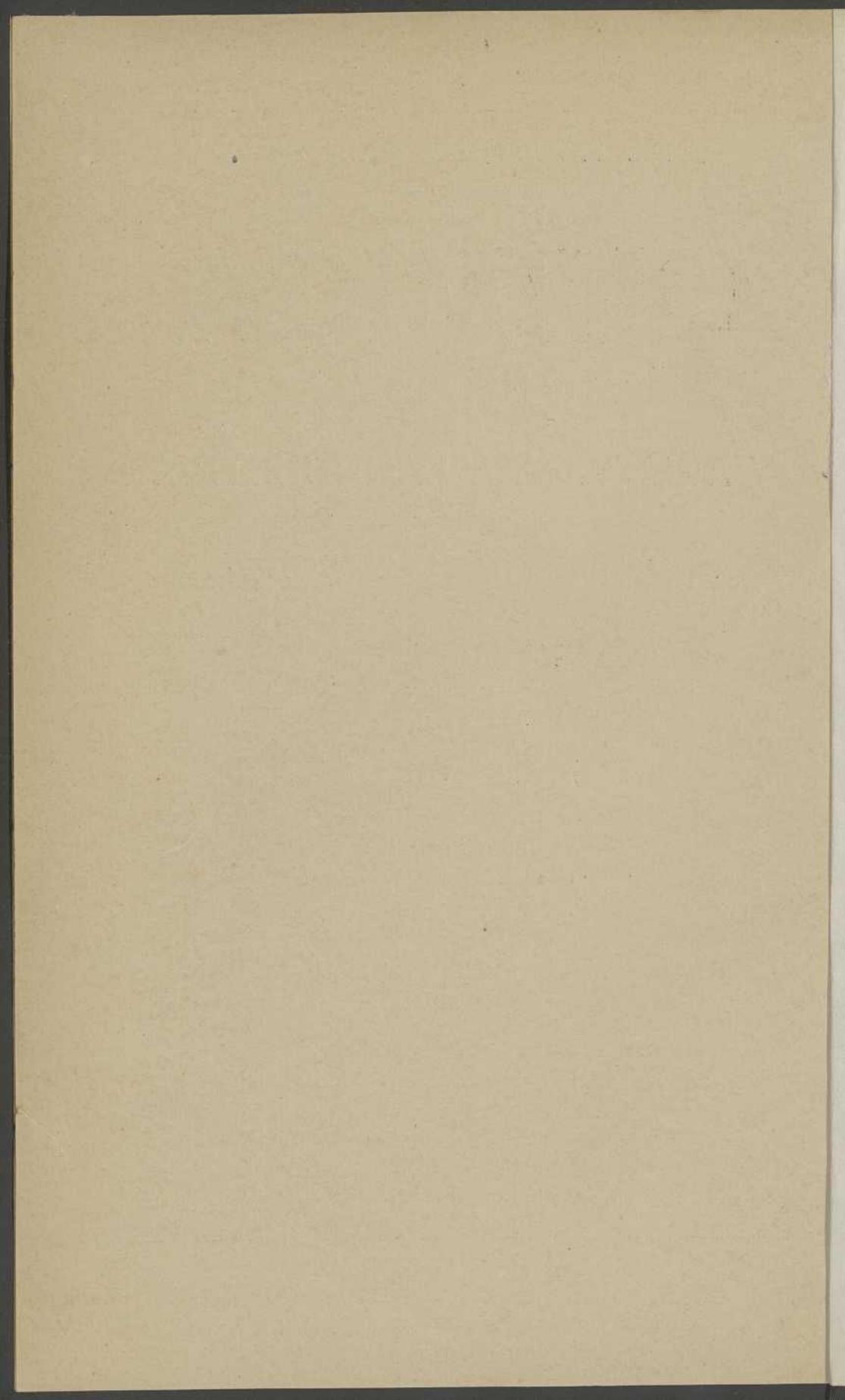
CATEDRÁTICO EN EL INSTITUTO DE TARRAGONA



2.<sup>a</sup> EDICIÓN ESPAÑOLA  
COMPLETAMENTE REFORMADA Y AMPLIADA  
CON ARREGLO A LA 3.<sup>a</sup> EDICIÓN ITALIANA



BARCELONA  
GUSTAVO GILI, EDITOR  
C. ENRIQUE GRANADOS, 45  
MCMXXIII



QUÍMICA ORGÁNICA, GENERAL Y APLICADA

---

II

COMPUESTOS CÍCLICOS

DR. HÉCTOR MOLINARI  
PROFESOR DE QUÍMICA INDUSTRIAL EN EL REAL POLITÉCNICO DE MILÁN

---

# QUÍMICA GENERAL Y APLICADA A LA INDUSTRIA

---

## QUÍMICA INORGÁNICA

Tomo I.—GENERALIDADES · METALOIDES

Tomo II.—METALES

---

## QUÍMICA ORGÁNICA

Tomo I.—GENERALIDADES · DERIVADOS DEL METANO

Tomo II.—COMPUESTOS CÍCLICOS

---

BARCELONA  
GUSTAVO GILI, EDITOR  
C. ENRIQUE GRANADOS, 45  
MCMXXIII

R-9135

DR. HÉCTOR MOLINARI

# QUÍMICA GENERAL Y APLICADA A LA INDUSTRIA

QUÍMICA ORGÁNICA

TOMO II

COMPUESTOS CÍCLICOS

VERSIÓN POR EL

DR. JOSÉ ESTALELLA

CATEDRÁTICO EN EL INSTITUTO DE TARRAGONA

2.<sup>a</sup> EDICIÓN ESPAÑOLA  
COMPLETAMENTE REFORMADA Y AMPLIADA  
CON ARREGLO A LA 3.<sup>a</sup> EDICIÓN ITALIANA



BARCELONA  
GUSTAVO GILI, EDITOR  
C. ENRIQUE GRANADOS, 45  
MCMXXIII

B.P. BURGOS
N.R.
N.T. 116227
C.B.
22995
-----
-----
-----

---

ES PROPIEDAD  
DERECHOS RESERVADOS

---

15511

---

GUINART Y PUJOLAR, impresores; Bruch, 63. — BARCELONA

## TERCERA PARTE

# COMPUESTOS CÍCLICOS

---

Existen en la serie grasa grupos de compuestos de cadena cerrada (p. ej. las lactonas, los derivados del ácido úrico, los anhídridos de los ácidos bibásicos), pero ésta se abre fácilmente por reacciones sencillas y forma compuestos ordinarios de la serie grasa, de cadena abierta.

Pero en cambio se conoce un grupo numeroso de sustancias que contienen un núcleo de cadena cerrada formado por 3, 4, 5 y ordinariamente 6 átomos de carbono unidos entre sí de un modo especial y resistentes a la acción de los más enérgicos reactivos. Estas sustancias forman el importante grupo de los compuestos aromáticos *isocíclicos*.

También se conocen sustancias cíclicas cuyo núcleo no está formado exclusivamente por átomos de carbono, sino que entran otros elementos: por ejemplo en la piridina  $C_5H_5N$  el núcleo está formado por 5 átomos de carbono y uno de nitrógeno; en el pirrol el núcleo es  $C_4N$ , en el furfuranó  $C_4H_4O$  el núcleo es  $C_4O$ , en el tiofeno  $C_4H_4S$  es  $C_4S$ , en el pirazol  $C_3H_4N_2$  es  $C_3N_2$ , etc. Estos compuestos se llaman *heterocíclicos*.

Existen por fin numerosas sustancias derivadas de núcleos más complejos, formados por la condensación de dos de los núcleos arriba citados; por ejemplo en la naftalina  $C_{10}H_8$  están condensados dos núcleos del benceno, unidos entre sí por dos átomos de carbono, comunes a ambos núcleos; en la quinolina  $C_9H_7N$  el núcleo es análogo al de la naftalina, pero la condensación se ha verificado entre un núcleo de benceno y uno de piridina.

---

### AA. COMBINACIONES ISOCÍCLICAS

Están formadas por uno o más núcleos homogéneos de carbono, y por sus propiedades y su concatenación se pueden subdividir en *compuestos polimetilénicos*, cuyo núcleo contiene átomos de carbono concatenados entre

sí por valencias simples, y que presentan una resistencia a los agentes químicos inferior a la de los *derivados del benceno*, cuyo núcleo presenta entre los átomos de carbono una concatenación muy diferente; los primeros se aproximan más por sus propiedades químicas a los compuestos de la serie grasa y forman por lo tanto un grupo intermedio entre los derivados del metano y los del benceno.

## I. Cicloparafinas y cicloolefinas o derivados polimetilénicos

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$$

**Trimetileno**  $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$ . Se obtiene por acción del sodio sobre el bromuro de trimetileno  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ ; así se elimina el bromo en forma de  $\text{NaBr}$  y se cierra la cadena. Es un gas que se liquida a la presión de 5 a 6 atmósferas, adiciona muy lentamente bromo o ácido yodhídrico formando compuestos de cadena abierta, siendo fácil distinguirlo del propileno  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ .

A  $400^\circ$  se transforma parcialmente en propileno; tiene un calor de combustión mucho mayor que el de éste.

Los derivados se obtienen del bromuro de etileno por la síntesis del éter sodiomalónico (tomo I, pág. 461).

Conócese un ácido trimetilendicarbónico

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

obtenido por *Perkin* por la acción del bromuro de etileno sobre el éter sodiomalónico.

**Tetrametileno.** No se conoce libre, pero sus derivados se obtienen por síntesis análoga a la anterior.

**Pentametileno**

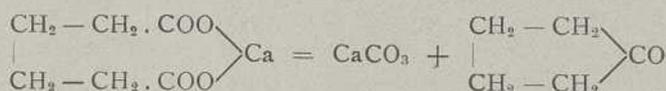
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$$

Es un líquido que hierve a  $50^\circ$ .

Los derivados se obtienen por la correspondiente síntesis del éter sodiomalónico.

Basándose en la *teoría de la tensión de las valencias de Baeyer* (tomo I, página 162 y págs. 457 y 458, figs. 200 y 201), se comprende fácilmente que el pentametileno debe ser más estable que los anteriores compuestos, porque sólo formando un anillo de 5 átomos de carbono, pueden éstos unirse sin tensión de las valencias. Y en efecto: mientras el trimetileno adiciona  $\text{Br}$  o  $\text{HI}$  rompiendo la cadena, el pentametileno no adiciona bromo y resiste a la acción de los ácidos nítrico y sulfúrico, como un hidrocarburo saturado, lo cual demuestra que las propiedades de los compuestos saturados de *cadena cerrada* no difieren mucho de las propiedades de los compuestos saturados de *cadena abierta*.

**Cetopentametileno** (o *ciclopentanona*)  $C_5H_8O$ . Se obtiene destilando en seco la sal de calcio del ácido adípico:

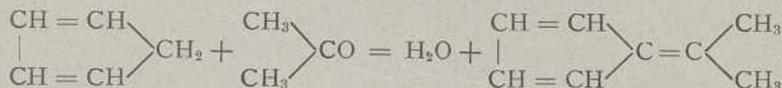


y por reducción y sucesiva acción de HI da *pentametileno*, mientras con oxidantes se transforma en ácido glutárico, lo cual demuestra su constitución. Análogamente a la ciclopentanona, se obtiene el *cetosexametileno* destilando la sal de calcio del ácido pimélico  $C_7H_{10}O_4Ca$ , y también los homólogos superiores destilando las sales de calcio de ácidos bíasicos más elevados: el *cetseptametileno* (*suberona*) se obtiene de la sal del ácido subérico  $C_8H_{12}O_4Ca$ ; pero los rendimientos disminuyen al elevarse el número de átomos de carbono.

**Ciclopentadieno**  $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{CH}_2$ . Es un líquido que hierve a  $41^\circ$  y

se halla en la primera porción destilada del bencol bruto, y también en el gas del alumbrado. La existencia de los dos dobles enlaces se deduce de que adiciona 4 átomos de halógenos.

Los dos átomos de hidrógeno del  $\text{CH}_2$  reaccionan fácilmente, p. ej. con acetona y se forman *hidrocarburos* fuertemente teñidos en rojo:



Este compuesto lleva el nombre de **dimetilfulveno**, siendo el fulveno

$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$  isómero del benceno  $C_6H_6$ .

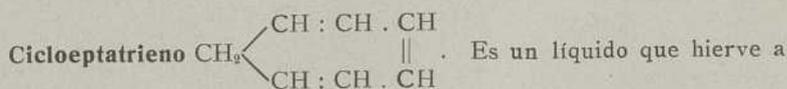
**Exametileno** (*cicloexano*, *nafteno*, *exahidrobenceno*):  $C_6H_{12}$ . Es un líquido incoloro que hierve a  $81^\circ$  y funde a  $+6^\circ$ . Obtiénese análogamente al pentametileno y también hidrogenando el benceno en presencia de níquel (según *Sabatier* y *Senderens*, pág. 50 del tomo I), o platino, o paladio. Hállase formado en el petróleo ruso y en el galiciano.

Conócense numerosos derivados menos hidrogenados y otros con grupos cetónicos, p. ej. *cicloexanona*, aceite que huele a menta, hierve a  $155^\circ$ , hállase en el aceite de madera y por oxidación se transforma completamente en ácido adípico. Algunos derivados del cicloexano se hallan en los productos de descomposición de la cocaína y de la atropina.

**Cicloeptano** (*eptametileno* o *suberano*):  $(\text{CH}_2)_7$ . Es un líquido incoloro que hierve a  $117^\circ$ , se obtiene por reducción de la suberona, y con bromo y bromuro de aluminio estrecha el anillo para formar *pentabromotolueno*.

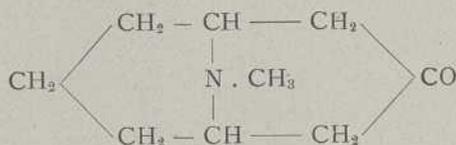
**Suberona** (*cetseptametileno*)  $(\text{CH}_2)_8\text{CO}$ . Se forma por transformación intermolecular cetónica de la sal de calcio del ácido suberónico. Es

un líquido que hierve a 179°; por oxidación da ácido pimelínico y por reducción da el suberano.



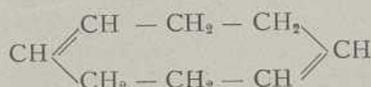
116°, huele a puerro, hállase en los productos de descomposición de la cocaína y atropina y se forma por reacciones complejas de la suberona; adiciona con energía ácido bromhídrico y tiene propiedades semejantes a las olefinas y no a los compuestos aromáticos.

**Ciclooctano**  $(\text{CH}_2)_8$ . Es un líquido que hierve a 147° y fué preparado por *Willstätter* descomponiendo un alcaloide (la *N-metilgranatonina*) obtenido por *Ciamician* y *Silber* de la corteza de granado, y al cual atribuyeron la siguiente constitución:



y así eliminando el grupo central  $\text{N} - \text{CH}_3$  por el proceso *Willstätter*, se

obtiene el ciclooctano  $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{cases} \text{CH}_2$  del ciclooctadieno que primero se forma en aquella descomposición, cuya constitución es:



que debería ser idéntico al *butadieno* polimerizado del caucho (según la constitución propuesta por *Harries*: v. caucho artificial), pero en realidad es muy diferente, porque los productos polimerizados del ciclooctadieno no tienen semejanza alguna con el caucho, cuya verdadera constitución requiere quizás ulteriores investigaciones.

El **ciclooctatetreno**  $\text{C}_8\text{H}_8$  es un líquido amarillo que se comporta como las cicloolefinas y no como un compuesto aromático, a pesar de su consti-

tución análoga a la del benceno:  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \\ || \qquad \qquad \qquad || \\ \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \end{array}$ ; con hidrógeno

en presencia de esponja de platino da ciclooctano puro. Estos compuestos no están en armonía con la teoría de la tensión de las valencias de *Baeyer*.

## II. Derivados del benceno o compuestos aromáticos

Hacia la mitad del pasado siglo habían ya observado algunos químicos que toda una serie de compuestos especialmente aromáticos, además de presentar ciertos caracteres físicos y químicos semejantes, daban al análisis una cantidad de hidrógeno muy baja, relativamente al carbono, y en comparación con los compuestos de las series saturadas o no saturadas  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$ , etc.

En general, los hidrocarburos aromáticos correspondían a la fórmula fundamental  $C_nH_{2n-6}$  y con frecuencia en las variadas transformaciones de las sustancias aromáticas se producía *benzol* o *benceno*  $C_6H_6$ , del cual se podían derivar nuevamente sustancias aromáticas. Si la fórmula de constitución del benceno fuese de cadena abierta, convendría admitir en ella dobles o triples enlaces entre carbono y carbono, enlaces que conducirían a una fácil adición de bromo y fácil oxidación, pero no sucede así, y la gran estabilidad de este grupo de sustancias, y del benceno en especial, sólo puede explicarse por la existencia de un núcleo estable de átomos de carbono unidos quizá en cadena cerrada.

Por otra parte, transcurrida la primera mitad del siglo XIX, se sabía que del benceno se podía obtener un solo producto monosustituído (nitrobenceno, bromobenceno, etc.), lo cual significaba que todos los átomos de hidrógeno del benceno se hallaban en las mismas condiciones; pero se conocían tres isómeros bisustituídos (p. ej. del binitro-, del bibromobenceno, etc.).

A la fórmula empírica  $C_6H_6$  podía corresponder una de las tres siguientes fórmulas racionales;  $\alpha$   $C_4(CH_3)_2$ ,  $\beta$   $C_3(CH_2)_3$  y  $\gamma$   $(CH)_6$ .

Según las fórmulas  $\alpha$  y  $\beta$ , se pueden derivar sólo dos isómeros bisustituídos, mientras que con la fórmula  $\gamma$ , si los 6 grupos CH en vez de formar una cadena abierta están unidos en cadena cerrada en anillo, los 6 átomos de hidrógeno vienen a hallarse en las mismas condiciones uno respecto a otro y podemos explicar tanto la formación de un solo compuesto monosustituído como la existencia de los tres isómeros bisustituídos.

*Kekulé* en 1865 fué el primero en formular la genial hipótesis de que el compuesto fundamental de las sustancias orgánicas era el benceno, cuya fórmula de constitución debía estar representada por un anillo cerrado exagonal en el cual los 6 átomos de carbono estaban unidos entre sí alternativamente por una o por dos valencias, mientras la cuarta valencia de cada átomo estaba saturada por el hidrógeno, como se ve en los dos esquemas de la figura 1, en uno de los cuales los 6 átomos de carbono están representados por 6 tetraedros (tomo I, pág. 27 y sigs.). Así, los tres átomos de carbono interesados en los tres isómeros bisustituídos pueden ser los indicados con los números 1-2 (*orto*-derivados), 1-3 (*meta*-derivados) y 1-4 (*para*-derivados); los compuestos 1-5 y 1-6 serían iguales a los 1-3 y 1-2 respectivamente. Para abreviar, las posiciones *orto*, *meta* y *para*, se representan respectivamente por las letras *o*-, *m*-, *p*-, anteponiéndolas al nombre.

Observando atentamente la fórmula de constitución de *Kekulé*, así

Claus en 1867, como Baeyer en 1868, Körner en 1869 y Ladenburg en 1870 habían hecho notar que al aceptarla, se debía admitir la existencia de dos isómeros ortobisubstituidos, porque las sustituciones en 1-2 estarían

separadas por un doble enlace entre carbono y carbono, mientras que las en 1-6 lo estarían por un enlace simple; y como nunca se han podido preparar esos dos isómeros, Claus y Körner propusieron la fórmula exagonal con las cuartas

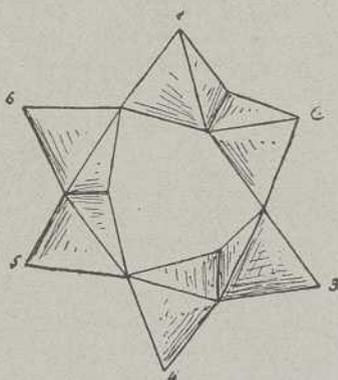
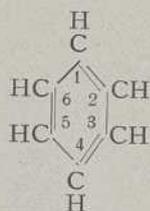


Fig. 1



valencias de los átomos de carbono diagonalmente unidas (enlace para) (fig. 2 A); Ladenburg dió la preferencia a las fórmulas prismáticas (fig. 2, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>); y Armstrong y Baeyer propusieron la fórmula céntrica, con las cuartas valencias latentes (o en estado potencial) y dirigidas hacia

el centro (fig. 2, C, o fig. 3 con los 6 tetraedros de carbono).

Kekulé en 1872, para interpretar mejor la formación de los isómeros bisubstituidos, desarrolló ulteriormente su hipótesis en el sentido de que las uniones entre los átomos de carbono debían considerarse como vibra-

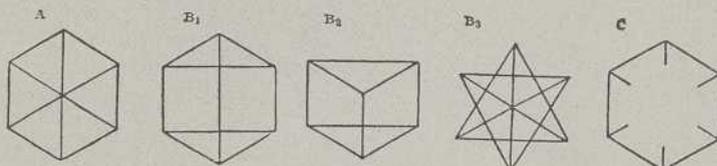


Fig. 2

ciones y entonces tanto el átomo de carbono 2 como el 6 de la fórmula de Kekulé se hallaban en condición idéntica, porque en la unidad de tiempo, tanto en uno como en el otro se tendrían tres oscilaciones o vibraciones y no tres verdaderos enlaces como en los compuestos olefinicos, y así se explicaría que el benceno no adicionase fácilmente halógenos y ozono (tomo I, pág. 162 y Ann. Soc. chim. de Milán 1907, pág. 116 y Berichte d. d. chem. Gesell., 1908, pág. 2782) ni diese la reacción al permanganato de Baeyer (tomo I, pág. 162), comportándose por lo tanto como un compuesto saturado. Pero tampoco la fórmula oscilatoria de Kekulé sirve para explicar completamente las propiedades ópticas y térmicas de los compuestos aromáticos ni el interesante descubrimiento hecho por Baeyer

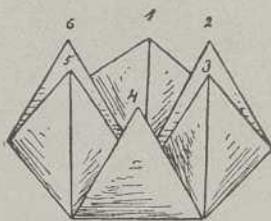


Fig. 3

en 1886 sobre los derivados hidrogenados del benceno: cuando el benceno adiciona dos o cuatro átomos de hidrógeno, para formar dihidro- o tetrahidrobenceno, el carácter de estas sustancias es completamente distinto

del de los verdaderos compuestos aromáticos, y se asemeja mucho más al de los compuestos olefínicos, debiéndose admitir que donde no ocurre la adición de hidrógeno al núcleo bencénico se han formado verdaderos dobles enlaces, capaces de adicionar halógenos y ozono, y de dar la reacción de Baeyer con permanganato. La fórmula céntrica de Baeyer estaría en armonía con estas transformaciones, porque cada una de las valencias, dirigidas hacia el centro, está mantenida en equilibrio por las restantes, explicándose así la estabilidad del benceno; si después se rompe el equilibrio interno, por emplearse dos o cuatro valencias centrales en la adición de hidrógeno o de otros grupos químicos, las valencias centrales remanentes se convierten en verdaderos dobles enlaces olefínicos.

Pero tampoco faltan compuestos aromáticos, especialmente de varios núcleos bencénicos condensados, en los cuales no se puede admitir la fórmula central de Baeyer.

Thiele en 1899 trató de armonizar todos los fenómenos químicos y físicos observados en el benceno y en sus derivados; admitiendo que cuando dos átomos de carbono están unidos por doble enlace, las dos afinidades están sólo parcialmente utilizadas, quedando para cada átomo de carbono residuos de valencias no saturados (*valencias parciales*) que provocan los procesos de adición, y las representa por líneas de puntos, p. ej.  $\text{C} = \underset{\vdots}{\text{C}}$

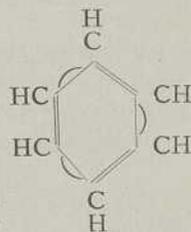
o bien  $\text{C} = \underset{\vdots}{\text{C}} - \underset{\vdots}{\text{C}} = \underset{\vdots}{\text{C}}$ , etc., pero cuando (como en esta última fórmula)

existen sistemas conjugados de dobles enlaces, la adición de halógenos, hidrógeno, etc., se verifica sólo en los dos átomos extremos, porque las valencias parciales de los dos átomos centrales forman un nuevo *enlace inactivo*:  $\text{C} = \underset{\vdots}{\text{C}} - \underset{\vdots}{\text{C}} = \underset{\vdots}{\text{C}}$ ; después de verificada la adición en los extremos,

el enlace inactivo central *se vuelve activo*, por adquirir esta constitución  $\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C}$ . En la fórmula de Kekulé para el benceno podemos admitir

tres dobles enlaces conjugados con tres enlaces inactivos, por lo que faltando valencias parciales, se comprende que la bencina no dé fácilmente productos de adición y que en cambio se regeneren las verdaderas dobles uniones activas olefínicas cuando se destruye aunque sea un solo doble enlace inactivo (v. en la nota de la pág. 162 del tomo I la teoría del doble enlace).

Una explicación plausible de la constitución de la bencina y de sus derivados puede tenerse también aplicando los conceptos de la *motoquímica* según los cuales las valencias dobles y sencillas estarían representadas por vibraciones o choques dobles o simples en la unidad de tiempo (Molinari, Gazz. Chim. ital. 1893 II 47 y Journal f. prakt. Ch. 1893, pág. 113).

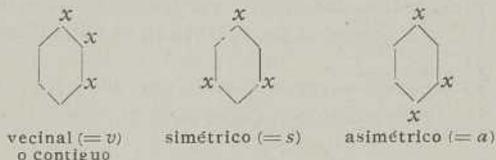


**Isómeros en los derivados del benceno.** Ya hemos visto que cuando se substituye un átomo de hidrógeno en el benceno por un halógeno o un residuo orgánico cualquiera, sea uno u otro el punto de la molécula en que ocurra la substitución, se obtiene siempre el mismo compuesto monosubs-

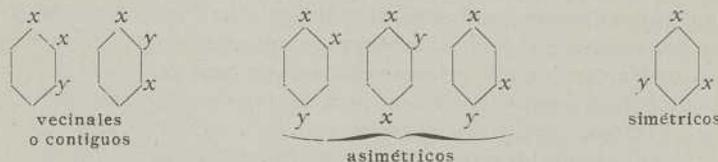
tituido, porque, como ya demostramos, en el benceno los 6 átomos de carbono y de hidrógeno se encuentran todos en las mismas condiciones: todos se equivalen. Si los grupos sustituyentes son dos, podemos tener 3 isómeros bisustituídos, tanto si los dos grupos sustituyentes son iguales entre sí como si son distintos. Si para abreviar representamos la molécula y la fórmula de constitución del benceno por un exágono, sobreentendiéndose que cada vértice represente a un átomo de carbono y uno de hidrógeno, cuando éste sea sustituido por otro grupo representaremos por letras ( $x$ ,  $y$  o  $z$ , etc.) estos grupos sustituyentes y los adosaremos a los vértices del exágono, indicando así que están unidos al átomo de carbono. En los compuestos bisustituídos, si admitimos que un grupo sustituyente ocupa el lugar 1 (véase la numeración en el esquema de Kekulé, fig. 1), el otro átomo o grupo puede ocupar el lugar 2 ó 6, es decir, estar en posición *orto*, o el 3 ó 5 (*meta*), o el 4 (*para*).



En los derivados trisustituídos, tenemos 3 isómeros cuando los tres átomos o grupos sustituyentes son iguales entre sí (posición 1-2-3, llamada *vecinal* o *contigua* y equivalente a la 1-6-5; posición 1-3-5 o *simétrica*, equivalente a la 2-4-6, y posición 1-3-4 *asimétrica*, equivalente a la 1-5-4):



y si uno de los sustituyentes es diferente se tienen 6 isómeros:

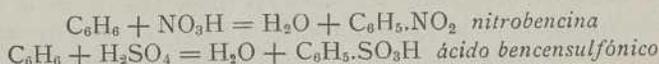


Cuando se tienen cuatro sustituyentes iguales, el número de los isómeros es el mismo de los compuestos bisustituídos, es decir, 3, lo cual es evidente si se observa que los dos átomos de hidrógeno que quedan unidos al núcleo pueden asumir las posiciones *orto*, *meta* y *para*.

El número de isómeros puede aumentar aún en los casos en que uno o más grupos sustituyentes formen cadenas laterales isómeras, p. ej. de hidrocarburos saturados o no saturados, de alcoholes, de ácidos, etc., y entonces, en estos compuestos, las ulteriores sustituciones de hidrógeno pueden ocurrir en el núcleo bencénico o bien en las cadenas laterales, dando así origen a otros isómeros.

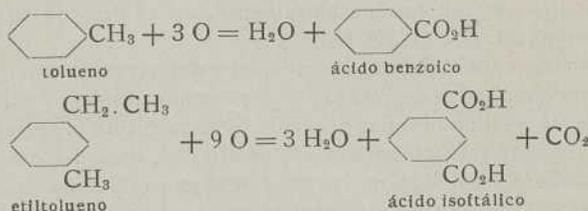
Guillermo Körner (1869-1874) fué el primero en demostrar experimentalmente y de un modo brillante la posibilidad de determinar con seguridad hasta el *lugar químico* de los diversos grupos substituyentes en el grupo bencénico, y más adelante daremos algunos ejemplos de esas demostraciones.

**Caracteres generales de los derivados del benceno.** Mientras los hidrocarburos saturados de la serie grasa resisten bastante bien a los oxidantes y a los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados, los de la serie aromática con ácido nítrico forman fácilmente nitroderivados y con ácido sulfúrico concentrado derivados sulfónicos de carácter ácido:



en el cual el azufre está directamente unido a un átomo de carbono del núcleo bencénico, y esto queda confirmado por el hecho de que el tiofenol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SH}$ , que tiene el azufre directamente unido al carbono, con oxidantes forma también ácido bencensulfónico.

Oxidando los hidrocarburos aromáticos de cadenas laterales, éstas son completamente oxidadas y en su lugar queda un grupo carboxílico  $\text{CO}_2\text{H}$  por cada cadena lateral, mientras el núcleo bencénico queda inalterado; así toman origen los diversos ácidos aromáticos:



Los derivados de substitución halogenados, que se obtienen fácilmente por acción directa de los halógenos, tienen menor potencia de reacción que los compuestos halogenados de la serie grasa y son más resistentes a las substituciones.

Los derivados oxhidrúlicos (p. ej.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , fenol) tienen un carácter ácido más marcado que los alcoholes de la serie alifática, porque, por ejemplo, el grupo *fenilo*  $\text{C}_6\text{H}_5-$  es más negativo que el etilo  $\text{C}_2\text{H}_5-$ ; y respecto a los oxidantes, resisten tan bien como los alcoholes terciarios, con los cuales tienen analogía de constitución  $\text{>C} \cdot \text{OH}$ .

Los aminoderivados que se obtienen reduciendo los nitroderivados ( $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2 + 6 \text{H} = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$  anilina) con formación intermedia de azocompuestos, dan fácilmente por la acción del ácido nitroso, diazocompuestos, mientras que éstos se forman difícil y raramente en los compuestos de la serie grasa.

En sus ulteriores estudios, G. Körner y Contardi (1908) demostraron que la formación preferente de uno de los isómeros entre los productos de substitución del benceno, depende a veces de pequeñas diferencias en las condiciones físicas en que se cumplen las reacciones; así, en los procesos

de nitración de las anilinas o de los derivados halogenados, basta una pequeñísima diferencia en la concentración (aun afectando sólo a la segunda cifra decimal del peso específico), para obtener rendimientos distintos y aun productos enteramente diferentes.

**Formación del benceno y de sus derivados.** Haciendo pasar vapores de compuestos de la serie grasa por tubos candentes, entre los diversos productos, se forman también compuestos aromáticos. El acetileno a la temperatura del rojo forma benceno (pero también es posible la reacción inversa):  $3 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_6$ .

Otro manantial de productos aromáticos puede tenerse en la destilación y encandecimiento del alquitrán de lignito y de los residuos del petróleo (v. proceso Cracking, etc., tomo I, pág. 130); dejando caer el alquitrán en retortas muy calientes y haciendo el vacío se obtienen varios aceites para usos industriales y gas utilizable.

Destilando el alileno  $\text{C}_3\text{H}_4$  con ácido sulfúrico diluido, se forma mesitileno  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$  (lugares 1-3-5), mientras el crotonileno  $\text{C}_4\text{H}_6$  forma exametilbenceno  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ .

Diversas cetonas de la serie grasa con ácido sulfúrico concentrado se condensan en hidrocarburos aromáticos; así, la acetona forma trimetilbenceno (1, 3, 5):  $3 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 3 \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ .

El aldehído acetacético  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  procedente de su derivado sódico, se transforma súbitamente, en el acto de su liberación, en triacetilbencol:  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$ .

También del éter bromacetacético y del éter succínico, por la acción del sodio metálico, o calentando el éter sodiomalónico, y por otras variadas síntesis, se pueden obtener diversos compuestos de la serie aromática.

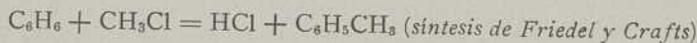
En el alquitrán obtenido en la destilación seca del carbón de piedra, de la madera y del lignito, se pueden separar muchos compuestos de la serie aromática (5 a 10 % de naftalina, 1 a 1,5 % de benceno y tolueno; quinolina, antraceno, etc.).

En el reino vegetal, hallamos naturalmente formados el ácido benzoico, el ácido salicílico, el aceite de almendras amargas, etc., etc.

## A. Hidrocarburos aromáticos

Los de cadena lateral saturada son líquidos incoloros, refringentes, de olor característico, insolubles en agua, muy solubles en éter y en alcohol absoluto; son más ligeros que el agua (0,830-0,806).

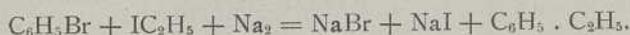
**MÉTODOS GENERALES DE PREPARACIÓN.** 1. Los cloruros alquílicos con hidrocarburos aromáticos en presencia de cloruro de aluminio dan hidrocarburos mono- y polisustituídos que se separan por destilación fraccionada:



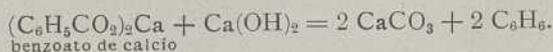
formándose compuestos de aluminio intermedios; y como el cloruro de aluminio, actúan también el cloruro de hierro, el de zinc y las torneaduras de

zinc. Pero el cloruro de aluminio puede también descomponer los hidrocarburos elevados en hidrocarburos más sencillos.

2. Los hidrocarburos aromáticos monobromosustituídos, con bromuro o yoduro alcohólicos en presencia de sodio, forman un hidrocarburo aromático más elevado (*síntesis de Fittig*: analogía con la síntesis de *Wurtz* para la serie grasa):



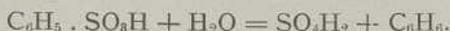
3. Destilando las sales de calcio con cal sodada (analogía con la síntesis de los hidrocarburos alifáticos):



HIDROCARBUROS AROMÁTICOS MÁS NOTABLES DE NÚCLEO BENCÉNICO SENCILLO

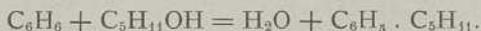
Fórmula bruta	NOMBRE	Fórmula racional	Posición de los grupos sustituyentes	Punto de fusión	Punto de ebullición	Peso específico
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno o benzol . . . . .			+ 5°,4	+ 80°,4	0,874 <sup>20°</sup> / <sub>4°</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Tolueno o toluol o metilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · CH <sub>3</sub>		liq.	110°	0,869 (16°)
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	o-Xileno = o-dimetilbenceno. . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1-2	- 28°	142	0,893 (0°)
	m- > = m- > . . . . .	>	1-3	- 53°	139	0,881 (0°)
	p- > = p- > . . . . .	>	1-4	+ 13°	138	0,880 (0°)
	Etilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	liq.	136	0,883 (0°)
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Hemeltieno = trimetilbenceno (v). . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> · (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1-2-3	>	175	—
	Seudocumeno > (α). . . . .	>	1-2-4	>	169,5	0,895 (0°)
	Mesitileno > (s). . . . .	>	1-3-5	>	165	0,865 (14°)
	n-Propilbenceno. . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	—	>	159	0,867 (14°)
	Isopropilbenceno = cumeno . . . . .	>	—	>	153	0,866 (16°)
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Prehniteno = tetrametilbenceno (v) . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	1-2-3-4	- 4°	204	—
	Isodureno > (α) . . . . .	>	1-2-3-5	liq.	195	—
	Dureno > (s) . . . . .	>	1-2-4-5	+ 80°	192	—
	Metacimeno = metilisopropilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	1-3	liq.	175	0,862 (20°)
	Cimeno = metilisopropilbenceno . . . . .	>	1-4	>	175	0,856 (20°)
	n-Butilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> · C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	>	180	0,864 (15°)
	sec-Butilbenceno . . . . .	>	—	>	175	0,867 (15°)
	Isobutilbenceno. . . . .	>	—	>	171	0,871 (15°)
	terc-Butilbenceno. . . . .	>	—	>	167	0,871 (15°)
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	Pentametilbenceno (v) . . . . .	C <sub>6</sub> H(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	1-2-3-4-5	+ 51°,5	231	0,847 (104°)
	n-Amilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> )	—	liq.	202	0,860 (22°)
	Isoamilbenceno. . . . .	>	—	>	194	0,885 (18°)
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	Exametilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	1-2-3-4-5-6	+ 166°	265	—
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub>	n-Eptilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> )	—	liq.	109 (10 mm)	—
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	n-Octilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )	—	- 7°	263	0,852 (14°)
C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	Pentaetilbenceno (v). . . . .	C <sub>6</sub> H(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub>	1-2-3-4-5	liq.	277	0,896 (20°)
C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	Exaetilbenceno (v) . . . . .	C <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	1-2-3-4-5-6	+ 129°	298	0,830 (130°)
C <sub>22</sub> H <sub>38</sub>	Cetilbenceno. . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )	—	+ 27°	230 (15 mm)	0,857 (27°)
C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>	Octodecetilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> )	—	+ 36°	249 (15 mm)	—
C <sub>25</sub> H <sub>44</sub>	Exapropilbenceno. . . . .	C <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>6</sub>	1-2-3-4-5-6	+ 118°	—	—
C <sub>25</sub> H <sub>44</sub>	Trimetilcetilbenceno . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · C <sub>18</sub> H <sub>39</sub>	1-3-5-2	+ 40°	258 (15 mm)	0,845 (40°)

4. Los derivados sulfónicos aromáticos regeneran los hidrocarburos, calentándolos con ácido sulfúrico o clorhídrico y mejor en presencia de vapor de agua:



En esta reacción se funda el procedimiento de separación de los hidrocarburos aromáticos de los de la serie alifática, porque los primeros con  $H_2SO_4$  concentrado dan ácidos sulfónicos solubles en agua, mientras los segundos (parafinas) son insolubles.

5. Disolviendo un hidrocarburo aromático en un alcohol en presencia de cloruro de zinc a unos  $300^\circ$  se separa agua y se forma un hidrocarburo superior:



### Alquitrán de hulla

Los hidrocarburos más económicos y más abundantes, usados como primeras materias para preparar numerosos e importantes compuestos de la serie aromática (desde los perfumes artificiales a los más variados colores de anilina, etc.), se obtienen de la destilación del alquitrán. Este producto, que en otros tiempos había constituido un desagradable y engorroso *caput mortuum* de la industria del gas del alumbrado (tomo I, págs. 54 y siguientes), es en la actualidad tan rebuscado por las grandes fábricas de productos químicos, que en algunos momentos se llega a una verdadera carestía y se debe pensar en utilizar mejor el alquitrán producido en las fábricas de cok metalúrgico, que antes se dejaba perder (1).

---

(1) La primera tentativa de utilización del alquitrán remonta a 1834, en una fábrica de Manchester, donde con una destilación practicada fuera del contacto del aire con retortas rudimentarias se recogían los productos líquidos y se aprovechaba la pez restante en la fabricación de barnices negros. Más tarde *Bethell* patentaba un procedimiento para obtener del alquitrán aceite de creosota, que debía servir para impregnar y preservar la madera.

Después se comenzó a utilizar también los productos más volátiles de la destilación del alquitrán, ora para el alumbrado, ora para preparar líquidos quitamanchas. Se obtuvo más tarde la nitrobencina o falsa esencia de almendras amargas.

Mas una industria especial destinada a la regular e importante utilización del alquitrán no pudo desarrollarse hasta después del maravilloso descubrimiento de *Perkin* (1856) que preparó sintéticamente la primera materia colorante artificial del alquitrán, dando así origen a una de las más importantes y geniales industrias creadas en el siglo XIX.

Surgieron entonces sucesivamente numerosas industrias para la utilización más completa y más racional del alquitrán aprovechando lo mejor posible los diversos y variados productos de la destilación fraccionada. Entonces comenzó un continuo sucederse nuevos perfeccionamientos, del lado mecánico en los aparatos y del lado químico en los procesos utilizados. De los notables perfeccionamientos aportados a los hornos de cok para recuperar racionalmente el calor, ya hemos tratado en el tomo I de la *Quím. inorg.*, pág. 642.

Los carbones de Westfalia dan por término medio 2,5 % de alquitrán, los del Saar hasta 4 % y los de Silesia hasta más de 4 %.

El alquitrán, una vez separado de las aguas amoniacaes del gas del alumbrado (hasta por centrifugación como se hace con la leche) tiene el aspecto de un líquido denso, casi viscoso, negruzco (por contener en suspensión 10 a 30 % de partículas de carbón), de peso específico 1,1 a 1,3 con un coeficiente de dilatación de 0,00057 por grado. Contiene variados productos ácidos, alcalinos e indiferentes y los primeros se pueden extraer batiéndolo con soluciones acuosas de álcalis, los segundos con soluciones de ácidos y los indiferentes, especialmente formados por hidrocarburos aromáticos, constituyen el residuo. La composición del alquitrán varía no obstante con la naturaleza del carbón destilado, con el sistema de hornos y con la temperatura a que se verifica la destilación (1).

A. Pictet y Bouvier (1913) destilando la hulla en el vacío (12-15 mm de presión a 250-450°), obtuvieron un alquitrán líquido con reflejos y olor de petróleo, exento de fenoles, y especialmente formado por tetrametilciclohexano 1.2.4.5 y por pentametilciclohexano (v. también *Química inorgánica*, tomo I, pág. 627).

Parece ser que en el alquitrán están contenidas a lo menos 300 substancias diversas, de las cuales 150 se han confirmado directa o indirectamente, 90 han sido aisladas y estudiadas con seguridad, pero 4 tienen grandes aplicaciones industriales, en estado de pureza: benceno, tolueno, fenol, naftalina, etc.

*Usos del alquitrán.* Sólo en pequeña parte se emplea el alquitrán para barnices, para aglomerados de carbón (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 653),

(1) He aquí la composición del alquitrán procedente de diversos tipos de hornos y retortas:

	Retortas horizontales para gas	Cámaras para cok	Retortas inclinadas para gas	Cámaras inclinadas Koppers para gas	Retortas verticales para gas	Cámaras horizontales Klöbne para gas
Kg de alquitrán producido por 100 Kg carbón. . . . .	3-3,5	—	3,5-4	—	4,5-5,5	—
Peso específico. . . . .	1,220	1,16-1,19	—	—	1,113-1,140	1,135
Carbono libre . . . . .	17-25	8	—	3,5	4-6	3,3
Productos ácidos. . . . .	3-5	—	—	—	5,5-5,9	6,1
Aceites ligeros hasta 170°. . . . .	3-5	2-6	9	29	6-14	—
» medios » 240°. . . . .	8-18	4-10	>10	25	8-21	—
» pesados » 280°. . . . .	9-10	8-12	19	20	9-26	—
» antracénicos » 300°. . . . .	—	14-24	—	—	—	—
Pez . . . . .	60-62	45-55	58	20	50-55	54
Poder calorífico, calorías. . . . .	8200	—	—	—	8750	—
Naftalina. . . . .	3,5-5,5	—	—	—	0,7	7,6

El alquitrán de gas del alumbrado contiene hasta 35 % de substancias insolubles en bencina (carbono libre y substancias asfálticas ricas en carbono); el alquitrán de las fábricas de cok contiene sólo 6-12 % de tales substancias insolubles. El alquitrán obtenido destilando carbón a temperatura relativamente baja da sólo 4-6 % de peso (en vez de 40-50 %) y está formado en preponderancia por hidrocarburos de la serie alifática de elevado peso molecular, que separados por destilación forman aceites análogos a los residuos de petróleo.

para cartones alquitranados, para el *negro de humo* (1), para regar las calles a fin de hacerlas menos polvorientas, etc., pero para tales fines presta aún mejores servicios el residuo de la destilación del alquitrán, rico en aceites de antraceno y con 60-65 % de pez (y menos de 2 1/2 % de agua) y usado en caliente.

(1) **Negro de humo.** Se prepara por la combustión incompleta de alquitrán, o colofonia, o aceites vegetales, o pez, o aceites pesados de alquitrán, etc. La substancia líquida o fundida pasa mediante tubos del recipiente *a* a las anchas pallas *A* (fig. 4), se calienta haciendo llegar luego a la superficie del líquido una pequeña cantidad de aire bien regulada para quemar incompletamente los vapores con objeto de separar la mayor parte del carbón libre y finamente dividido que es arrastrado por la corriente a la primera cámara abovedada *B*, donde se deposita en parte, y luego a la segunda cámara abovedada *e* y finalmente a la *D*, que precede a la chimenea *O*, en la cual se depositan las últimas porciones de negro de humo, retenidas por una tela situada en la boca de la chimenea. Se trabaja 5 días seguidos, se deja enfriar durante un día (domingo),

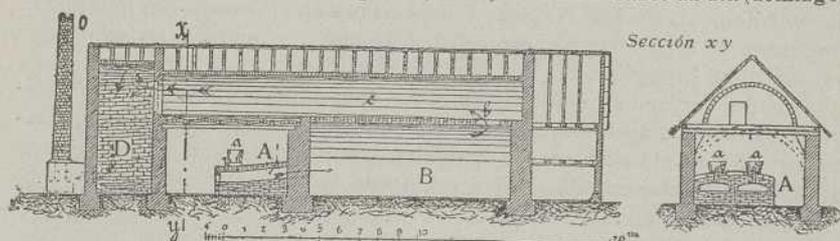


Fig. 4

y después se descarga y el día siguiente se recomienza la operación. Obiténesse un negro humo muy fino quemando en una especie de lámparas de mecheros anchos y delgados, aceite de parafina y cortando la llama con un cilindro de plancha metálica por cuyo interior circula agua; el cilindro enfria la llama y el negro de humo que sobre él se deposita se separa de vez en cuando con un rascador automático. Enfriando más o menos, se obtiene mayor o menor peso específico. De 100 Kg de alquitrán se obtienen 25 Kg de negro de humo y de 100 Kg de detritos de resina, 20 Kg. Contiene además del carbono libre, impurezas alquitranosas y productos aceitosos de destilación. Se ha propuesto preparar negro de humo haciendo estallar el acetileno con una cantidad determinada de aire en recipientes cerrados, pero parece que no ha alcanzado esta operación un éxito práctico; en cambio parece más aceptable el procedimiento de Frank, que quema acetileno con una cantidad determinada de óxido o bióxido de carbono:



El negro de humo sueco costaba antes de la guerra de 20 a 25 ptas. el quintal, el de maderas resinosas de 50 a 65 ptas. y el de lámpara de 200 a 500 pesetas. Usase para preparar barnices negros, tinta de imprenta, *betún para calzado*, etc. Para preparar este lustre se amasa el negro de humo con ciertas materias: cera, melaza, trementina y a veces hasta ácido sulfúrico, o un poco de extracto tánico de castaño, para conservar la piel y el cuero. España importó en 1913, 703580 Kg de tinta de imprenta y cremas y betunes para calzado, por 949834 pesetas, en 1918 importó 206034 Kg, en 1919, 412567 Kg, y en 1920, 803122 Kg, por 1084215 ptas. Italia importa y exporta las siguientes cantidades (en quintales) de:

	1908	1910		1912	1914	1917	1919	1920
negro de humo	imp. Q. 1684	2400	por l. 115440	3168	2831	2001	1878	4830
	exp. » 56	97	» » 4650	200	44	95	43	316
betún para calzado	imp. » 4140	6900	» » 274500	10430	5800	19	116	247
	exp. » 1420	2518	» » 100700	1	25	324	659	1797

Para impedir la formación del polvo en las calles se usa también el residuo seco resultante de la evaporación y neutralización de las *aguas sulfúricas* de desecho de las fábricas de papel, extendiéndolo en las calles después de haberlas barrido bien para quitar el polvo ya existente.

Una pequeña cantidad de alquitrán se emplea también para preparar el revestimiento básico de los convertidores Bessemer en las fábricas de acero.

**Otras clases de alquitrán.** 1.º El *alquitrán de lignito* contiene en preponderancia hidrocarburos de la serie de la parafina (saturados y no saturados), fenol, cresol y diversas bases (0,25 %) y algunos compuestos sulfurados, un poco de benzol y homólogos, naftalina, algunos bencenos, parafina, etc.

El *alquitrán de lignito* es denso, amarillo pardusco, hasta negro, presenta una fluorescencia verdosa, tiene un peso específico de 0,82 a 0,95 y funde entre 25 y 35°. Los productos de la destilación son muy distintos de los de la hulla. Al aire absorbe oxígeno y la luz favorece el espesamiento y la resinificación de diversos componentes con formación de ácidos, incluso de ácido sulfúrico (hasta 1 %) por la abundante presencia de compuestos sulfurados (0,5-1,5 % de azufre).

Usase casi exclusivamente para obtener, por destilación, aceites minerales y parafina (especialmente si proviene de lignitos píceos).

Sometido a destilación (a menudo se practica al vacío) se pueden obtener las siguientes fracciones: de alquitrán de lignitos píceos, aceite ligero o *bencina de lignito* incolora con fluorescencia azul 2-3 % (peso específico 0,78-0,81), *aceite solar* 2-3 %, *aceite claro de parafina* 10-12 %, *aceite para gas* 30-35 %, *aceite pesado de parafina* 10-15 %, *parafina dura* 8-12 %, *parafina blanda* 3-6 %, productos secundarios 4-6 %, agua, gas y pérdida 20-25 %. Con sosa cáustica se extrae el aceite de creosota (1).

Los *aceites pesados* que se obtenían de la destilación del *alquitrán de lignito* antes de 1870 se usaban para producir *gas de aceite* que aun hoy día

---

(1) La *bencina de lignito* o *potógeno* (nombre mal definido, dado todavía a diversos aceites ligeros de esquistos, etc.) hierve entre 100 y 200° y sirve como aceite mineral, como disolvente de las grasas y como aceite para el alumbrado. El *aceite solar* tiene un peso específico de 0,82-0,83, destila entre 160 y 260°, está formado por hidrocarburos saturados con 10-15 % no saturados (solubles en ácido sulfúrico conc.) además de 2 % de naftalina; en igualdad de consumo tiene un poder lumínico superior al petróleo y se usa en lámparas especiales; tiene un poder calorífico de unas 9950 calorías; sirve también para motores y para negro de humo.—El *aceite claro de parafina* tiene una densidad de 0,84-0,88, destila entre 190 y 290° y tiene un poder calorífico de unas 9800 calorías; su color es amarillo y hasta rojo y se usa también para limpiar las partes bruñidas engrasadas de las máquinas y para fabricar *gas de aceite*; no contiene parafina y sólo vestigios de creosota, y en cambio contiene 25 a 40 % de sustancias solubles en ácido sulfúrico conc. (hidrocarburos no saturados).—El *aceite pesado de parafina* tiene un peso específico de 0,90-0,92, color oscuro con fluorescencia verde, entre 220 y 300° destila aprox. 20 % y tiene un poder calorífico de unas 9750 calorías, contiene 1-3 % de creosota y aprox. 1 % de azufre (de *tiofeno*, *tioxeno*, *tiotoles*, *ácido tumenolsulfónico*, etc.). La parte más densa se usa como *unto para carros*.

se emplea para el alumbrado en los vagones de los trenes, porque tiene suficiente potencia lumínica; desde 1900 estos aceites se emplearon para carburar y volver luminoso el gas de agua y más tarde se usaron también para los motores Diesel. Hoy la demanda de estos aceites en los mercados es superior a la producción.

2.º El *alquitrán de madera* o *alquitrán vegetal* (tomo I, pág. 194, 407) tiene menor valor que el de hulla, salvo casos especiales por sus componentes fenólicos, y para usos medicinales. Posee el aspecto externo del alquitrán de hulla, pero se distingue de él por el olor característico y por la reacción ácida, mientras que el de hulla tiene reacción alcalina. El peso específico es 1,06 a 15º y en pequeña parte se disuelve en el agua.

*Italia* en 1913 importó 15809 quintales de alquitrán vegetal y exportó 1928 quintales.

El alquitrán de madera bruto retiene sensibles cantidades de agua, de ácido acético y de alcohol metílico (en conjunto hasta 20 %) y hasta 110º llega a destilar 5 % de aceites ligeros (p. esp. 0,96), luego hasta 250º destilan los aceites pesados o *aceites de creosota* (aprox. 12 % de peso específico 1,04). Como residuo de la destilación (60-65 %) queda pez más o menos dura.

Los componentes más importantes del alquitrán de madera son los solubles en álcalis, formados por éteres metílicos de fenoles polivalentes (pirocatequina, pirogalol y homólogos constitutivos del *aceite de creosota* del alquitrán) que sirven para la fabricación del guayacol. El *alquitrán de madera* se destila en el vacío. Los gases que no se condensan en la destilación del alquitrán se utilizan también para motores o para calefacción, porque poseen un poder calorífico de 6000-9000 calorías por m<sup>3</sup> y bastan 400 litros por caballo de vapor.

3.º *Alquitrán de turba*. Destilando 100 Kg de turba seca se obtiene aprox. 50 % de líquido acuoso (formado por 95 % de agua, 1,5 % de ácido acético, 2 % aprox. de amoníaco), 33 % de cok, 8-10 % de gas (aprox. 20-25 m<sup>3</sup>, constituido por 28-38 % de H, 20-25 % CO, 6-10 % CO<sub>2</sub>, 32-38 % CH<sub>4</sub>, hidrocarburos pesados 8-12 %, 8 % alquitrán).

Un alquitrán obtenido por gasificación de la turba (v. *Química inorgánica*, tomo I, pág. 509) dió por destilación, según *E. y F. Börnstein* (1914): 48,5 % de agua, 1,8 % de aceites que hierven entre 150 y 170º, 4,7 % de aceites entre 170-230º, 10,7 % de aceites entre 230-270º, 24,7 % de aceites entre 270-330º, y 9,4 % de cok.

El alquitrán de turba deshidratado da aprox. 18 % de fenoles, 34 % de aceites neutros, 47 % de pez (rica en parafina) y 1 % de alcaloides. Los fenoles de este alquitrán contienen: fenol, orto, para y metacresoles, xilenos 1, 2, 3 y 1, 2, 4, pirocatequina, pirogalol y cresol.

### Destilación del alquitrán

La mayor parte del alquitrán se somete a destilación para obtener los siguientes productos: 1.º *substancias indiferentes*, entre las cuales predominan los hidrocarburos bencénicos (benceno, tolueno, xileno, tri- y tetrametilbenceno y más aún naftalina, antraceno, etc.) y en cambio escasean

los de la serie del metano (éstos abundan en la destilación del alquitrán de lignito; tomo I, págs. 142 y 148); hállanse también en pequeñas cantidades, sustancias indiferentes nitrogenadas, como el acetonitrilo, el benzoni-trilo, el carbazol y derivados del pirrol; como sustancias sulfuradas, existen pequeñas cantidades de sulfuro de carbono y de tiofeno, y como sustancias oxigenadas, la cumarona, etc.; 2.º, *substancias de carácter ácido*, entre las cuales abunda el fenol (ácido fénico), el cresol, el xilenol y los naftoles; 3.º, *substancias básicas*, que son las menos abundantes y comprenden algunos compuestos piridínicos y quinolínicos y muy poca anilina.

Es indispensable, antes de proceder a la destilación del alquitrán, separarlo completamente del agua que retiene tenazmente. Si contiene más de 1 % de agua, el alquitrán no permite al agua desprenderse gradualmente hacia los 100°, por lo cual la temperatura asciende a más de 100°, el agua se recalienta y la ebullición ocurre con fuertes sacudidas, y luego, súbitamente, hacia 105°, el vapor de agua se desprende tumultuosamente produciendo una fuerte espuma persistente que se desborda en los serpentines refrigerantes, penetra en los recipientes colectores, arrastra alquitrán caliente, que puede rebosar, esparciéndose por el pavimento, y llegando a veces con los vapores hasta el hogar del caldeo, provocando así incendios gravísimos y difíciles de extinguir. Por simple reposo prolongado, buena parte del agua amoniacal emulsionada en el alquitrán (hasta 18 %) se separa en la superficie, si la masa está tibia, o se deja reposar largo tiempo y entonces se puede fácilmente decantar, pero aprox. 4 % es retenido establemente en estado vesicular (1).

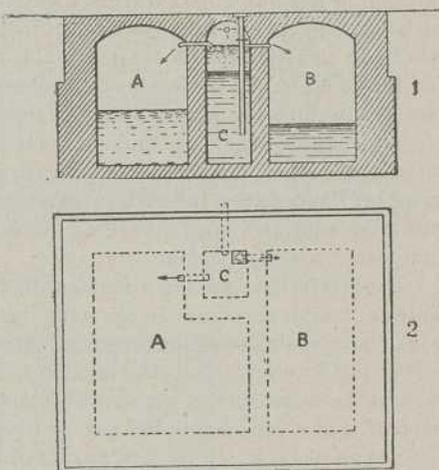


Fig. 5

(1) La determinación del *agua del alquitrán* no es fácil, porque calentándolo en un matracito fácilmente da espuma y rebosa. H. Beck y Rispler (1909 y 1904) hacen caer gota a gota 200 gr de alquitrán de un embudo de llave fijado sobre un matraz de unos 2 litros que contiene unos 500 gr de aceite pesado de alquitrán previamente privado de agua; cada gota de alquitrán que cae se evapora instantáneamente y el agua que destila se condensa en el refrigerante unido al matraz y se recoge en una probeta graduada junto con un poco de aceite de alquitrán que destila; por último se eleva la temperatura hasta 300°. En la probeta mantenida tibia la capa de agua se separa bien del aceite y puede leerse bien su volumen. Si destila también mucha naftalina, la lectura sobre la probeta es difícil y entonces todo el destilado se vierte en un pequeño filtro de papel mojado con benzol, con lo que filtra solamente el aceite de alquitrán, luego se agujerea el filtro y se deja gotear en una probeta graduada toda el agua que había quedado en el filtro. E. Ott calienta en cambio directamente 400 gr de alquitrán en una retorta de cobre, pero iniciando y continuando el caldeo por la parte superior, con un tubo anular de gas, con los orificios dirigidos hacia abajo.

En las fábricas de gas del alumbrado el alquitrán húmedo se envía de modo continuo a la pequeña cisterna *C* (fig. 5) donde el alquitrán ocupa el fondo y el agua amoniacal que flota encima de él rebosa en una gran cuba lateral *A*, mientras el alquitrán mediante un tubo sifón que penetra en el fondo de la primera cuba se va descargando en la *B*, de donde se extrae con bombas.

El agua amoniacal más tenazmente retenida es tanto mayor cuanto menor es la cantidad de *aceite de pez* que el alquitrán contiene (*Abder-Halden*, 1913). Este *aceite de pez* es el que se extrae tratando con sulfuro de carbono la pez que queda tratando el alquitrán con éter de petróleo; las partículas de carbón libre en el alquitrán están mantenidas disueltas en estado de emulsión por el aceite de alquitrán; si este último está en cantidad insuficiente, las partículas de carbono libres retienen por adherencia capilar notables cantidades de agua amoniacal vesicular.

Si se agita alquitrán muy húmedo con agua, buena parte del agua amoniacal pasa al agua, que se decanta y queda un alquitrán menos rico en agua. Basta hacer correr una capa de agua sobre el alquitrán que se mueve en sentido opuesto (sistema *Dessan*, o *Brunet y Gillet*) para obtener una deshidratación parcial.

Especialmente en los sistemas de destilación continua (v. más adelante) el *lavado del alquitrán con agua* tiene la ventaja de eliminar todas las sales amoniacales solubles (cloruro, carbonato, sulfuro, etc.) que de otra suerte producen fáciles obstrucciones de los serpentines refrigerantes durante la destilación, y como el cloruro amónico hacia los 300° está disociado, el ácido clorhídrico que se libera corroe las calderas y los tubos.

Según el D. R. P. 161528, para evitar la formación de espuma y que rebese el alquitrán acuoso durante la destilación, se calienta la caldera primero en la parte superior y luego cada vez más bajo, hasta el fondo.—*Oppenheimer y Kant* eliminan el agua del alquitrán mediante yeso y cemento (pat. ingl. 12696 de 1903).

Sepárase también gran parte del agua amoniacal centrifugando de un modo continuo el alquitrán precalentado a 50-70°, en centrifugas de tambor giratorio no agujereado (como se hace con el almidón, v. tomo I, pág. 839) y así buena parte de las impurezas sólidas (carbón) quedan adheridas a las paredes del tambor y se eliminan cada 10-12 horas; de tal modo se puede reducir el agua del alquitrán de 17 a 0,5 %.

En las grandes destilerías se practican simultáneamente la destilación y la deshidratación según la disposición de *Rispler*, semejante a la esquemáticamente representada en las figs. 6 y 7: el alquitrán reposado y decantado del agua amoniacal se toma del fondo de un alto recipiente *p*, penetra en el cajón refrigerante *C*, en el cual se encuentra el serpentín que condensa los vapores más volátiles que provienen de la caldera *A* y que así precalientan el alquitrán a 50-60°, el cual pasa al tubo *g* y llega de un modo continuo a la mitad de la pequeña columna rectificante *d* (con 5 ó 6 platos tipo *Savalle*: tomo I, pág. 239) situada sobre una gran caldera de 150-200 Hl casi llena de alquitrán ya desacuificado y calentado a 200°. El alquitrán que llega en delgado hilo de la columna rectificante ha hallado primero sobre los platos los vapores de agua y de los aceites ligeros provenientes de la caldera, los cuales salen del tubo superior *h*, van a con-

densarse en el serpentín *Cy* se recogen en el recipiente *k* después de haber atravesado un separador de agua *m*. El alquitrán que llega a la caldera *A* se deshidrata de un modo continuo y pierde también los aceites ligeros;

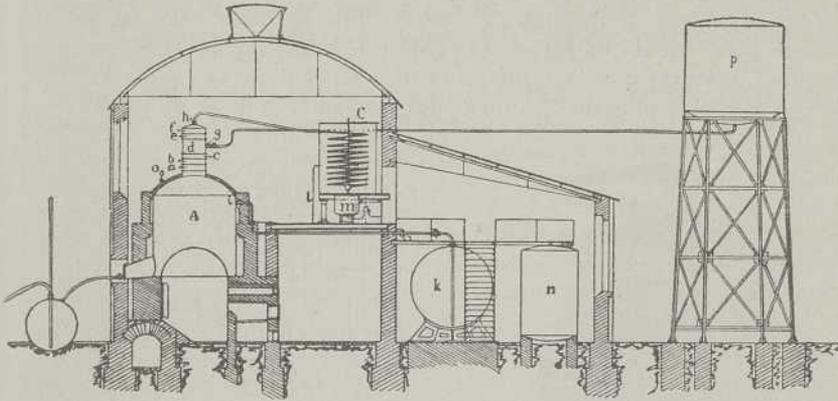


Fig. 6

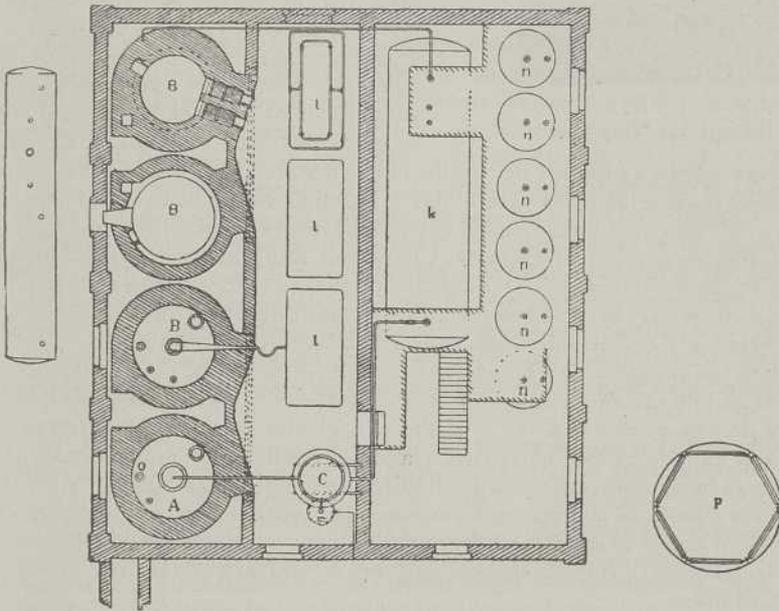


Fig. 7

cuando la caldera está casi llena, el alquitrán deshidratado se vierte por el tubo *i* alternativamente en las tres calderas *B* puestas en hornos comunicantes, en las cuales se completa la destilación, recogiendo los diversos aceites en los correspondientes recipientes. De tal modo con una caldera

deshidratante se pueden alimentar de un modo continuo tres calderas de destilación, en cada una de las cuales la destilación dura unas 11 horas y la pez se descarga en la caldera común *o*.

La figura 8 representa el antiguo tipo de caldera; pero hoy se prefieren las calderas horizontales y a veces multitubulares, como las de locomotora para obtener un caldeo más uniforme y más rápido (1). En la figura se puede observar que la calefacción de una caldera de 3 m de altura y 3 m de diámetro se produce a fuego desnudo en *b*, la masa se agita de vez

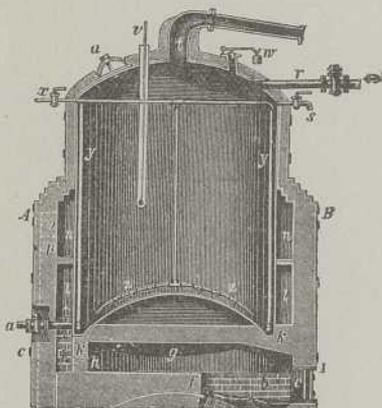


Fig. 8

en cuando con un agitador o con chorros de vapor recalentado que llega por *x* y se subdivide sobre el fondo combado de la caldera en varios tubitos *z*; el alquitrán llega por *r* y la pez al final de la operación se descarga por una boca mucho más grande que la indicada en *a*; en *v* se sitúa un termómetro o un pirómetro y por *l* se van desprendiendo los vapores que pasan para condensarse a un tupido serpentín rodeado de agua fría para los primeros productos, y caliente para los últimos, que se recogen sucesivamente en una serie de pequeños recipientes, por orden de densidades, para pasarlos después a los grandes receptáculos de los almacenes. Las

baterías de estas calderas de destilación se instalan bajo techumbres ligeras abiertas por los lados para evitar derrumbamientos en caso de incendio o de explosión y se toman todas las precauciones contra incendios instalando los hogares en el exterior. Cuando se han destilado los productos de 270°, para aumentar el rendimiento y dar más fluidez a la pez con objeto de que no se carbonice, se envía una corriente de vapor recalentado que aun expulsa y arrastra diversas substancias (aceite de antraceno) que de otra suerte quedarían en la pez. Esta, vuelta más fluida por el vapor, se descarga aún caliente en los *sofocadores*, o sea en viejas calderas de vapor fuera de uso, para evitar el contacto con el aire que podría inflamar la masa, y cuando ésta se halla casi fría y todavía fluida se recoge en cubas anchas y bajas al aire o se hace solidificar en moldes excavados en el suelo; la pez caliente se puede también trasvasar con bombas, que después se lavan con aceite de antraceno. Para una caldera que contenga 300-400 quintales, cada destilación (comprendidas carga y descarga) dura por término medio 4 días.

(1) El fuerte desgaste de las calderas y serpentines de hierro es debido especialmente a HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, HCN, etc., procedentes de la disociación a temperatura elevada, de los cloruros (p. ej. el cloruro amónico a 360°), sulfuros, cianuros, etc., y quizás también a algún proceso electrolítico. Por esto en el fondo de la caldera se da a la chapa un espesor de 18 a 20 mm. Los serpentines de fundición resisten más que los de hierro, pero entonces están formados por tubos rectos, superpuestos paralelamente y enlazados alternativamente por sus extremos mediante tubos doblados en semicírculo, también de fundición.

El fondo combado de las calderas tiene la ventaja de permitir una descarga más completa de la pez y de recoger durante la destilación en un menor espacio el carbón que se deposita (más abundante en el alquitrán de gas del alumbrado y menos en el de los hornos de cok). Una retorta de 32 t puede destilar en 300 días unas 3800 t de alquitrán de cok y sólo 2400 t de alquitrán de gas del alumbrado (porque está también más húmedo).

Con la destilación en el vacío se ocasionan menores reparaciones y desgastes de la caldera y se gana tiempo, se tiene mejor rendimiento de aceite, mejor pez y menos depósito de cok, y así basta limpiar las retortas a cada 25-30 cargas. Rebajando la presión en 66 cm de mercurio, el punto de ebullición de los distintos productos se rebaja en unos 80° y así los productos más elevados se descomponen menos. La primera destilación del alquitrán en el vacío fué hecha en escala industrial en 1878 por *Silvertown*. Una retorta de 18 t puede dar 270 destilaciones en el vacío anuales para un conjunto de 4800 t de alquitrán de cok. Consúmense unos 125 Kg de carbón por cada tonelada de alquitrán destilado a la presión ordinaria y sólo 75 Kg destilando en el vacío.

Para obtener una pez mejor en algunas fábricas se filtra el alquitrán caliente (120°) deshidratado con filtros a presión (algunos lo diluyen con aceites ligeros o medios), y la papilla recogida sobre el filtro contiene 60-70 % de carbono y se usa como barniz o para electrodos.

Como el trabajo de noche es peligroso porque requiere gran vigilancia para evitar incendios, rebosaduras, obstrucciones, etc., cuando es posible se prefiere emplear calderas más pequeñas (16-18 t) y terminar la destilación en 10-12 horas, lo cual se puede conseguir fácilmente con la disposición *Rispler* de cuatro calderas ya descrita (1).

En las grandes destilerías de alquitrán se acostumbra a menudo, cuando la temperatura en la caldera ha alcanzado los 270°, completar la destilación sin calentar ulteriormente, haciendo llegar a la masa una corriente de vapor recalentado a 275° para destilar inalterados los productos que hierven a temperatura superior (por las leyes expuestas en la parte general, tomo I, de la *Química inorgánica*) evitando así una parcial carbonización y produciendo una pez mejor, que cuando está enfriada y cuajada es muy dura y seca, como se exige en ciertos usos especiales de la

(1) He aquí cómo ocurrió una destilación con la disposición *Rispler*: De la caldera de deshidratación hasta 160° se obtuvo 3,86 % de aguas amoniacaes y 1,24 % de aceites ligeros; de la caldera de destilación entre 170 y 230° en 3 horas se obtuvo 12,02 % de aceites medios, por 90 minutos, luego no destiló casi nada y en la hora siguiente entre 230 y 270° destilaron 8,50 % de aceites pesados, y en los sucesivos 105 minutos, entre 270 y 320° destiló 18,68 % de aceite de antraceno. Por otros 90 minutos se dejó de alimentar el fuego y se prosiguió la destilación en el vacío para rebajar la temperatura y obtener todavía un poco de aceite de antraceno (ya calculado en la porción precedente), finalmente se descargó todo el fuego restante, se abrieron los canales del aire frío que envuelven la caldera y desembocan en el tiro de la chimenea y después de 90 minutos se descargó la pez (unos 55 %) en el sofocador; las pérdidas fueron de 1,14 %; en media hora la retorta fué recargada y se dejó en reposo por la noche, poniéndola en comunicación con los serpentines refrigerantes de los aceites ligeros que en pequeña parte todavía destilan durante la noche; por la mañana, temprano, se emprende la nueva destilación, que, como hemos visto, dura en conjunto unas 11 horas.

práctica; si se quiere obtener una *pez blanda*, al fin de la destilación se envía a la caldera aceite pesado, con lo que la pez se enfría un poco, pero se puede todavía descargar bien de la caldera.

Desde hace algunos años, en las grandes fábricas se han introducido variados sistemas de *destilación continua del alquitrán*, que presenta notables ventajas, entre ellas la de obtener una fuerte producción con aparatos relativamente pequeños, con menos personal y con sensible economía de combustible.

De los diversos sistemas describiremos sucintamente los principales.

Con el *sistema Lenhard* se hacen pasar lentamente con ligera presión en las 24 horas unas 70 t de alquitrán lavado, deshidratado y precalentado a 100°, en un serpentín homogéneo de hierro, que tiene un desarrollo de

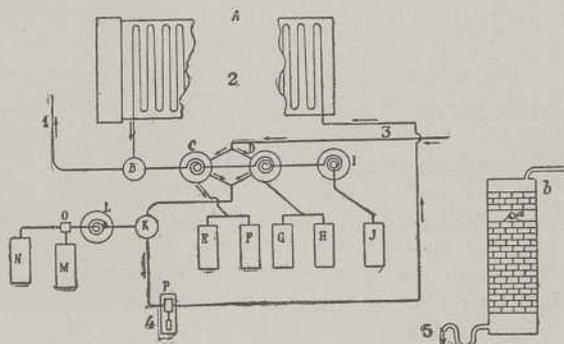


Fig. 9

unos 800 m, y se calienta en un horno con gas de gasógenos; la temperatura del alquitrán en el serpentín puede alcanzar los 350° y a medida que la masa abandona el serpentín A (fig. 9) y cae en el separador B, se separa la pez caliente y todo el resto se transforma instantáneamente en vapores que van a condensarse sucesiva y gradualmente en tres serpentines C D I; en C (enfriado con alquitrán que de tal modo se precalienta) se condensa aceite de antraceno, que se recoge en los recipientes E F; en D (también enfriado con alquitrán) se condensa aceite de naftalina y aceites pesados, que se recogen en los recipientes G H; en I se condensan parte de los aceites medios y los aceites ligeros que se recogen en el recipiente J. El alquitrán precalentado en CD desprende vapores de benzol, de agua y de amoníaco, que van a condensarse en el serpentín L y a recogerse, una vez han pasado por el separador O, respectivamente en los recipientes N y M, mientras el alquitrán caliente deshidratado y recogido en el separador K se envía, por medio de bombas, con la velocidad de 4 m por segundo, al largo serpentín A dispuesto en el horno para la destilación continua, que se verifica bien, si está bien regulada la velocidad y la temperatura de salida del alquitrán de los serpentines (350°); de otra suerte se forma cok que obstruye los serpentines y los desgasta rápidamente por recalentamiento en los puntos obstruidos.

Con el *sistema Hirzel* toda la destilación se hace continuamente en corriente de vapor de agua recalentado, y sólo los últimos productos se

destilan a fuego directo en una caldera enlazada a las anteriores. De tal modo, por las razones ya citadas (v. también *Quím. inorg.*, tomo I, parte general) los diversos aceites destilan a 125-150° más bajos que en los aparatos ordinarios, y por lo tanto son menos colorados y se obtienen rendimientos superiores, fenoles y cresoles más puros y aceite más rico de antraceno.

En el esquema (fig. 10) se ve la disposición y comprende el funcionamiento de los diversos aparatos: la bomba *B* extrae el alquitrán del fondo de la fosa de depósito *A* y lo envía al recipiente *C*, de donde pasando a través del regulador de salida *D* llega a la caldera de deshidratación *E* calentada con serpentines de agua hirviente, y los vapores de benzol

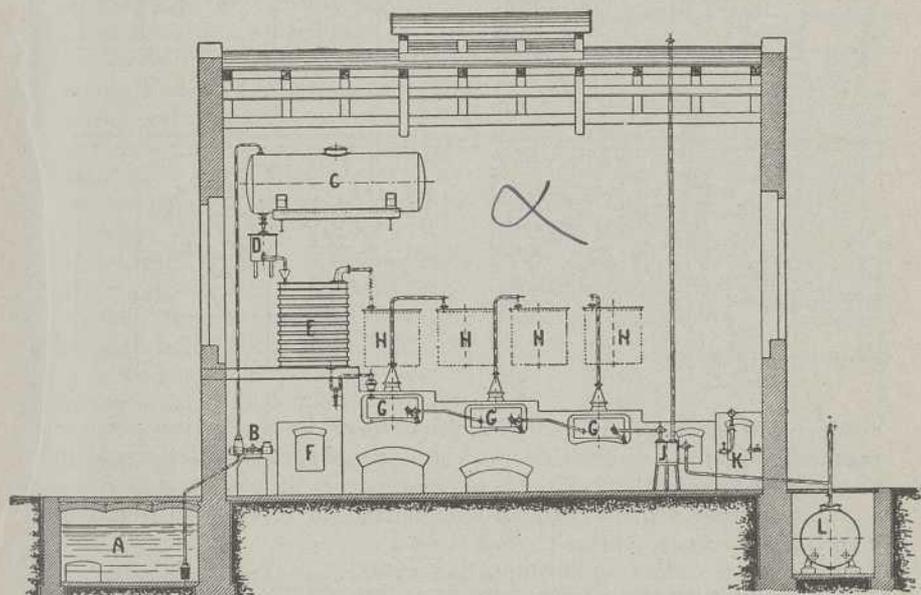
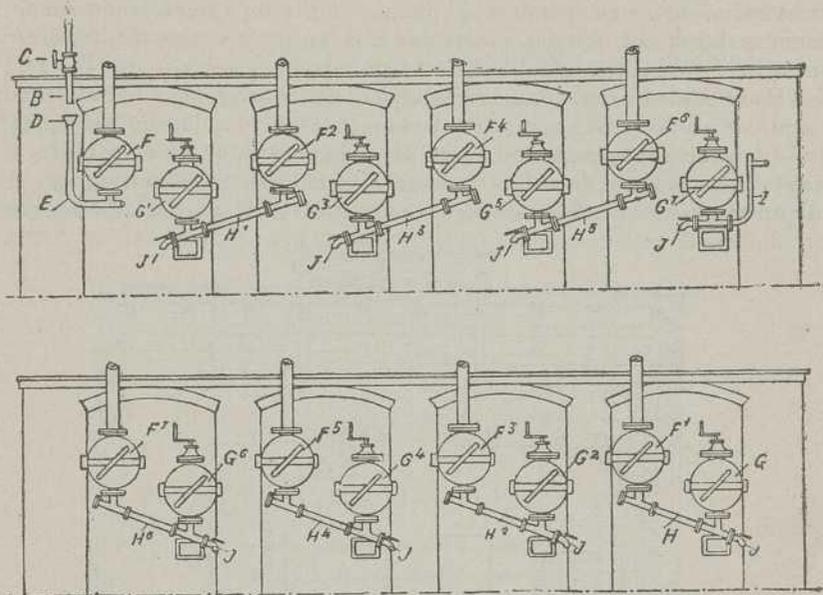


Fig. 10

y aguas amoniacales se condensan en el primer serpentín refrigerante *H*. El alquitrán deshidratado pasa sucesivamente a través de 3 retortas *G* dispuestas en gradería y en las cuales la temperatura aumenta a medida que se acercan al generador de vapor recalentado *K*. Con este vapor se regula la temperatura en las 3 retortas y los vapores que de cada una se desprenden se condensan separadamente en los serpentines refrigerantes superiores *H*. La pez del colector final *I* pasa al recipiente *L*.

Destilación por el sistema *E. Ray*. Existen 5 ó más retortas cilíndricas de hierro dispuestas paralelamente, pero alternativamente, con un extremo alto y el otro bajo. El alquitrán proveniente de un recipiente elevado, penetra por el extremo bajo y sale por el extremo alto de la primera caldera, pasa a la parte inferior y sale por la superior de la segunda caldera, y así sucesivamente a través de la tercera, de la cuarta, etc. Los gases de caldeoamiento del horno envuelven la última caldera (que por lo tanto se halla a temperatura más elevada) y sucesivamente envuelven y calientan

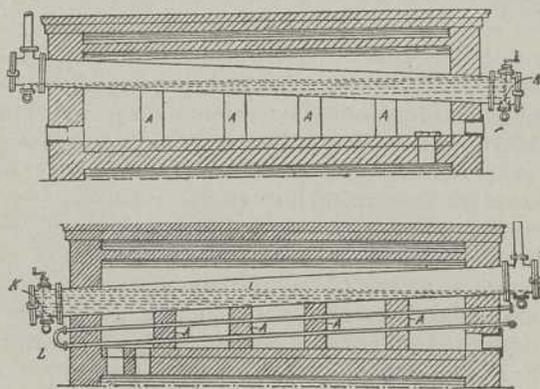
cada vez menos las otras calderas hasta la primera, que es la que asume más baja temperatura; de cada caldera destilan vapores a temperatura



Figs. 11 y 12

siempre más elevada, que van a condensarse en los respectivos refrigerantes. El alquitrán en dos calderas contiguas viene a hallarse dispuesto como en las figuras 11, 12, 13 y 14.

Instalaciones según el sistema Ray existen en Austria, en Alemania y en Italia (Livorno: fábrica C. Ruchat y Co.).



Figs. 13 y 14

Wernecke (D. R. P. 301372 de 1907 y 237823 de 1911) ha propuesto el empleo de una caldera cónica en gradería A, es decir, con varios canales

superpuestos periféricos e interiores como se ve en la figura 15; la montera *B* que cierra la caldera lleva un tubo *b* para el escape de los vapores y un tubo *a* para la admisión continua del alquitrán que procede de un precalentador (en el cual destilan el agua y los aceites ligeros) y se descarga en el canal superior *E*, del cual rebosa luego para pasar a los canales siguientes, disminuyendo de volumen a medida que parte de los productos destilan, y descargando en la parte inferior la pez más o menos flúida por el tubo *d*.

Mientras por la boca de escape superior *b* salen los vapores de los aceites medios y pasan a los refrigerantes, los de los aceites pesados que se desprenden de los canales inferiores se recogen por el tubo *DF*, agujereado, provisto de un sombrero *G* y revestido de tela metálica, que los conduce a la boca de salida *c* y de aquí a los refrigerantes. La caldera está calentada por los gases que proceden del hogar *r* y circulan por los canales de humo *e*. La destilación se interrumpe sólo una vez cada 4 a 8 semanas para destacar de la superficie interna el cok que se ha depositado. Aunque los canales contengan en conjunto sólo 600 Kg de alquitrán, dan la misma producción diaria que las antiguas calderas de 2500 a 3000 Kg. Estas calderas sirven también perfectamente para la destilación de los

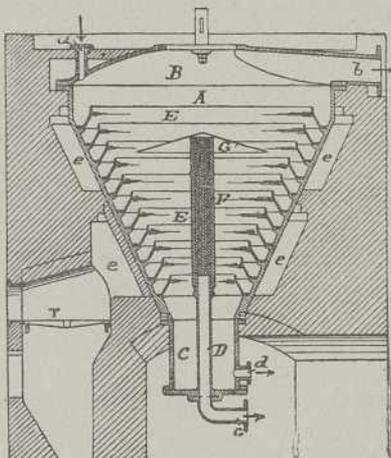


Fig. 15

aceites lubricantes de los residuos de petróleo (puede verse también un nuevo sistema de destilación continua en D. R. P. 250420 de 1910).

**Productos de la destilación del alquitrán de hulla.** En la página 13 hemos dado una tabla sobre la composición de los diversos alquitranes.

La porción de los productos que destilan hasta 110° a presión ordinaria (peso específico 0,900-0,910) se asemeja algo a las aguas amoniacales de las fábricas de gas del alumbrado y está formada por un líquido más o menos colorado sobre el cual flota un aceite y contiene también un poco de benceno y de tolueno.

La segunda porción (3-5 % del peso del alquitrán) que se recoge aparte es la que destila de 110° a 170° y forma los llamados *aceites ligeros del alquitrán* (peso específico 0,910 a 0,950).

De 170° a 230° se recogen los *fenoles* o *aceites medios* o *aceites de creosota* (6-9 %); la tercera porción (25-30 %) es la de los *aceites pesados* (o *aceite verde*) y va hasta 270° (peso específico 0,980 a 1,030); la cuarta porción (7-9 %) de *aceite de antraceno*, pasa entre 270° y 320° (peso específico 1,050-1,095) y forma una masa mantecosa constituida por aceites y por muchos cristallitos. Por último queda la pez.

De 100 Kg de alquitrán se pueden obtener las siguientes cantidades medias de los diversos productos: benceno aprox. 0,6 %, tolueno 0,4 %, homó-

logos del tolueno 0,5 %, fenol bruto 1 %, fenoles superiores 4-5 %, bases pirídicas 0,2 %, naftalina 7-10 %, aceites pesados 23-26 %, antraceno 0,3 %, fenantreno 0,6 %, pez 55-60 %, aguas amoniacales 4 %, gas aproximadamente 1,5 % (1). Pero hoy día en muchas fábricas de cok metalúrgico se lavan los gases de los hornos con aceites pesados de alquitrán para obtener de ellos directamente el benzol y toluol, y en estos casos el alquitrán de cok contiene muy poco benzol y toluol (hasta menos de 0,5 %).

La elaboración de las distintas fracciones obtenidas en la primera destilación del alquitrán se lleva a cabo del modo siguiente:

A) Los **aceites ligeros** forman un líquido amarillo pardo con marcado olor de sulfuro amónico, ácido fénico y naftalina; al aire y a la luz se vuelven más oscuros; agitándolos con agua, comunican a ésta reacción alcalina (por el amoniaco); tienen una densidad de 0,910-0,940 y según la calidad del alquitrán y los límites de temperatura entre los cuales se recogen durante la destilación, forman 3-7 % del peso del alquitrán. La composición de los diversos aceites varía mucho con la calidad del alquitrán, como se observa en las diversas fracciones recogidas en la destilación de un aceite ligero de alquitrán de gas del alumbrado A y de otro de fábricas de cok:

	A	B
Benzol bruto I (destila hasta 135°) . . . . .	36,12 %	12,66 %
» » II ( » de 135 a 165°) . . . . .	15,59 »	16,42 »
Aceites fenólicos ( <i>carbokol</i> destila de 165° a 195°). . . . .	18,01 »	18,47 »
Residuos (aceites medios) . . . . .	26,51 »	49,36 »
Agua y pérdidas . . . . .	3,67 »	3,09 »

Otras destilaciones de aceites medios han dado: fenoles (llamados *aceites ácidos*) 5-13 %, bases pirídicas brutas 1-3 %, nitrilos 0,2-0,3 %, compuestos sulfurados (sulfuro de carbono, tiofeno y homólogos) 0,1 %, compuestos neutros oxigenados (acetona, cumarona) 1-1,5 %, hidrocarburos 85-92 %. A su vez los *hidrocarburos* contienen 3-5 % de olefinas, 0,5-1 % de parafinas, 1-5 % de compuestos no saturados heterocíclicos, 92-96 % de hidrocarburos aromáticos, formados por  $\frac{4}{5}$  de benzol y homólogos y  $\frac{1}{5}$  de naftalina.

(1) En una gran destilería alemana de alquitrán de cok, donde se emplean grandes retortas de 350 quintales, se obtuvo como rendimiento medio de varios años: agua amoniacal 4,27 %, aceites ligeros 4,06 %, aceites medios 10,38 %, aceites pesados 6,11 %, aceite de antraceno 13,71 %, pez 60,49 %, pérdida 0,98 %; el alquitrán destilado contenía por término medio 24 % de substancias insolubles en benzol (carbono) y el coste de la destilación de 1000 Kg de alquitrán fué como promedio: mano de obra 0,80 ptas.; carbón (a 2 ptas. el quintal) 1,50; vapor 0,50; materiales diversos 0,15; reparaciones 0,40; amortización 1,20; total 4,55 pesetas (todo antes de 1914).

En otra gran destilería con retortas de 180 quintales y destilando en el vacío se obtuvo una producción anual mayor, el coste medio por tonelada destilada fué de 3,80 ptas. y se alcanzaron los siguientes rendimientos: aguas amoniacales 3,86 %, aceites ligeros 1,24, aceites medios 12,02, aceites pesados, 8,50, aceite de antraceno 18,68, pez 54,56, pérdidas 1,14. Destilando alquitrán purgado de agua, el consumo de carbón se reduce de  $7\frac{1}{2}$  a 5 %.



B) Los **aceites medios** y **aceites de creosota**: según el tipo de alquitrán y la temperatura de destilación (110°-180°) forman de 5 a 10 % del peso de alquitrán y se presentan como aceite pardo que a la temperatura ordinaria tiene aspecto de papilla, por la separación de muchos cristales de naftalina; pero éstos a 40° se disuelven y entonces el aceite tiene una densidad de 1-1,02 (referida a 15°) y un marcado olor a ácido fénico y a naftalina. Apenas destilado, el color es amarillo pardusco, pero al aire se oscurece; cuando contiene alquitrán es casi negro y entonces debe ser redestilado.

La proporción de los componentes que se separan por destilación varía con la calidad del alquitrán de que provienen:

	Aceites medios de alquitrán	
	de gas del alumbrado	de cok metalúrgico
benzol bruto II (hasta 165°) . . . . .	4,15 %	1,78 %
aceite de fenoles (de 165° a 195°). . . . .	21,77 »	19,91 »
aceite de naftalina (de 195° a 280°) . . . . .	43,45 »	28,68 »
residuo. . . . .	26,91 »	48,18 »
agua y pérdidas . . . . .	3,72 »	1,45 »

Los aceites medios de las fábricas de cok metalúrgico contienen a menudo hasta sólo 13-15 % de fenoles, mientras que los del gas del alumbrado llegan hasta 25 %; estos fenoles ayudan a mantener en disolución diversas impurezas de los aceites medios y por esto dejando en reposo en frío estos aceites, de los primeros se separa una naftalina mucho más impura (porque con menos fenoles las impurezas se separan junto con la naftalina) y entonces en estos casos para obtener una naftalina más pura conviene someter aquel aceite medio de cok directamente a la destilación fraccionada.

Hasta haber pasado todo el aceite de carbolol se tiene en función el desflemador en la parte superior de la columna rectificante, pero luego los productos de la destilación pasan directamente al serpentín refrigerante rodeado de agua caliente, y por último se completa la destilación en el vacío, pero apartando todo el fuego del hogar.

Los *aceites de naftalina* I (de 180° a 210°) y II (de 210° a 280°) por enfriamiento separan mucha naftalina en grandes escamas y el aceite que queda después del escurrimiento y centrifugación de la naftalina contiene fenoles, cresoles y bases (hasta 5 % del peso del aceite medio de piridina salificada con fenoles en un compuesto que hierve a 180°-190°). El residuo de la destilación en cambio se agrega a los aceites pesados que se elaboran aparte (v. más adelante), mientras el benzol bruto II se elabora con los precedentes aceites ligeros.

El tratamiento del *aceite carbólico* para obtener de él fenoles y cresoles está descrito más adelante en el capítulo del ácido fénico. También la purificación de la naftalina y la separación de las bases pirídicas está descrita más adelante en el capítulo de la naftalina.

Los gastos de destilación de los aceites medios son aproximadamente los mismos que para los aceites ligeros (v. atrás).

C) **Aceites pesados:** forman 25-30 % del peso del alquitrán, se presentan como masa semisólida, negruzca, de olor desagradable de fenoles y compuestos sulfurados. La parte que destila del alquitrán entre 230° y 270° (a la cual se agregan también los residuos de la elaboración de los aceites medios) tiene un peso específico de 1,04-1,07 (referido a 15°). El aceite pesado obtenido del alquitrán de gas del alumbrado contiene aprox. 28 % de naftalina y 16 % de fenol; el de cok metalúrgico contiene 30 % de naftalina y 10 % de fenoles.

El aceite pesado se somete a la destilación fraccionada y los productos de *cabeza* se elaboran junto con los aceites medios; los productos de *cola*, más flúidos, se elaboran junto con los aceites de antraceno (v. más adelante) y los más densos se mezclan con los residuos peceños para preparar barnices para metales o para impregnar *cartones para techumbres*; la parte *media*, que es la más abundante, se usa directamente en diversas aplicaciones (1) y a veces se destila al vacío en calderas sin desflamador y se obtienen así los siguientes productos:

(1) El *aceite pesado de alquitrán*, cuando no se redestila en el vacío para obtener el antraceno, se emplea como aceite para el alumbrado, o para obtener gas del alumbrado, o para combustible o para impregnar la madera a fin de conservarla. Para obtener gas del alumbrado se deja caer en delgado chorro en retortas candentes de hierro (como en el procedimiento Cracking aplicado a los petróleos, tomo I, pág. 130); se forma entonces carbón, gas del alumbrado y un aceite que contiene todavía mucho benceno.

Cuando se usan estos aceites pesados directamente para calefacción, se envían a los hogares pulverizándolos con un chorro de vapor que arrastra también la cantidad necesaria de aire.

La fábrica de motores de gas *Deutz* (cerca de Colonia) ha introducido felizmente el empleo del aceite pesado del alquitrán en los *motores Diesel*. Esos aceites pesados costaban en grandes partidas 5 ptas. por quintal, tienen un poder calorífico de 8800 a 8900 calorías y en un motor por ejemplo de 60 caballos, el caballo-hora venía a costar unas 0,013 ptas. en la anteguerra. No sólo los aceites pesados del alquitrán, sino el alquitrán mismo se ha podido emplear en los *motores Diesel*, y especialmente el alquitrán de los hornos verticales, que es más flúido y contiene mucha menos naftalina (sólo 2-3 %) que el de las retortas de gas horizontales e inclinadas. En efecto, cuanto más baja es la temperatura de destilación del carbón tantos más hidrocarburos de la serie de las parafinas se forman, mientras al elevarse la temperatura se forman siempre más hidrocarburos aromáticos; si los vapores de destilación se recalientan a lo largo de las paredes candentes de las retortas, se forma más naftalina y se halla más carbón libre en suspensión en el alquitrán (en el de las retortas verticales hasta 2-4 %).—Tiempo atrás para los motores Diesel se empleaban sólo aceites minerales del petróleo; éstos contienen hasta 11-13 % de hidrógeno, mientras los aceites pesados de alquitrán contienen sólo 6-7 % y son más difícilmente inflamables en los mismos motores. Además, para estos aceites existe una viscosidad crítica, por encima de la cual no es posible pulverizarlos bastante finamente, viscosidad que puede rebajarse por precalentamiento, pero éste debe mantenerse por debajo de cierto límite, pues de otra suerte el aceite destila.—Para lograr usar estos aceites pesados de alquitrán, y el mismo alquitrán (previamente precalentado, y sólo parcialmente desacuificado) que arden más difícilmente, se alternan las pulverizaciones de aceites y de alquitrán en la cámara de explosión con pulverizaciones de combustibles más fácilmente inflamables. Para la producción de 1 HP-hora con alquitrán o aceites pesados de alquitrán, en los motores Diesel, se consumen 220-250 g de esos combustibles (aceites minerales unos 200 g).

Cierta cantidad de aceites pesados de alquitrán se emplea para la *desinfección y desodorización* de los urinarios; en vez de la irrigación continua con agua, se usa con eficacia una ligera mano de pintura con una mezcla negra de aceites

hasta 195° para *aceite carbólico* que contiene poco fenol y muchos creosoles y xilenoles;

de alquitrán de composición varia (aceites pesados de alquitrán mezclados con aceite pesado mineral, etc.), pero que satisfaga a los siguientes requisitos: peso específico 0,990 como máximo, punto de ebullición 165° como mínimo, a 0° debe mantenerse todavía líquido, y por el reposo no deben separarse en capas los distintos líquidos; no debe contener jabones ni alcoholes o ácidos minerales libres; a 350° debe destilar por lo menos 75 %; y debe contener por lo menos 7 % de cresol.

Grandísimas cantidades de aceites pesados se emplean hoy día en la **conservación de la madera**. La madera de construcción, las traviesas de las vías férreas, los postes telegráficos, etc., especialmente cuando se hallan en contacto con el suelo, son corroidos en pocos años e inutilizados por la acción de mohos y microorganismos varios (*Merulius lacrymans*, *Polyporus vaporarius*, *Coniophora cerebella*, etc.). Aun empleando madera dura, con el tiempo es profundamente atacada. Para los postes telegráficos y las traviesas de vías férreas se probó con buen éxito el embadurnado con pez o con betún de la parte que ha de estar en inmediato contacto con el suelo, y la carbonización superficial de la madera en los puntos más expuestos a corrosión.

Habíase empleado mucho antiguamente el sistema de mineralización, haciendo penetrar a presión en los poros de la madera soluciones concentradas más o menos calientes de distintas sales (sulfato de hierro, sulfato de cobre, cloruro de zinc, sublimado corrosivo, etc.) o bien poniendo la madera en grandes autoclaves (*Bréant*, 1831, perfeccionados después por *Bethell* y por *Burt*) calentados y en los cuales se hacía el vacío para desalojar el aire y el agua de todos los poros, después de lo cual se dejaba entrar la solución de sal hasta llenar todo el autoclave y así la madera resultaba enteramente impregnada de sales, hasta en lo más interno de la masa. *Burnett* fué el primero en usar soluciones concentradas de *cloruro de zinc*; *Wellhouse* usó cloruro de zinc y soluciones de tanino y *Card* adoptó soluciones de cloruro de zinc y creosota. El cloruro de zinc exento de ácido clorhídrico y de hierro sirve bien para la madera no expuesta a la lluvia; las traviesas de ferrocarril así tratadas, si eran de encina, a los 3 años retenían sólo 3-5 % de cloruro inyectado, y si eran de haya o pino a los 3 años conservaban todavía 16 %, por ser más porosas; el pino resinoso, como el pino tea, se inyecta con mayor dificultad.—El tratamiento con sublimado corrosivo había sido ya descrito por *Homberg* en 1705 y vuelto a proponer en 1823 por *Kyan* (y esta operación de impregnación de la madera se llamó *kianización*). Con el sublimado corrosivo no se opera a presión, porque el hierro del autoclave lo descompone, y por esto se introducen los postes por 10 ó 12 días en cubas abiertas llenas de solución de sublimado. En Rusia se emplean todavía las aguas madres concentradas de las salinas. Algunos años atrás se observó que las traviesas de madera del ferrocarril en la costa de las salinas Great Lake Salz, a los 43 años estaban todavía perfectamente conservadas y se atribuyó el hecho a la continua impregnación con sal. En 1914 se propuso por diversos técnicos conservar la madera embebiéndola de soluciones concentradas de sal y embadurnándola, una vez secas, con creosota, para impedir a la solución de sal que saliera de los poros de la madera. También se ha propuesto conservar la madera impregnándola de fluoruro de sodio. El proceso más empleado hoy día es el propuesto en 1838 por *Bethell* (pero ya patentado en 1836 por *F. Moll*) que consistía, en principio, en impregnar la madera almacenada con una mezcla de alquitrán y aceite pesado de alquitrán; desde 1850 se usó solamente aceite pesado de alquitrán (aceite de creosota bruto). *Pelton* en 1874 y *Boulton* en 1879 practicaron el *creosotado* incluso con madera verde, desecándola durante el tratamiento, es decir, inmergiéndola en aceite pesado de 110° y haciendo el vacío para expulsar la humedad; después se introducía en el autoclave aceite pesado frío, que por algunas horas se sometía a la presión de 10 atm.; de tal modo un m<sup>3</sup> de madera absorbía más de 300 litros de aceite (una traviesa de ferrocarril de 2,70 m de longitud (volumen 110 dm<sup>3</sup>) absorbía 36 Kg de aceite de alquitrán, por valor de 3 ptas., mientras la impregnación con cloruro de zinc costaba menos de una peseta.

de 195 a 230° para aceite de naftalina I que por enfriamiento abandona naftalina;

En Francia se intentó economizar aceite pesado practicando la inyección con vapores de aceite pesado, obtenidos junto con vapor de agua recalentado, pero no se obtuvieron resultados satisfactorios. Intentóse también diluir el aceite pesado con benzol, pero luego no se lograba recuperar completamente este último, de suerte que el gasto era elevado y se agravaba el riesgo de incendio. Tampoco la solución jabonosa de aceites pesados dió buenos resultados, porque el agua se separaba en parte y el aceite no penetraba en la madera.—*Heise* y luego *Rütgers* en Berlín consumieron sólo 7 Kg por traviesa usando una emulsión formada por aceite pesado y una solución de cloruro de zinc de igual densidad, bañando sólo ligeramente la superficie de la madera y ejerciendo luego una fuerte presión con aire caliente y vapor para hacer penetrar el aceite en los poros.—También el *carbolineum* (v. más adelante) conserva bien la madera.

En Italia se aplica este procedimiento desde hace algunos años, pero no en autoclave, sino en cubas abiertas, como se hace en América, y completando la operación con soluciones de zinc, según los perfeccionamientos de la patente *Giussani*: las traviesas de madera se sumergen primeramente durante 5 ó 6 horas en un baño de masut fundido (t. I, pág. 129) mantenido a la temperatura de 160 a 170°; así la madera pierde la humedad y el aire y se esteriliza por la elevada temperatura; después se pasan las traviesas a una segunda tina fría con aceite medio de alquitrán (es decir, la porción que destila entre 210 y 240° y tiene una acidez de 25 % debida a varios fenoles); en 20-30 minutos de enfriamiento, el aceite penetra en los poros hasta 1 cm o más del espesor del leño; por último se pasan las traviesas a un baño frío de cloruro de zinc concentrado y se dejan durante 3 a 4 horas; de este modo la solución de cloruro, muy densa, empuja más hacia el interior a la primera capa de aceite de alquitrán y se superpone a ella formando una capa delgada que ocupa los poros superficiales (la madera absorbe hasta 15 % de solución de  $ZnCl_2$ ). Así tratada, la madera resiste hasta 15 ó 20 años a la intemperie, en el agua o en el suelo, y la madera blanda resulta tan resistente como la dura.—Es también importante este sistema para la mejor conservación del maderamen empleado en sostener y revestir las galerías de las minas. Sólo en Alemania, el consumo de madera para minas se eleva anualmente a 600000 pies cúbicos.

Los ferrocarriles alemanes exigen que cada traviesa de 2,70 m de longitud ( $\times 0,26 \times 0,16$ ) se halle impregnada con 7 Kg de aceite de creosota. Para economizar aceite de alquitrán se emplea también a menudo el procedimiento de *Rüping* (1902) que consiste en producir una presión de aire de 5 atm. en el autoclave que contiene la madera y enviando el aceite de creosota a la presión de 10 atmósferas; después, cuando cesa la presión en el autoclave, el exceso de aceite que estaba contenido en los poros es expelido por el aire que se hallaba comprimido en los mismos poros, y así éstos sólo quedan interiormente revestidos de una ligera capa de aceite. Así se obtiene una esterilización casi equivalente con sólo 2 Kg de aceite de creosota.

Ha sido demostrado experimentalmente que los aceites de alquitrán privados de componentes ácidos (fenoles) tienen una acción bactericida triple que la del cloruro de zinc, especialmente si esos aceites se emulsionan con unos 6 % de jabón de resina y se diluyen luego con 40 veces el peso de agua; una gran traviesa puede impregnarse con unos 30 Kg de esta emulsión acuosa y así con menos de 1 Kg de aceite de alquitrán por traviesa se puede conseguir una buena conservación.

*F. Seidenschuur* (1909) demostró que casi el mismo efecto del aceite de antraceno en la conservación de la madera se podía obtener con un aceite sulfurado obtenido calentando hasta 280° el residuo de petróleo (privado de la bencina) con 2 % aprox. de azufre (que en parte se desprende como  $H_2S$ ) y agregando al residuo de la destilación la parte del destilado que pasa entre 210° y 280°; este aceite sulfurado mezclado con 40 % de aceite de antraceno y emulsionado después con jabón de resina y agua, se presta bien para conservar las traviesas de vía férrea y la madera de construcción en los países en que no se halla aceite de antraceno

de 230 a 280° para aceite de naftalina II que por enfriamiento abandona naftalina;

o está muy caro.—*Frank* (1903) había obtenido buenos resultados usando aceite pesado de petróleo calentado a 200° con azufre y agregando 40 % de aceite de creosota, o bien también calentando aceite pesado de alquitrán casi exento de fenoles con 10 % de azufre hasta que cesa el desprendimiento de H<sub>2</sub>S.

Según *Friedmann* y *Heidenstam*, se conserva bien la madera impregnándola de cresolato de calcio (soluble en agua) y precipitando después cresol y carbonato de calcio en los poros por simple exposición de la madera al aire, o mejor sometiénola a la acción de humos ricos en CO<sub>2</sub> (patente danesa 12419 de 1909).—Se ha propuesto también inyectar la madera con *β-naftalinsulfonato de zinc*, que es soluble en caliente e insoluble en frío y así no es llevado por el agua.

La teoría de la conservación de la madera con los aceites pesados de alquitrán se basaba antes en la acción coagulante de la albúmina (del protoplasma) debida a los fenoles que así hacían imposible la vida de los organismos; pero se demostró después que la albúmina coagulada con ácido fénico, a las 48 horas entra en putrefacción (mientras que con sublimado corrosivo se conserva inalterada hasta 45 días). En cambio parece estar demostrado que la acción conservatriz es tanto más persistente cuanto menos volátiles son las sustancias usadas; por ser el ácido fénico algo volátil y en parte soluble en el agua, su acción no es duradera. Por esto los aceites de antraceno menos volátiles y que contienen *acridinas* y *criptidinas* (antisépticas) dan mejores resultados. Traviesas de ferrocarril que estuvieron instaladas durante 5, 10, 20 y más años, ya no contenían vestigios de fenoles, y las mejor conservadas contenían en cambio los aceites más pesados, la naftalina y a menudo acridina y criptidina que abundan en el aceite de antraceno.

Los requisitos de los buenos aceites para la impregnación de la madera de construcción, son en Inglaterra y en los Estados Unidos los siguientes: quedar líquidos a 38° sin formar sedimento; destilados a 316° deben dejar un residuo de al menos 25 %; contener al menos 25 % de naftalina, 15 % de aceite de antraceno y 8 % aprox. de fenoles; el peso específico debe estar comprendido entre 1,035 y 1,065 a 23°,5 con respecto al agua a 15°,5. En Alemania se exige que a 150° no destile más del 3 %, a 200° no más del 10 %, a 235° no más del 25 % en conjunto, y deben contener al menos 6 % de fenoles (solubles en sosa cáustica de densidad 1,15); tratados con igual volumen de benzol no deben dar depósito; el residuo de la destilación a 355°, si excede de 5 % debe ser blando y disolverse por 95 % en sulfuro de carbono.

La madera de construcción racionalmente inyectada, además de resistir por muchos años a la acción de mohos, fermentos, bacterias, etc., resiste también a la carcoma de la madera (*Teredo navalis*), de suerte que para las construcciones navales hoy día se va difundiendo el empleo de maderas inyectadas. También la madera blanda bien inyectada dura como madera fuerte (para postes telegráficos, rodrigones para viñas, maderamen de contención de las galerías de las minas); se inyectan hoy también las redes, las velas, etc. Las maderas inyectadas tienen una resistencia mecánica de 10 a 15 % mayor que la misma madera no inyectada.

El coste, la duración y la ventaja de los diversos tratamientos para postes telegráficos se puede ver en la siguiente tabla compilada antes de la guerra europea de 1914-18:

tratamiento	duración años	coste por m <sup>3</sup> comprendido el valor de la madera, tratamiento y transporte	amortización media anual
sulfato de cobre. . . . .	11,7	62 ptas.	5,30 ptas.
cloruro de zinc . . . . .	11,9	61 "	5,10 "
aceite pesado de alquitrán. . . . .	20,6	77 "	3,75 "
sublimado corrosivo . . . . .	13,7	67 "	4,90 "
ninguno. . . . .	7,7	51 "	6,62 "

(coste de la madera)

el residuo se elabora junto con el aceite de antraceno (v. más adelante).

El aceite carbólico, además de usarse en la preparación de fenoles, se emplea directamente para obtener la *creolina*, excelente desinfectante (v. más adelante, *cresoles*).

D)  **Aceite de antraceno o aceite verde**, que se obtiene en la destilación directa del alquitrán y se presenta como masa densa, casi mantecosa, de color pardo verdoso, flúida a 60° y de p. esp. 1,090-1,125. Contiene de 6 a 10 % de antraceno *bruto* (es decir, al título de 40 % y de éste sólo  $\frac{1}{3}$  se puede en seguida obtener en estado puro y  $\frac{1}{3}$  forma en cambio *carbazol*); contiene además *naftalina*, *metilnaftalina*, *fenantreno*, *acenafteno*, *difenilo*, *metilantraceno*, *pireno*, *criseno*, *reteno*, *fluoreno*, *fluoranteno*, *benzeritreno*, *carbazol*, *acridina*, unos 6 % de fenoles superiores,  $\alpha$  y  $\beta$ -naftol y diversas sustancias básicas.

Para obtener aun sólo pequeñas cantidades de antraceno puro hay que partir de grandes cantidades de alquitrán o de aceites de antraceno (el alquitrán contiene sólo 0,35 % aprox. de antraceno).

En la destilación directa del alquitrán conviene recoger el aceite de antraceno en dos fracciones: la primera hasta la densidad 1,100, la segunda hasta la densidad 1,130. El aceite de antraceno I, al cual se unen las porciones de escurrimiento o los residuos de la destilación fraccionada de los aceites medios y pesados, se deja enfriar y en reposo prolongado en cajas de hierro poco profundas, y así se separa en el fondo una papilla con pequeños cristales de antraceno (más abundantes en el aceite de antraceno proveniente del alquitrán de cok que en el de gas del alumbrado); la papilla de cristales se enfría ulteriormente en cajas refrigerantes, y

Con aceite de antraceno las traviesas de vía férrea de *encina* duran 25 años, las de *haya* 30-35 años, las de *alerce* 18-24 años, las de *pino* 15-18 años.

Los ferrocarriles franceses en un período de 24 años recambiaron el 67 % de las traviesas de encina no impregnadas y el 46 % de las impregnadas, y sólo el 12 % de las de haya impregnadas.

En los Estados Unidos de América se empleaban antes de 1914 anualmente 100 millones de traviesas, de las cuales unos 20 millones estaban impregnadas.

El consumo de estos aceites pesados de alquitrán en *Alemania* fué en 1910 de 400 t, en 1912 de 20 000 t, y en 1913 de unas 60 000 t para motores y de 5 000 t en 1910 y 75 000 t en 1912 para calefacción en fundiciones, etc. Para motores tanto el aceite de naftalina como el de antraceno se someten previamente a fuerte enfriamiento para separar lo mejor posible la naftalina. En fundiciones de cobre y bronce con crisoles de 300 Kg y producción de 300 Kg por hora, el consumo de aceite pulverizado con aire comprimido oscila entre 12-15 %, en hornos de 1 000-1 500 Kg el consumo se reduce a 10 %, para fundiciones de acero el consumo llega a 40 % y más.

Los Estados Unidos de América para sólo la conservación de la madera consumieron en 1903, 38 000 t de aceites pesados; en 1905, 70 000 t; en 1909, 350 000 t, de ellas  $\frac{2}{3}$  sólo para traviesas de ferrocarril; en 1919 unos 3 millones de hectolitros de creosota, 110 000 Hl de aceites pesados de alquitrán, unos 2 millones de quintales de cloruro de zinc. Antes de la guerra europea, la mitad de la creosota se importaba de Alemania, y en cambio hoy día se producen los  $\frac{2}{3}$  en los Estados Unidos. En 1919 en los Estados Unidos se impregnaron unos 3800 000 m<sup>3</sup> de maderas, de las cuales los 80 % eran traviesas de vía férrea, elaboradas en 108 establecimientos.

luego se recogen los cristales por centrifugación o con filtros a presión;  $\frac{4}{5}$  aprox. del antraceno total contenido en los aceites se obtiene así en forma de pasta con 30-35 % de antraceno puro. Esta pasta de cristallitos de antraceno se disuelve con 20 % de aceite de naftalina o aceite de alquitrán (y precisamente la fracción que destila entre 170 y 200°) en caliente, en calderas con agitador, de dobles paredes y bien cerradas porque los vapores de acridina que se desprenden son venenosos para los operarios, y éstos deben trabajar llevando siempre máscaras protectoras; luego se deja enfriar la solución en cajas hasta 40° y entonces se recogen los cristales en un filtro abierto caliente (35-40°), luego se centrifugan y exprimen con prensas hidráulicas; así se obtiene un antraceno al 42 % si es de cok o al 47 % si es de gas del alumbrado.

Obtiénese antraceno al 60-70 % desliendo en un peso igual de piridina (o mitad piridina y mitad aceite de naftalina) la pasta de antraceno al 30-35 % (v. antes) y después recogiénolo en un filtro; en vez de piridina se puede usar, en convenientes aparatos cerrados, anhídrido sulfuroso líquido, y entonces se obtiene antraceno al 65-80 %; algunos usan el aceite de acetona.

En el antraceno bruto de título bajo (35-40 %), está contenido el 15-18 % de *carbazol*, que es también poco soluble en el aceite de naftalina y para separarlo conviene calentar a 230° la masa bruta con la cantidad teórica de potasa cáustica fundida (unos 10 %, o usando sosa cáustica al 50 %), agitando por 2-3 horas sin exceder de 250°, se separa después por el reposo un sedimento de *potasio-carbazol*, y la capa superior forma el antraceno al 50 % (partiendo del de 35-38 %); si éste se lava con la mitad de su peso de aceite de naftalina, se llega a un antraceno al 70-72 % y con más aceite de naftalina se puede llegar a 80 %, siempre con notable pérdida de antraceno en uno y otro caso.—Algunos tratan el antraceno bruto (40 %) con el triple peso de ácido sulfúrico concentrado, en presencia de diez veces el peso de nafta solvente (que no disuelve el ácido sulfúrico), se deja reaccionar en caliente por algunos minutos, se decanta el ácido, se desacidifica la solución de nafta con carbonato cálcico, se filtra en caliente y se deja luego cristalizar por enfriamiento el antraceno al título 80 % que sólo contiene 1 % de carbazol; si este antraceno se recristaliza en benzol (tipo 90 %) se obtiene un antraceno al 95 %.

El aceite de antraceno II (v. atrás) conviene usarlo directamente para preparar gas de aceite (v. pág. 93 en el tomo I), para negro de humo y mejor como aceite de lavado del gas del alumbrado para absorber la naftalina (v. tomo I, pág. 67) o bien para fabricar el *carbolineum* (1) que sirve

(1) **Carbolineum.** El primer tipo y el mejor fué preparado y patentado por *Avenarius* en 1888, usando un aceite de antraceno (casi exento de fenoles, cresoles y naftalina) que se agitaba en una caldera mientras burbujeaba a su través una corriente de cloro; de tal manera el aceite se vuelve más denso y viscoso, *más adherente a la madera* y algo menos inflamable. Tiene un p. esp. de 1,128, la viscosidad a 17° es 10; sometido a la destilación fraccionada da el 10 % entre 230° y 270° y el 22 % entre 270° y 300°.—Algunas variedades de *carbolineum* contienen aceites medios (y por lo tanto fenoles) y 10-30 % de colofonia disuelta allí en caliente, además de un poco de pez o de alquitrán para dar un color nogal a la madera y un poco de cloruro de zinc. Tiene una gran acción conservadora de la madera. Antes de la guerra europea se vendía a 20-45 ptas. el quintal.

para conservar la madera y teñirla de color nogal si se agrega un poco de alquitrán filtrado. Si se mezcla con pez forma la llamada *brea mineral* y con menos pez se obtiene el *alquitrán regenerado* que sirve para preparar los *cartones impermeables* para cubrir techumbres. En cambio si se somete a nueva destilación, de la fracción que pasa entre 320 y 350° se obtiene el *fenantreno*  $C_{14}H_{10}$  que se purifica por cristalización fraccionada del alcohol. Tratando el aceite de antraceno II a 150-230° por dos horas con sodio metálico o sodioamida, se separa en el fondo el *aceite de fluoreno* del cual se obtiene *fluoreno* bruto lavando con agua hirviente.

E) **Pez:** es el último residuo de la destilación directa del alquitrán de hulla (o también de turba o de leña) y forma aprox. 55% del peso del alquitrán. Según se quiera obtener una pez más o menos blanda o hasta sólida, se suspende la destilación del alquitrán una vez destilado el aceite pesado y parte o todo el aceite de antraceno, o bien para obtener *pez brillante*, una vez terminada la destilación se vuelve a enviar a la caldera una cierta cantidad del aceite que ha quedado de la separación del antraceno.

La *pez blanda* funde a 50°, la *pez media* funde a unos 70° y se usa como aglutinante en la producción de conglomerados de carbón (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 653), la *pez dura* funde a 90° y tiene una densidad de 1,250-1,275. Estas peces tienen diverso comportamiento con respecto a distintos disolventes (1).

La *pez artificial* se obtiene interrumpiendo la destilación del alquitrán cuando han sido eliminados los productos ligeros, y haciendo burbujear por mucho tiempo a través de la masa líquida una corriente de aire en una caldera a 100° con refrigerante de reflujo, para condensar buena parte de los productos arrastrados por el aire; de tal modo la masa se oxida, se calienta y se densifica en pocas horas, con una pérdida de sólo 6-7% en peso, se obtiene una pez de fuerte poder aglomerante que en la fabricación de conglomerados de detritus de carbón permite una economía de 20% de pez, porque en su preparación a temperatura relativamente baja no ocurre la descomposición pirogénica ni la formación de carbón. Para volver la pez más difícilmente fusible, se mezcla y se funde con cantidades variables de azufre.

La pez tiene la siguiente composición elemental: C 85-92%, H 4,6-4,8%, O + N + S 3-7%, cenizas 0,05-2,5%.

Extrayendo la pez con fenoles de alquitrán queda sin disolver carbono puro; en cambio el benzol extrae de la pez un *betún puro* usado para diversos trabajos en electrotecnia, y la parte insoluble sirve para producir negro de humo o para grafito de retorta destinado a fabricar electrodos. Las peces de los diversos alquitranes (madera, lignito, carbón, etc.) se distinguen entre sí por la diversa proporción de fenoles. La pez se emplea como

(1) Extrayendo sucesivamente con los siguientes disolventes se pueden distinguir las diversas *peces* por el diverso tanto por ciento de productos extraídos:

	<i>pez blanda</i>	<i>pez media</i>	<i>pez dura</i>
con éter de petróleo . . . . .	aprox. 25 %	15 %	15,5 %
• benzol . . . . .	45 %	40 %	39,5 %
• sulfuro de carbono . . . . .	6,6 %	7,1 %	15,2 %
residuo . . . . .	22,8 %	38 %	29,4 %

asfalto artificial, en substitución del natural, y se mejora fundiéndola con azufre. Usase, mezclada con arena, como asfalto para el pavimento de las calles en las ciudades, para cartones alquitranados, para fabricar tubos de asfalto (con papel y arena), para fabricar *briquetas* (ladrillos aglutinados con pez) o aglomerados de polvo de carbón, para preparar barnices negros para planchas de hierro y para maderas, etc.

La *pez* de alquitrán producida en Italia fué de 7220 t en 1909, 14045 t en 1912 (por valor de 725850 liras), de 17746 t en 1915 y de 30182 t en 1916 (por 3066715 liras).

El precio de la *pez* común en Italia era en 1914 de 5-7 liras por quintal y la naval de 8-12 liras.

Inglaterra en 1910 exportó 36000 t de *pez* e importó 12000 t; en 1911 exportó 46500 t.

Alemania en 1903 produjo 402676 t de *pez* (en 1909, 453221 t), importó 39231 t y exportó 22387 t. En 1903 el Ruhr por sí solo, para formar conglomerados de detritus de carbón, consumió 114000 t de *pez*.

Argentina en 1911 importó 13914 t de *pez*.

Rusia en 1911 producía unas 10000 t de *pez* e importaba 16000 t.

Bélgica en 1913 produjo 62000 t de *pez*.

**Estadística y precio del alquitrán y derivados directos.** El precio del alquitrán es muy variable según las localidades, las clases, las estaciones, la demanda, etc., y oscilaba antes de la guerra entre 2 y 4 pesetas el quintal; en Alemania alcanzó el precio máximo en 1885 con 5,70 pesetas el quintal, bajó a 2,10 pesetas en 1898 y se mantuvo después entre 2,90 y 3 pesetas. La *producción mundial* de los diversos productos de destilación del alquitrán estaba evaluada en 1900 en 50000 t de *naftalina*, 24000 t de *benceno*, 6000 t de *tolueno*. La mitad de esta producción procedía de las fábricas de cok.

Perkin calculó de la manera siguiente el valor de los productos finales del aprovechamiento completo y racional de 9 millones de toneladas de carbón de piedra (que costaban 135 millones de ptas.): materias colorantes que se pueden preparar, 83750000 ptas.; sulfato amónico (195000 t), 49000000 pesetas.; *pez* (325000 t), 9125000 ptas.; aceite de creosota (1125000 HI), 5200000 ptas.; ácido félico bruto (45000 HI), 5500000 ptas.; cok, 60000000 pesetas; total producido, 209575000 ptas., sin contar los 30 m<sup>3</sup> de gas por tonelada de carbón destilado (1).

(1) La producción y el consumo del alquitrán y de los *aceites de alquitrán* en las diversas naciones son bastante diversos y oscilantes.

**Bélgica.** En 1913 existían 6 grandes destilerías de alquitrán que elaboraban 120000 t al año, con producción de 4800 t de *benceno* y *tolueno*, 250 t de ácido félico, 9000 t de *naftalina* bruta, 22000 t de *aceites pesados*, 4500 t de *antraceno* (al 35 %) y 62000 t de *pez*.

**Austria.** En 1901 producía 62000 t de alquitrán de las fábricas de cok metalúrgico, en 1911, 82000 t y además 72000 t de las fábricas de gas del alumbrado.

**Alemania.** El *alquitrán* producido en las fábricas de cok metalúrgico fué de 822617 t en 1910, 845404 t en 1911 y 1019134 t en 1912. El precio del alquitrán en Alemania en 1913 era de unos 2 marcos por quintal. La producción de las fábricas de gas fué de 300000 t de alquitrán en 1907. En 1912 en Alemania se destilaron 1150000 t de alquitrán, para obtener 17800 t de *benzol*, 3800 t de *toluol*, 6700 t de

## Benceno $C_6H_6$ (o *benzol* o *bencina de alquitrán*)

*Faraday* lo descubrió en 1825 en el líquido que se formaba por compresión del gas del alumbrado; pero su manantial abundante, el alquitrán, fué encontrado por *A. W. Hofmann* en 1845.

Se obtiene purísimo destilando el ácido benzoico con cal. Forma entonces un líquido incoloro, bastante movable, muy refringente, de peso específico 0,8841 a 15°; hierve a 80°,4 (una mezcla de 60,65 % de benzol y 39,35 % de alcohol metílico, hierve sin alterarse a 58°,35) y funde a +5°,4; arde con llama luminosa y fuliginosa.

fenoles, 52500 t de naftalina bruta y pura y 3800 t de antraceno (calculado puro), unas 315000 t de aceites pesados de alquitrán, unas 395 t de bases pirídicas y unas 6000 t de nafta solvente, xiloles, etc. Cantidades mucho mayores de benzol se obtenían directamente de los gases de los hornos de cok (v. más adelante).

*Francia.* En 1913 producía 200000 t (en 1900, 144000 t) en las fábricas de gas del alumbrado y 80000 t (en 1900, 35000 t) en las fábricas de cok metalúrgico; pero Francia podía producir 400000 t. Importó las siguientes cantidades de: alquitrán vegetal 4783 t en 1913, 2918 t en 1914, 1664 t en 1915; alquitrán de hulla 30243 t en 1913, 22755 t en 1914, 15897 t en 1915.

*Japón.* En 1915 produjo 50000 t de alquitrán.

*Estados Unidos de América.* En 1905 producían 150000 t de alquitrán en las fábricas de gas, 120000 t en las fábricas de cok metalúrgico y 240000 t en las fábricas de gas de agua, además sólo 55000 t de pez (porque sólo se destilaron 125000 t de alquitrán: el resto fué quemado), unas 10000 t de aceites de alquitrán purificados y 5000 t de aceites de creosota. En 1908 se calculaba una producción total de 460000 t de alquitrán, del cual sólo unos 30 % se destilaban. En 1914 la producción, a base del carbón destilado, debió de haber sido de 1500000 t de alquitrán (en 1910 la producción fué de 600000 t). Los Estados Unidos de América, para la conservación de la madera, importaron en 1911 unos 2 millones de Hl de aceites de creosota brutos.

*Inglaterra.* Exportó en 1911, 62000 quintales de alquitrán bruto de hulla y 100000 Hl de alquitrán purificado para barnices preservativos. En 1910 importó 140000 quintales de otros alquitranes (excluidos los de hulla). En 1911 produjo 1300000 t de alquitrán (en 1902, 1033000 t), de los cuales  $\frac{2}{3}$  procedieron de las fábricas de gas del alumbrado.

*Italia.* Exportó e importó las siguientes cantidades de *alquitrán vegetal* (de la destilación seca de la madera. Los aranceles de aduanas italianas no comprenden la denominación *alquitrán mineral* o *de hulla*, y por lo tanto no se conoce el movimiento comercial). Ese alquitrán vegetal se usa especialmente para conservar la madera, las quillas de las embarcaciones y parte en medicina. Importación: 2183 t en 1910, 1735 t en 1912, 1327 t en 1914, 890 t en 1916, 2256 t en 1918, 669 t en 1919, 322 t en 1920. Exportación: 106 t en 1910, 198 t en 1912, 28 t en 1914, 18 t en 1916, 8 t en 1918, 27 t en 1919, 48 t en 1920. Italia en 1911 producía unas 55000 t de alquitrán, de las cuales procedían unas 45000 t de las fábricas de gas; en 1916, durante la guerra, la producción fué de 25000 t de alquitrán en las fábricas de cok metalúrgico y 50000 t en las fábricas de gas del alumbrado. Las destilerías de alquitrán en 1915 produjeron 769 t de aceites ligeros y 5157 t de aceites pesados.

*Rusia.* En 1898 se producían 18000 t de alquitrán en las fábricas de gas y sólo unas 5000 t de alquitrán de los hornos de cok metalúrgico. En 1910 en la cuenca del Donez existían 24 fábricas de cok metalúrgico, y de ellas sólo 6 con recuperación de subproductos, y funcionaban 164 hornos tipo Coppée, 99 tipo Otto y 70 tipo Carvé, con una producción de 12000 t de alquitrán, 500 t de sulfato amónico, 100 t de benzol, 4000 t de aceites pesados y unas 4500 t pez. Pero desde 1911 se construyeron otros 1500 hornos de recuperación con gran incremento en la obtención de subproductos. Rusia en 1910 importaba 2500 t de benzol puro y 16000 t de pez.

El poder calorífico de 1 Kg de benceno es de 10050 cal., el calor de evaporación es de 94,4 cal. y la tensión de vapor en mm de mercurio es la siguiente:

a	-10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
mm	14,8	26,5	45,4	74,7	118,2	181	269	388,6	547,7	753,6	1016	1344

El comercial contiene tiofeno y vestigios de sulfuro de carbono, que se eliminan de diversas maneras, p. ej. con  $\text{NH}_3$  húmedo (*Schwalbe* D. R. P. 133761) que separa gotitas de aceite insoluble, o con acetato de Hg a la ebullición o con cloruro de azufre, o calentando por dos horas con 0,5 % de cloruro de aluminio, y según la D. R. P. 211239 sirven también el formaldehído, o el acetaldehído o el anhídrido ftálico, sustancias todas que se combinan con el tiofeno. Disuelve bien las resinas, las grasas; el azufre, el caucho, la gutapercha, el alcanfor, etc., se mezcla con alcohol, éter, acetona, etc., y es casi completamente insoluble en agua.

La preparación del *benzol artificial* partiendo del petróleo fué descrita en tomo I, pág. 131. El benzol constituye la materia prima para numerosas y variadas síntesis de compuestos aromáticos, nitrobenzeno, anilina, etc., y de sustancias colorantes (hasta del índigo artificial). En presencia de  $\text{AlCl}_3$  se vuelve químicamente más activo, como si tuviese un verdadero doble enlace. Empléase como disolvente de las grasas, para purificar muchas sustancias orgánicas; agregando 15 % de benceno al alcohol que se emplea para el alumbrado con manguitos Auer, se ahorra 27 % de alcohol. Grandes cantidades de benzol al 90 % se emplean actualmente para carburar el gas del alumbrado que se mezcla con gas de agua (t. I, página 84). Consúmese también para disolver el caucho y las lacas, para fabricar el linóleum, para desengrasar los huesos y para motores de automóviles. Cuando el precio es moderado puede substituir en los motores a la bencina de petróleo, pero requiere más oxígeno (aire) para la combustión, y debe contener algo de tolueno para impedir en invierno su congelación.

Se obtenía antes exclusivamente de la destilación del alquitrán de las fábricas de gas del alumbrado, pero al mismo tiempo se obtenía en cantidad todavía mayor el tolueno, cuyo empleo era más limitado. A partir de 1880, con la tendencia a aumentar el rendimiento en gas del alumbrado, elevando la temperatura de destilación de la hulla, disminuyó la cantidad de alquitrán y en proporción aun mayor la de benceno; en 1882 el precio del benceno, tan rebuscado por las fábricas de materias colorantes, había subido a más de 300 pesetas el quintal. Entonces se pensó en la recuperación del alquitrán de las fábricas de cok metalúrgico, que aunque fuese muy abundante, contenía muy poco benceno, ya que la mayor parte del mismo escapaba con los gases y se perdía en los hornos de combustión. El francés *Darby* fué el primero en proponer la recuperación del benzol de los gases de hornos de cok y ahora los gases antes de ser quemados se enfrían fuertemente, con lo cual se condensa el benceno, o bien se lavan a través de alquitranes poco volátiles, en los cuales el benceno se disuelve y de los cuales se obtiene después calentándolos (1). Precisamente a este procedi-

(1) Comúnmente para fijar el benceno y el tolueno del gas del alumbrado o de los gases de los hornos de cok, se usa *aceite de antraceno*, el cual cuando está privado de agua puede disolver hasta 30 g de benzol y toluol por cada litro de

miento se ha debido que la producción del benceno haya llegado a ser casi

aceite y por lo tanto, teóricamente, por cada m<sup>3</sup> de gas; prácticamente se usan 4.5 litros por cada m<sup>3</sup> en invierno y 6.7 litros en verano. Si se quisiese extraer del gas todo el toluol, se agregaría previamente al aceite de antraceno 5 % de benczol (durante la guerra europea las fábricas de gas inglesas obtuvieron hasta 1300 g de tolueno por cada tonelada de carbón destilado).—Para obtener el benceno y el tolueno de aquellos aceites se calienta la solución a 125-130° y por último con vapor directo, pero tratando de reobtener al fin el aceite de antraceno exento de agua.

La recuperación del benceno de sus soluciones en aceites pesados, minerales o de alquitrán se obtiene también por el empleo de la columna rectificante de Kublerschky (D. R. P. 194567 de 13 diciembre 1906). Esta columna permite obtener, con trabajo continuo, separaciones más netas que con los otros sistemas, de los diversos vapores provenientes de una mezcla de varios líquidos, y ha tenido numerosas aplicaciones en las más variadas industrias (alcohol, bencina de petróleo, bromo, destilerías de alquitrán, etc.). Con trabajo continuo se obtienen grandes producciones, aun usando aparatos de modestas dimensiones. El principio en que se basa el funcionamiento de la columna Kubierschky es el de desalojamiento de un vapor dado o gas superponiéndole otro gas o vapor más ligero en capa distinta (los gases de las dos capas no se mezclan si se mueven con una velocidad inferior a 0,75 m por segundo, y de ordinario la velocidad en esos aparatos es de 0,3 m por segundo).

Si en una cámara de aire se introduce por debajo vapor de agua (que es más ligero que el aire, pues 1 m<sup>3</sup> pesa 0,600 Kg), éste se dirigirá al techo y se estratificará sobre el aire, y una correspondiente cantidad de aire saldrá de la cámara si cerca de su pavimento se deja abierta una boca de salida; en determinado momento el vapor habrá expulsado todo el aire, y saldrá ya vapor por la misma boca inmediata al pavimento.

Para comprender y prever el movimiento de esos distintos gases, hay que conocer su peso específico  $Q$  (o peso de un m<sup>3</sup>) que se puede siempre determinar por la siguiente fórmula general, cuando se conoce el correspondiente peso molecular  $M$ :

$$Q = M \times \frac{0,9}{20} \times \frac{273}{T'} \times \frac{b_1}{b_0}$$

siendo  $T'$  la temperatura absoluta del vapor (o temperatura absoluta de ebullición del correspondiente líquido),  $b_0$  la presión normal, igual a 760 mm de mercurio, y  $b_1$  la tensión del vapor de la substancia expresada en mm de mercurio. Así el peso específico de los vapores de alcohol, cuyo peso molecular es 46 y el punto de ebullición es 78°, o sea 351° absolutos (273 + 78 = 351), se calcula así:

$$Q = \frac{46 \times 0,9 \times 273}{20 \times 351} = 1,61$$

es decir, 1 m<sup>3</sup> de vapor de alcohol pesa 1,61 Kg a la presión normal (v. *Química inorgánica*, tomo I, pág. 54).

En la columna de rectificación ordinaria (tomo I, pág. 239) la mezcla p. ej. de vapores de alcohol y de agua asciende siempre de abajo arriba y debe vencer la resistencia de la capa líquida que debe atravesar a cada cámara superpuesta y además los vapores más ligeros, más calientes y menos concentrados de las cámaras superiores, pero en parte se mezclan con éstos haciendo menos perfecto el proceso de rectificación. En cambio en la columna Kubierschky los vapores más ligeros (más diluidos de alcohol y agua y más fríos) pasan de la parte inferior de una cámara a la parte superior de la cámara superpuesta, desalojándose sobre los vapores más densos (y más fríos) que preexistían en ella, de

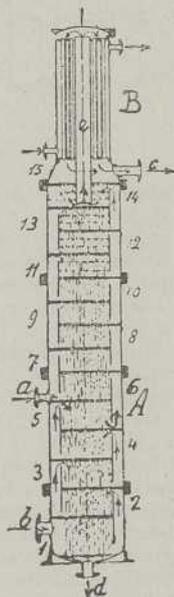


Fig. 17

10 veces superior a la del *tolueno*, provocando una rápida baja en el *precio*,

modo que estos últimos son obligados a ascender a la parte superior de la cámara superpuesta, como puede comprenderse en la figura (fig. 17). El líquido

alcohólico diluido penetra hacia la mitad de la torre Kubi-erschky por el tubo *a* y desciende como lluvia a través del piso agujereado de la cámara 6, después de éste pasa a la cámara 5, y así cada vez más abajo a través de las cámaras inferiores. Al mismo tiempo por el tubo *b* penetra en la cámara 1, situada en la parte inferior de la columna, una corriente de vapor de agua a temperatura algo superior a 100°, que desciende junto con la lluvia de líquido alcohólico proveniente del piso agujereado de la cámara 2; este líquido cede al vapor de agua las últimas porciones de alcohol que todavía retiene y se descarga agotado por el fondo agujereado de la cámara 1 y luego por el tubo *d*; los vapores de agua y un poco de alcohol salen por el canal lateral que parte de la base de la cámara 1 y pasan a la parte superior de la cámara 2, estratificándose sobre los vapores algo más ricos de alcohol (y por lo tanto más pesados) que ya se encuentran en esa cámara, de modo que éstos son empujados a ascender a lo largo del canal lateral que enlaza la parte inferior de la cámara 2 con la parte superior de la cámara 3, donde los vapores más pesados, ya preexistentes, bajan del techo al suelo de la cámara 3 para

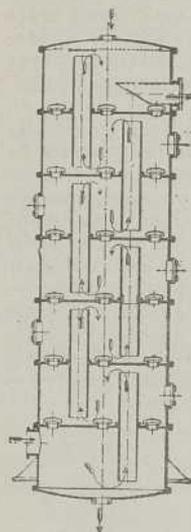


Fig. 18

ascender por el canal lateral a la parte superior de la cámara 4 y así sucesivamente sin que los vapores hallen ningún rozamiento, porque cuando descienden siguen la lluvia descendente del líquido, y nunca marchan contra ella, y nunca burbujan a través de estratos de líquidos. En lo alto de la columna, en la cámara 14, los vapores ricos en alcohol ascienden por el tubo *e* que los conduce al desflamador *B* (que funciona de precalentador del líquido alcohólico diluido que penetra luego en la columna por el tubo *a*), donde se condensa todavía un poco de agua y poquísimo alcohol que cae como lluvia en la cámara 14 y sucesivas inferiores, mientras los vapores más ricos en alcohol, no condensados por el desflamador, salen por el tubo *c* y van a condensarse definitivamente en un serpentín refrigerado que se halla poco separado de la columna. Estas columnas de Kubierschky están formadas por tantos aros elementales de fundición o de hierro, cuantas son las cámaras, y unidos entre sí con valonas y tornillos.

Las disposiciones para hacer comunicar la parte inferior de cada cámara con la parte superior de la cámara superpuesta son diversas; p. ej. con tubos, como se ve en la figura 18, o con un tubo central y otro anular periférico como se ve en la figura 19. El líquido que se recoge en el fondo de cada cámara pasa a la inferior a través de cierres hidráulicos de campana, impidiendo así la subida de los vapores, a través de los fondos de las cámaras; vapores que pasan de arriba abajo por cada cámara juntamente con la lluvia del líquido, y luego reascienden por los tubos o la doble pared periférica sin hallar lluvia

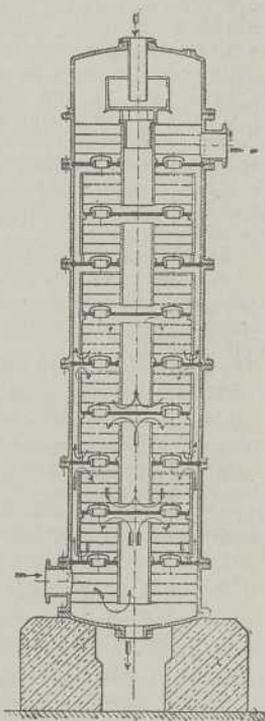


Fig. 19

el cual de 1885 a 1896 osciló entre 50 y 75 ptas. el quintal, y de 1898 a 1910

de líquido. Para retrasar la caída de la lluvia en cada cámara se pueden poner discos perforados o telas metálicas, como está indicado en la misma figura.

Una disposición para obtener el *benceno* de sus soluciones en aceites pesados, tal como provienen de los hornos de cok con recuperación de bencol, se ve esquemáticamente representada en la figura 20, con empleo de la columna Kubierschky de trabajo continuo, usando vapor de agua a tal temperatura que se regenera el aceite pesado exento de

agua y recuperando del mejor modo el calor en las diversas partes del aparato. La solución bruta del benceno en el aceite pesado contenida en el recipiente 8

desciende por el tubo 9, pasa a un precalentador 6, donde se recupera el calor del aceite pesado regenerado que sale caliente por la base de la columna

y se descarga por el tubo 10; la solución benzólica así precalentada a casi 80° asciende a través del otro precalentador 4

que la eleva a 130° (mediante vapor indirecto a 4 atmósferas que penetra por *e*) y así entra en *g* en la parte superior de la columna 1

y cae en las cámaras subyacentes, hallando el vapor de agua que sube y al cual acaba por ceder todo el bencol porque el aceite pesado llega al fondo de la columna a la temperatura de 102-105°

y en *h* encuentra el vapor de agua que proviene del precalentador 4, regulado por la válvula *f* y privado del agua condensada por medio del separador 5; este vapor se lleva del aceite los últimos vestigios de bencol, y mientras el aceite caliente sale por el tubo *c* y pasa al recuperador de calor 6, el vapor de agua y el de bencol ascienden en la columna 1,

pasan a 130° a la columna 2, donde encuentran una lluvia de bencol bruto proveniente del recipiente 7, que sirve para lavar y purificar los vapores de agua y de bencol que suben y van a condensarse completamente en el refrigerante 3

y el agua condensada se separa después del benceno por decantación. El bencol bruto del recipiente 7 que sirve para lavar los vapores forma sólo el 10% del bencol destilado, y cuando desciende en la columna 1 es arrastrado de nuevo hacia arriba algo más puro junto con el vapor de agua y la mayor parte del bencol que se evapora del aceite pesado. En todo el aparato domina una presión mínima (menos de  $\frac{1}{10}$  de atm) y con una columna de 80 cm de diámetro y una altura total, para las dos columnas, de 6 m, se pueden elaborar 150 m<sup>3</sup> de aceite pesado saturado de bencol en 24 horas. Mientras en los aparatos ordinarios de destilación el bencol recuperado contiene todavía 8-10% de aceite pesado, aquí en cambio el bencol resulta mucho más puro y el aceite pesado regenerado no está alterado en su composición y puede ser más largamente usado.

Las columnas Kubierschky pueden servir también para rectificar mezclas de aceites pesados que hierven hasta 200°, sin usar aparatos de presión reducida,

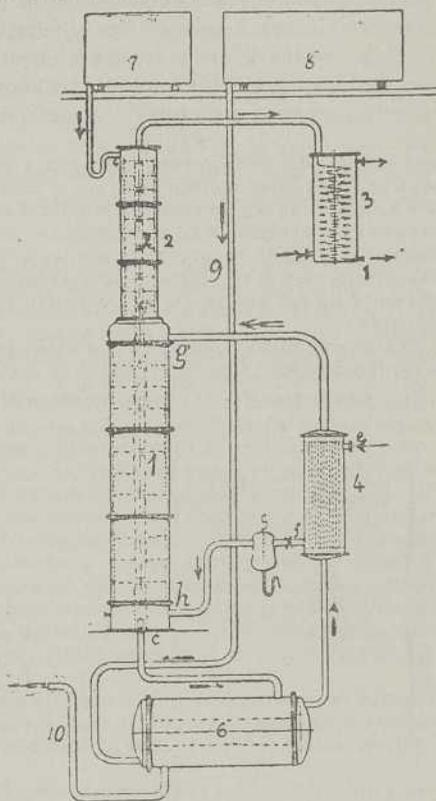


Fig. 20

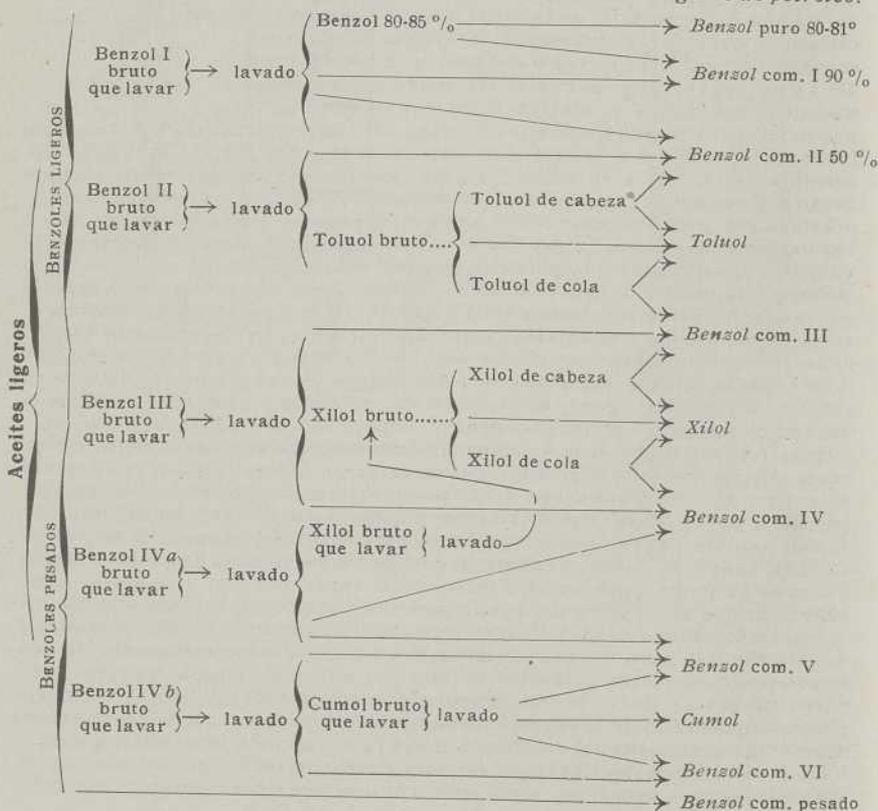
entre 25 y 30 ptas. (en 1913 a menos de 20 ptas). El benceno puro, sin tiofeno, costaba 2 ptas. el Kg; el purísimo, de ácido benzoico, 40 ptas. el Kg.

Ya hemos descrito en la página 26 la preparación de los aceites ligeros y del benceno bruto de alquitrán, y vimos entonces cómo en la destilación fraccionada el benceno se recoge en dos fracciones principales: *benceno bruto ligero* y *benceno bruto pesado*. Sometidas a nueva destilación fraccionada, estas dos fracciones dan varias porciones en diversas temperaturas, correspondientes a la fracción n. 1 hasta la n. 7 de la tabla que figura al pie de la página 27, esto es, bencol bruto I, II, hasta IV<sup>b</sup>, los cuales después de lavados alcalinos y ácidos y repetidas rectificaciones dan variados tipos de bencenos comerciales, toluol, xilol, etc. (1).

pero empleando siempre vapor de agua a poco más de 100°, que tiene una densidad pequeña (peso molecular bajo); el consumo de vapor en este último caso es de 5 Kg por cada Kg de aceite destilado. Para aceites de punto de ebullición más elevado este sistema ya no es económico, pues para aceites que hierven a 300° se consumen 40 Kg de vapor y para aceites a 400° más de 300 Kg de vapor; pero en este último caso si se emplea vapor recalentado a 200°, el vapor consumido es sólo de 12 Kg (en vez de 300 Kg); también puede ser útil la destilación a presión reducida.

Estas columnas, que sirven también para condensar vapores, para lavar gases, etc., pueden funcionar unidas en serie.

(1) *Diagrama de los productos obtenibles de los aceites ligeros de petróleo:*



Para reconocer si los lavados alcalinos han eliminado todos los fenoles, los líquidos lavados se tratan con una pequeña cantidad de violeta de metilo, el cual no se disuelve si no existen fenoles, pero si los hay se disuelve tiñendo de violeta al líquido (1).

Los aparatos para la destilación y rectificación del benzol bruto son de variadas formas y en todos se calienta con vapor indirecto: sirve bien p. ej. el aparato *Hirzel* ya descrito y representado en el tomo I, pág. 133; así como el de *Heckmann* y de *Still*, del todo semejantes al representado en el tomo I, pág. 247, pero con la caldera de la base más pequeña y formada por un corto cilindro horizontal y con desflemador en la parte superior de la columna; sólo al fin de la destilación se usa vapor directo para obtener los llamados *productos de cola*, los cuales se acumulan y después a su vez se rectifican para separar los *productos de cabeza* (hasta 120°), la *nafía pesada* entre 120 y 170° (la cual una vez lavada como de ordinario con

El *benzol comercial I* al 90 % con p. esp. 0,885 a 15° destila por 90 % hasta la temperatura de 100° y contiene aprox. 20 % de tolueno, o bien destila por 100 % hasta 120° (la temperatura de 120° se llama *punto seco* del benzol). El *benzol II* al 50 % tiene un p. esp. de 0,880 y por 50 % destila hasta 100° o bien por 90 % hasta 120°.—El *benzol pesado* o *nafía solvente* tiene un p. esp. de 0,875 y por 20 % destila a 130°, o bien por 90 % destila a 160° y es un buen disolvente para el caucho.

Antes de destilar o rectificar los diversos bencenos brutos, se someten a sucesivos lavados: primero con 5 % aprox. de una solución a 30° Bé de sosa cáustica (para eliminar los fenoles y los productos ácidos), después se procede a un lavado con ácido sulfúrico diluido a 30° Bé, al cual sigue otro lavado con ácido sulfúrico de 60° Bé y por fin un lavado con 2-3 % de ácido sulfúrico concentrado de 66° Bé (96-98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), agitando bien por 20-30 minutos en recipientes especiales de fondo cónico provistos de agitadores y formados por palastro para los lavados alcalinos y con ácido sulfúrico concentrado, y por palastro plumbado para los lavados con ácido sulfúrico diluido hasta 60° Bé; después de los lavados ácidos se termina con un par de lavados con agua. Operaciones análogas se describieron para el petróleo (tomo I, pág. 117). De los líquidos de loción alcalinos se pueden obtener fenoles por simple acidificación, y de los líquidos de loción ácidos se extraen las bases pirídicas (v. piridina).

Después de cada tratamiento ácido o alcalino se deja en reposo 40-60 minutos para conseguir una buena decantación, y el lavado con agua se ejecuta rápidamente y con no excesiva violencia para evitar la formación de emulsiones persistentes.

(1) Los *ensayos del benzol* se refieren a la densidad y a la destilación fraccionada; esta última versa sobre 100 cm<sup>3</sup> en los matracitos de costumbre, con tubo lateral (tomo I, pág. 3) calentados sobre tela metálica, de manera que destilen 2 gotas por segundo, alejando la llama aproximadamente un minuto antes de proceder al cambio de la probeta colectora de cada fracción (a 100°, a 120°, a 130°, a 160°). Algunos verifican también el ensayo de nitración, teniendo en cuenta el rendimiento en nitrobenzina purificada con vapor y luego rectificada. La adición de benzina de petróleo se reconoce por el descenso de la densidad; nótese también que la benzina de petróleo no disuelve la pez de alquitrán ni el ácido pícrico, y éstos en cambio son fácilmente solubles en benzol; además, este último reacciona vivamente con el ácido nítrico concentrado, mientras que la benzina de petróleo no es atacada por este ácido.

Los Aranceles de Aduanas de *España* distinguen del siguiente modo la benzina de alquitrán de la benzina de petróleo: La benzina de alquitrán «se diferencia de la gasolina y de la benzina de petróleo en que, tratada por una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados, desprende un olor aromático agradable, mientras que la gasolina no da olor grato alguno, y en que un cristal de yodo colorea la benzina en rojo más o menos amarillento y da a la gasolina una coloración morada».

álcalis y ácidos y rectificada entre 114 y 165° tiene un punto seco a 136°; después de la nafta, con vapor directo o destilando en el vacío, se obtiene benzol al 90 % y después toluol.

La *nafta pesada lavada* (*Solventnaphtha*) es una mezcla de un poco de tolueno, etilbenceno, mucho xilol, cumol y pseudocumol, hemelitol y un poco de durol; se emplea en las lavanderías químicas (para desengrasar los vestidos), en las fábricas de lacas, barnices, linoleum, para extraer perfumes de las flores y para purificar el antraceno.

El *benceno bruto I* se usa también directamente para mezclarlo con el alcohol (*carburación*) destinado al alumbrado.

**Benceno purísimo.** Es indispensable hoy día en muchas industrias químicas en grandes cantidades, p. ej. en la preparación del fenol sintético (v. más adelante), en la nitrobencina destinada a la fabricación de anilina pura, etc.

Obtiénese industrialmente partiendo de benzol 90 % purificado, el cual se lava en dos o tres veces con 2-3 % en conjunto de ácido sulfúrico concentrado al 96-98 %, o bien con 2 % de oleum, después de prolongado reposo se decanta, se lava con un poco de agua y por fin se lava con un poco de solución de sosa cáustica al 18 % (0,4 % NaOH) sobre el peso del benzol, luego se somete a una rectificación cuidadosa con uno de los aparatos más perfectos ya citados, calentando con vapor indirecto y teniendo separados los productos de cabeza que contienen sulfuro de carbono, algo de nitrilos y vestigios de aldehidos y cetonas; en los productos de cola existen también pequeñas cantidades de hidrocarburos de la serie del metano y en preponderancia nafta solvente; se mantiene separada la porción que destila entre 79° y 85° de la que destila entre 95° y 100° y de la porción entre 100° y 115° que contiene casi todo el toluol. Rectificando nuevamente la fracción entre 80° y 85° se obtiene benzol purísimo que destila por 99,5 % entre 80°,2 y 80°,8 a la presión de 760 mm de mercurio (cada mm en menos de la presión normal rebaja el punto de ebullición en aprox. media décima de grado).

De 100 Kg de benzol 90 % se obtienen prácticamente unos 70 Kg de benzol purísimo, 10 Kg de toluol puro y 5 % de nafta solvente; en todos estos tratamientos y aquellas rectificaciones ocurre una pérdida total de 12-15 %. El benzol puro así obtenido está también exento de tiofeno.

Para pequeñas cantidades se puede purificar al fin el benzol haciendo cristalizar por enfriamiento y exprimiendo o centrifugando los cristales para separar el toluol y sus homólogos líquidos.

El *benzol puro* debe destilar todo a 80°,4 a la presión normal, con una oscilación máxima de 0°,6 y usando un termómetro dividido en quintos o décimas de grado. Sacudido con un volumen igual de ácido sulfúrico puro concentrado el ácido no debe amarillear. Si contiene vestigios de tiofeno, tratándolo con isatina y ácido sulfúrico conc. da la coloración azul de la indofenina.

**Estadística del benceno.** Alemania produjo las siguientes cantidades de benceno: 700 t en 1896, 28000 t en 1901, 40000 t en 1904, 87214 t en 1910, 95000 t en 1911, 134762 t en 1912, y precisamente por  $\frac{8}{10}$  aprox. obtenidos

de los gases de los hornos de cok, el resto de la destilación del alquitrán y muy poco de las fábricas de gas. — El 30 % del benzol en Alemania se emplea en las fábricas de materias colorantes, y el 70 % como disolvente y para motores. En éstos se consumieron 3000 t en 1901, 7000 t en 1907, 17000 t en 1910, 35000 t en 1912 y 58000 t en 1913.

*Inglaterra* en 1909 exportó unos 115000 Hl y en 1911 unos 200000 Hl entre benzol y toluol brutos y unos 45000 Hl de nafta solvente.

En *Italia* se produjeron 2500 t de benzol (y bencina) en 1914, 43500 t en 1915. En 1918 se obtuvieron 2550 t de benzol del gas del alumbrado y en 1919 sólo 147 t, además de 145 t obtenidas del alquitrán en 1918 y 230 t en 1919. — *Italia* importó en 1909, 636 t benzol, y en 1911, 515 t.

*Francia* en 1913 producía 12000 t de benzol bruto, pero consumía 80000 t, de ellas 5000 en la industria química y el resto para motores de explosión (a menudo mezclado con 20 % de alcohol).

Los *Estados Unidos de América* en 1914 produjeron 9000 t de benzol y en 1916 unas 90000 t.

*España* importó las siguientes cantidades de benceno: 15513 Kg en 1918, 26205 Kg en 1919, 26358 Kg en 1920, por 13970 ptas., proveniente principalmente de Francia, Estados Unidos e Inglaterra.

### Hidrocarburos bencénicos de cadena lateral saturada

**Tolueno** (*toluol* o *metilbenzol*)  $C_6H_5 \cdot CH_3$ . Fórmase en la destilación seca del bálsamo de Tolú y de varias resinas, y en regular cantidad en la destilación del alquitrán. Hierve a  $110^{\circ},4$  y no se solidifica ni aun a  $-28^{\circ}$ ; su peso específico es 0,87 a  $15^{\circ}$ . Hállase en la proporción de 10-15 % en el benzol bruto I y en la de 25 % y más en el benzol bruto II.

El toluol se purga de los hidrocarburos de la serie grasa y del tiofeno que siempre lo acompañan (y que no se eliminan con la rectificación) lavándolo con ácido sulfúrico caliente adicionado de un poco de ácido nítrico; así se polimerizan las olefinas y se descompone el tiofeno; también se purifica el tolueno calentándolo con sodio metálico (1).

Del toluol comercialmente puro destila el 99 % antes de  $112^{\circ}$  y el 95 % entre  $108$  y  $110^{\circ}$  (dos gotas por segundo), no toma color cuando se agita

(1) El tolueno bruto contiene sensibles cantidades de hidrocarburos de la serie de las olefinas y del metano que tienen igual punto de ebullición. Elimínanse agitando el tolueno por 4 horas con 10 % de ácido sulfúrico de  $64^{\circ}$  Bé (87 %) (usando ácido más concentrado se pierde mucho toluol); se deja separar el ácido en reposo, se decanta rápidamente y se lava con sosa cáustica (dens. 1,03). En conjunto se tiene una pérdida de 5 %; una vez lavado se puede rectificar en seguida.

Reconócese que el toluol es *puro* agitándolo en una probeta con igual volumen de ácido sulfúrico de  $66^{\circ}$  Bé (95 %). Si el tolueno es puro, por el reposo se separan inmediatamente los dos estratos distintos y el ácido resulta incoloro o ligeramente pardusco y queda así durante 24 horas; en cambio, si el tolueno contenía hidrocarburos de las olefinas y del metano, al cesar la agitación se tiene toda una emulsión y los dos estratos se separan a los 5-10 minutos; el estrato ácido está colorado de naranja claro y al cabo de una hora se colora en verdoso en la parte superior y a las 24 horas se vuelve todo verde y hasta negro, despidiendo olor de  $SO_2$ .

mucho tiempo con ácido sulfúrico concentrado, y si se agitan, en probeta alta con tapón de vidrio, 90 cm<sup>3</sup> de toluol y 10 cm<sup>3</sup> de HNO<sub>3</sub> a 44° Bé, durante algunos minutos, el ácido nítrico debe teñirse en rojo transparente, y no en negro verdusco, sin espesarse.

El tolueno se usa en las fábricas de materias colorantes, de productos farmacéuticos, de perfumes, etc., y en estos últimos años para la fabricación del trinitrotolueno, que se emplea en gran cantidad como explosivo.

Oxidando electrolíticamente el tolueno, en suspensión en el ácido sulfúrico, con ánodo de peróxido de plomo, el oxígeno ataca al hidrógeno del núcleo bencénico y en una primera fase se forma o-cresol y p-cresol, y después por ulterior oxidación del ortocresol se forma toluilhidroquinona y toluquinona que queda disuelta en el tolueno; el p-cresol, en cambio, a través de p-oxibenzaldehído forma hidroquinona, que queda disuelta en el ácido sulfúrico separando así la cadena lateral.

**ESTADÍSTICA Y PRECIOS.** Antes de la guerra europea el tolueno puro costaba en Alemania unas 45 ptas. por quintal. — De los vapores de los hornos de cok de Birmingham se obtenía por término medio 1,4 Kg de tolueno puro por cada tonelada de carbón destilado.

Los *Estados Unidos de América* en 1914 produjeron 3200 t de tolueno, en 1915, 20000 t, y en 1916, 22400 t, casi todo usado en la fabricación de explosivos (trinitrotolueno).

*Italia* en 1915 produjo 1218 t de toluol.

La producción mundial de tolueno en 1900 se evaluaba en 6000 t y en 1913 en 10000 t.

**Xilenos** (*dimetilbencenos* o *xiloles*) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. En el xileno obtenido del alquitrán están contenidos los tres isómeros o, m, p, y el meta-xileno entra en la proporción de 70 a 80 %. No pueden separarse por destilación fraccionada, porque sus puntos de ebullición son muy próximos (o = 142°, m = 139°, p = 138°).

En cambio, tratándolos en frío con ácido sulfúrico concentrado se forman los ácidos sulfónicos del meta- y del ortoxileno, y queda inalterado el paraxileno. La sal sódica del ácido ortotoluensulfónico cristaliza más fácilmente que la del meta- y así se pueden separar los tres productos.

Con oxidantes, los xilenos dan los ácidos ftálicos.

Las fábricas de materias colorantes emplean especialmente el m-xileno y el producto comercial costaba antes de la guerra europea a unas 185 pesetas el quintal; el químicamente puro a 18 ptas. el Kg (el o-xileno químicamente puro costaba a 90 ptas. el Kg y el p-xileno a 50 ptas.).—Los *Estados Unidos de América* en 1915 produjeron 11000 t de xilol, especialmente para explosivos.

**Etilbenceno** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Obtiene-se por la síntesis de *Fittig* (pág. 11). Por oxidación forma ácido benzoico, a diferencia de los xilenos.

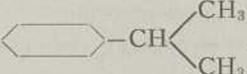
**Trimetilbencenos** C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (véase pág. 11). Existen los siguientes isómeros:

a) *Mesitileno* (sim. 1.3.5). Es un líquido de olor agradable, que hierve a 165° y su constitución está demostrada por la síntesis con acetona

o con alileno, por el hecho de que no da productos isómeros de sustitución, en el núcleo, y por los productos de oxidación: el ácido nítrico oxida sucesivamente y de un modo gradual las tres cadenas laterales; el ácido crómico las oxida todas a la vez.

b) *Seudocumeno* (asim. 1. 2. 4). Con la síntesis *Fittig* se obtiene del bromo-p-xileno (1. 4. 2) o del bromo-m-xileno (1. 3. 4), lo cual demuestra su constitución. Obtiénese en poca cantidad de los productos de destilación del alquitrán y se separa del mesitileno formando el ácido sulfónico, poco soluble.

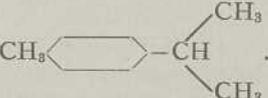
c) *n-Propilbenceno*  $C_6H_5(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)$ . Su constitución resulta de que con oxidantes forma ácido benzoico y de que por síntesis (*Fittig*) se obtiene del yoduro propílico y el bromobenceno, o bien de cloruro de bencilo  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$  y zinc-etilo.

d) *Isopropilbenceno* (o *cumeno*) . Por oxidación

da también ácido benzoico, pero se forma del benceno con yoduro isopropílico o yoduro propílico normal (en este caso requiere cloruro de aluminio para la transposición molecular); también se obtiene destilando el ácido cumínico  $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$  o del cloruro de benzal  $C_6H_5(CHCl_2)$  con zincmetilo.

**Tetrametilbencenos**  $C_6H_2(CH_3)_4$ . Los mejor conocidos son los siguientes isómeros: a) *Dureno* ( $s = 1. 2. 4. 5$ ) = s-tetrametilbenceno. Se encuentra en el alquitrán junto con el isodureno. Es sólido y huele a alcanfor. Prepárase sintéticamente con tolueno y cloruro metílico.

b, c) *Isodurenos*. Existen dos isómeros: (1. 2. 3. 4) y (1. 2. 3. 5) (pág. 11).

d) *p-metil-isopropilbenceno* = *cimeno* o *cimol* .

Es un líquido de olor agradable que hierve a  $185^\circ$ . En la Naturaleza se encuentra formado en el aceite de comino (*cuminum cyminum*) y en diversas esencias etéreas; puede también obtenerse del alcanfor calentándolo con anhídrido fosfórico, o bien del aceite de trementina con yodo.

Los oxidantes dan origen a varios ácidos.

e) *m-isocimeno*. Se encuentra en el aceite de resina.

**Exametilbenceno** (*meliteno*)  $C_6(CH_3)_6$ . Funde a  $164^\circ$ ; es tan estable que no se puede nitrar ni sulfonar, por no existir átomos de hidrógeno del núcleo. Oxidando con permanganato potásico se obtiene *ácido mélico* o *melítico*  $C_6(COOH)_6$ .

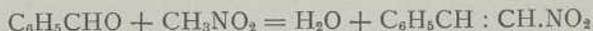
## Hidrocarburos de cadena lateral no saturada

Estos compuestos compórtanse en el núcleo como verdaderos derivados del benceno; y en la cadena lateral no saturada reproducen todas las reacciones de los derivados del metano no saturados.

**Estirol**  $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ . Hállase en el estoraque y también se forma calentando el ácido cinámico, el cual pierde  $CO_2$ :



Es un líquido de olor agradable, que hierve a  $146^\circ$ . Tiene tendencia a polimerizarse para formar el metaestirol. El estirol da en la cadena lateral los productos de adición con bromo, yodo, hidrógeno, etc., como los compuestos de la serie de las olefinas. Con ácido nítrico, el grupo  $NO_2$  se aplica a la cadena lateral formando la substancia de fórmula  $C_6H_5 \cdot CH : CHNO_2$  (nitroestirol), que se obtiene también tratando el aldehído benzoico con nitrometano:



y esto demuestra su constitución.

Con el estirol se ha preparado por síntesis el antraceno.

**Fenilacetileno**  $C_6H_5 \cdot C \equiv CH$ . Es un líquido de olor agradable que hierve a  $142^\circ$ . Se obtiene transformando la acetofenona  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  con  $PCl_5$ , en cloracetofenona  $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ , y tratando ésta con  $KOH$  para eliminar  $2 HCl$ ,

Obtiénese también del *ácido fenilpropióico*  $C_6H_5C \equiv C \cdot COOH$ , por destilación cuidadosa. Tiene analogía con el acetileno y forma compuestos metálicos; con ácido sulfúrico concentrado adiciona  $H_2O$  y forma acetofenona por subsiguiente dilución con agua.

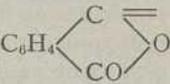
## B. Productos de substitución halogenados del benceno

Los halógenos reaccionan con el benceno y sus homólogos substituyendo uno o más átomos del hidrógeno y formando líquidos incoloros, más densos que el agua (alguna vez substancias cristalinas) que destilan sin alterarse; son solubles en alcohol y en éter.

En los diversos hidrocarburos aromáticos, el halógeno combinado al núcleo del benceno está unido mucho más enérgicamente que el que entra en las cadenas laterales: y en efecto, el primero no se puede substituir con  $OH$  ni aun mediante el hidrato de plata, y no da aminas con amoníaco; sólo el sodio, es decir, el alcoholato sódico, puede eliminar el halógeno a unos  $200^\circ$ .

En el clorotolueno, el cloro del núcleo está fuertemente unido, como en el clorobenceno, mientras que en el cloruro de bencilo  $C_6H_5CH_2Cl$  el cloro es fácilmente sustituible como en los derivados del metano. Para conocer si el halógeno está unido al núcleo o a la cadena lateral, se preparan los productos de oxidación, y así, oxidando el clorotolueno se obtiene ácido clorobenzoico  $C_6H_4Cl \cdot COOH$ , mientras que del cloruro de bencilo se obtiene ácido benzoico  $C_6H_5 \cdot COOH$ , y esto demuestra que en el primer caso el cloro está unido al núcleo y en el segundo caso a la cadena lateral.

La misma regla dada para distinguir esos isómeros puede aplicarse a los derivados del xileno, etc.

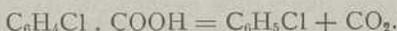
Para denominar más fácilmente los derivados aromáticos, vamos a dar los nombres de los diversos grupos, restos, residuos o *radicales aromáticos* más comunes (llamados también *residuos arílicos* o *arilos* que se indican por Ar): —OH fenólico, —CO<sub>2</sub>H carboxilo, —OCH<sub>2</sub> oximetilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>— bencénico o benzólico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>— bencilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO— benzoilo, CN— nitrilo, —SO<sub>3</sub>H sulfón o sulfónico, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡ bencenilo,  ftalilo, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH= bencilideno o bencileno o benzal. —C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>— difenileno, etc.

PRINCIPALES DERIVADOS BENCÉNICOS HALOGENADOS

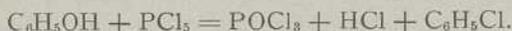
Fórmula bruta	NOMBRE	Punto de fusión	Punto de ebullic.	Peso específico	
<i>Cloroderivados</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Monoclorobenceno . . . . .	-45°	+132°	peso esp. 1,128 a 0°	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	o-diclorobenceno (1-2). . . . .	—	179°		
	m- " (1-3). . . . .	—	172°		
	p- " (1-4). . . . .	+53°	172°		
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	triclorobenceno- <i>v</i> -(1-2-3). . . . .	16°	218°		
	" <i>-as</i> (1-2-4). . . . .	63°	213°		
	" <i>-s</i> (1-3-5). . . . .	54°	208°		
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	tetraclorobenceno- <i>v</i> (1-2-3-4). . . . .	46°	254°		
	" <i>-as</i> (1-2-3-5). . . . .	50°	246°		
	" <i>-s</i> (1-2-4-5). . . . .	137°	244°		
C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub>	pentaclorobenceno. . . . .	86°	276°		
C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	hexaclorobenceno. . . . .	226°	326°		
<i>Bromoderivados</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	Monobromobenceno . . . . .	-31°	+155°		peso esp. 1,517 a 0°
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	o-dibromobenceno (1-2). . . . .	-1°	224°	peso esp. 2,003 a 0°	
	m- " (1-3). . . . .	+1°	220°	peso esp. 1,955 a 20°	
	p- " (1-4). . . . .	87°	219°	peso esp. 1,841 a 89°	
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub>	tribromobenceno- <i>v</i> -(1-2-3). . . . .	87°	—		
	" <i>-as</i> (1-2-4). . . . .	44°	275°		
	" <i>-s</i> (1-3-5). . . . .	120°	278°		
C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	tetrabromobenceno- <i>v</i> -(1-2-3-4). . . . .	—	—		
	" <i>-as</i> (1-2-3-5). . . . .	98°	329°		
	" <i>-s</i> (1-2-4-5). . . . .	175°	—		
C <sub>6</sub> Br <sub>6</sub>	hexabromobenceno . . . . .	>315°	—		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br.CH <sub>3</sub>	o-bromotolueno (1-2). . . . .	-26°	181°	peso esp. 1,422 a 20°	
	m- " (1-3). . . . .	-39°,8	184°	peso esp. 1,410 a 20°	
	p- " (1-4). . . . .	+28°	185°	peso esp. 1,392 a 20°	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> Br	bromuro de bencilo. . . . .	líq.	198°	peso esp. 1,438 a 22°	
<i>Yododerivados</i>					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	yodobenceno . . . . .	-30°	188°		
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub>	o-diiodobenceno (1-2). . . . .	+27°	286°		
	m- " (1-3). . . . .	40°	285°		
	p- " (1-4). . . . .	129°	285°		

MÉTODOS GENERALES DE FORMACIÓN. 1. El cloro y el bromo, a la luz directa solar, dan con el benceno productos de adición, p. ej.,  $C_6H_6Cl_6$  o  $C_6H_6Br_6$ ; en cambio, a la luz difusa (y mejor en presencia de indicios de yodo o de cloruro de aluminio o de tricloruro de antimonio, etc.), forman productos de sustitución. Para los homólogos del benceno, si la reacción se verifica en frío y en la obscuridad (o a la luz difusa) o en presencia de yodo (que actúa catalíticamente) el halógeno entra sólo en el anillo bencénico (también en caliente, en presencia de yodo), mientras que en caliente, o sometido a la acción directa de la luz solar, la sustitución se verifica en preponderancia sobre la cadena lateral.

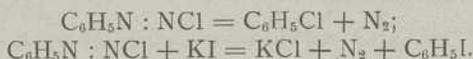
2. Calentando los ácidos halogenados con cal:



3. Robando oxígeno a los compuestos oxigenados (fenoles, alcoholes aromáticos, cetonas, ácidos, aldehidos) con  $PCl_5$ , p. ej.:



4. Hirviendo con cloruro cuproso o IK los diazocompuestos obtenidos de los correspondientes nitro- o amidocompuestos:



5. Los yododerivados se obtienen con yodo, pero en presencia de ácido yódico para oxidar el IH que se forma. Ordinariamente se obtienen por el método 4.º

6. El *yodobenceno*  $C_6H_5I$  puede adicionar 2 átomos de cloro para formar el *cloruro yodosobenceno*  $C_6H_5ICl_2$ , el cual, si se digiere con álcalis, da el *yodosobenceno*  $C_6H_5 \cdot I : O$ , que a su vez, por caldeo y por oxidación (con cloruro de cal) forma *yodilbenceno*  $2 C_6H_5IO = C_6H_5 \cdot I + C_6H_5IO_2$  o bien  $C_6H_5IO + O = C_6H_5IO_2$  (cristalino y explosivo).

Clorurando o bromurando el *tolueno* se forman en partes iguales los para- y ortoderivados; los metaderivados se obtienen indirectamente (de los diazocompuestos).

**Monoclorobenceno**  $C_6H_5Cl$ . Es un líquido casi incoloro, de peso específico 1,128; hierve a  $132^\circ$  y se congela a  $-45^\circ$ .

Prepárase industrialmente haciendo absorber por el benzol puro, puesto en un cilindro de hierro, en presencia de torneaduras de acero (que obra como catalizador, aunque en pequeño sirven también pequeñas cantidades de yodo), la mitad del cloro teóricamente necesario para la formación del monocloro (a tal fin se pesa de vez en cuando la bombona que da el cloro), pues de no hacerlo así se forman grandes cantidades de biclorobenceno (hasta más de 20 %), mientras que si la operación está bien conducida se forma menos de 5 %. Se procede luego a una destilación para recuperar el exceso de benzol no clorurado, y luego mediante una buena columna rectificante se obtiene el monoclorobenceno casi exento de bicloro (que tiene una fuerte tensión de vapor); en la caldera queda en preponderancia paradiclorobenceno sólido, mezclado con un poco de ortodiclorobenceno aceitoso.

El ácido clorhídrico que se desprende durante la cloruración  $C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl$  se hace pasar primero por una torre de cok con lluvia de agua para separar el benzol arrastrado y parte del HCl, y el resto de éste se separa en los cellarius (v. *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 247).

Si el benzol se separase en los cellarius, cubriría la superficie del agua y ésta ya no fijaría ácido clorhídrico.

Grandes cantidades de monoclorobenceno se emplean en la preparación del binitrofenol para la fabricación de materias colorantes (negro al azufre) y grandísimas cantidades se fabricaron durante la guerra de 1914-18 para preparar explosivos (binitro y trinitrofenoles).

**Diclorobencenos** (v. la tabla anterior)  $C_6H_4Cl_2$ . El para es sólido y se separa del orto aceitoso por expresión o centrifugación; no tiene mucho empleo y fué propuesto como anticriptogámico e insecticida (para la polilla es mejor que la naftalina).

**Cloruro de bencilo**  $C_6H_5CH_2Cl$ . Es un líquido incoloro, de olor irritante, funde a  $-49^\circ$  y hierve a  $178^\circ$ ; a  $15^\circ$  tiene un peso específico de 1,113. El primero en prepararlo fué *Cannizzaro* en 1853 y se forma clorurando el tolueno hirviendo. Este cloruro con acetato potásico da el derivado acetílico, con sulfhidrato potásico da un mercaptán y con amoníaco forma las bases amínicas. Hervido largo tiempo con agua se transforma en alcohol bencilico; hervido con nitrato de plomo da el benzaldehido; calentándolo con cobre muy dividido pierde el cloro y se condensa para formar dibencilo  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Sirve para preparar el aceite de almendras amargas y para numerosas síntesis aromáticas, porque su átomo de cloro puede ser fácilmente substituído.

El precio del producto comercial era de 4,25 ptas. el Kg y el del químicamente puro era de 7 ptas.

El *bromuro de bencilo* con IK da *yoduro de bencilo*. Estos derivados se forman también tratando el alcohol bencilico  $C_6H_5 \cdot CH_2OH$  con hidrácidos. Y por otra parte, si aquéllos se hierven con agua o soluciones de carbonato potásico, dan alcohol.

**Cloruro de benzal**  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  y *benzotricloruro*  $C_6H_5 \cdot CCl_3$ . Se obtienen clorurando largo tiempo el toluol hirviendo, o bien del aldehido benzoico y del ácido benzoico con  $PCl_5$  (1).

(1) En el laboratorio el *cloruro de benzal* se puede obtener del siguiente modo: Calientanse a la ebullición en un matraz provisto de agitador y de refrigerante de reflujo, 455 gr (5 mol) de tolueno puro y seco, con 10 gr de pentacloruro de fósforo (éste acelera la reacción, pero no es indispensable) y se hace burbujear cloro seco hasta conseguir un aumento de peso de 355 gr; la reacción es muy facilitada por la luz solar. A las 8 horas se obtiene una mezcla de tolueno, cloruro de bencilo, cloruro de benzal y *benzotricloruro* ( $C_6H_5CCl_3$ ) o *cloruro de bencenilo*; se destila con columna rectificante y se recoge la fracción que pasa entre  $160$  y  $225^\circ$  que contiene en preponderancia el cloruro de benzal, el cual por ulterior rectificación cuidadosa se obtiene puro.

En la industria la cloruración del tolueno para obtener cloruro de bencilo y

El cloruro de benzal hierve a  $204^{\circ}$  y tiene un peso específico de 1,295 a  $16^{\circ}$ ; el benzotricloruro funde a  $-22^{\circ}$  y hierve a  $213^{\circ}$  (peso específico 1,380 a  $14^{\circ}$ ).

Conócense derivados con halógenos mixtos y también el *exacloroexa-hidrobenceno*  $C_6H_6Cl_6$ . Se han preparado además diversos compuestos halogenados de los hidrocarburos aromáticos no saturados, p. ej el  $\beta$ -*bromoestírol*  $C_6H_5 \cdot CBr : CH_2$  y el  $\alpha$ -*bromoestírol*  $C_6H_5 \cdot CH : CHBr$ .

### C. Ácidos sulfónicos

Fórmanse directamente tratando los hidrocarburos aromáticos con ácido sulfúrico concentrado o fumante, o bien ácido clorosulfónico  $Cl \cdot SO_3H$ . En presencia de mercurio o de sulfato ferroso, que actúan como catalizadores, se obtienen rendimientos más elevados.

Son sustancias cristalinas muy solubles en agua y bastante higroscópicas; se separan del exceso de ácido sulfúrico mediante las sales de calcio o de bario que son solubles, o bien saturando la solución acuosa con NaCl y enfriando; así se separa la sal sódica del ácido sulfónico, que luego se descompone con la cantidad calculada de ácido mineral y se extrae con éter.

Con vapor recalentado y con HCl pierden el grupo sulfónico y regeneran el hidrocarburo aromático. Con  $PCl_5$  dan los cloruros ácidos, por ejemplo  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$ , que con carbonato amónico da la *sulfamida*  $C_6H_5SO_2NH_2$ . Por reducción enérgica pueden dar *tiofenol*  $C_6H_5SH$  (sulfhidrato de fenilo).

**Acido bencensulfónico**  $C_6H_5 \cdot SO_3H$ . Como ya hemos dicho, se obtiene haciendo reaccionar directamente el ácido sulfúrico concentrado sobre el benceno:  $C_6H_6 + H_2SO_4 = H_2O + C_6H_5 \cdot SO_3H$ . Siendo solubles sus sales de bario y de plomo, es posible separarlo del ácido sulfúrico sobrante.

Es muy estable y no se descompone por la ebullición con álcalis o con ácidos (como el ácido etilsulfónico), y en cambio si se calienta con HCl a  $50^{\circ}$  o directamente con vapor de agua recalentado, con ácido fosfórico en solución concentrada, adiciona agua para regenerar el benceno:  $C_6H_5SO_3H + H_2O(HCl) = C_6H_6 + SO_4H_2$ . Destilándolo con cianuro potásico, forma el benzonitrilo:  $C_6H_5 \cdot SO_3K + KCN = SO_3K_2 + C_6H_5CN$ .

Fundido con álcalis, forma el fenol:  $C_6H_5SO_3K + KOH = SO_3K_2 + C_6H_5OH$ . Con  $PCl_5$  forma el *bencensulfocloruro*:  $C_6H_5SO_3H + PCl_5 = POCl_3 + HCl + C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  (descomponible por el agua).

El bencensulfocloruro, con amoníaco y carbonato amónico o con aminas primarias o secundarias forma *bencensulfamidas* más o menos subs-

---

de benzal no puede hacerse en recipientes de hierro, como se hace en la cloruración del benceno, porque en presencia del hierro el cloro ataca al núcleo bencénico y no a la cadena lateral. Usanse por esto recipientes de hierro esmaltado.

tituidas que cristalizan bien:  $C_6H_5SO_2NH_2$ ,  $C_6H_5SO_2NHR$ ,  $C_6H_5SO_2NR_2$ . Como las aminas terciarias no pueden dar esta reacción, es así posible separarlas de las otras aminas. Por el carácter muy ácido del grupo  $SO_2$ , el grupo amídico no da sales, pero también su hidrógeno puede ser substituído por metales, por ejemplo tratándolo con  $NaOH$ , en la cual es soluble. El anhídrido sulfúrico transforma al benceno en *sulfobencida* (sulfona)  $(C_6H_5)_2SO_2$ .

Nitrando el ácido bencensulfónico se obtiene en preponderancia ácido *m*-nitrobencensulfónico, mezclado con los derivados orto y para.

Reduciendo el ácido paranitrobencensulfónico, se obtiene el *ácido sulfanílico* (ácido *p*-amidobencensulfónico)  $C_6H_4NH_2 - SO_3H$  (descubierto por *Gerhardt* en 1845) que también se obtiene calentando la anilina con ácido sulfúrico fumante (o calentando el sulfato de anilina a  $200^\circ$ ).

Tanto el ácido meta como el para (sulfanílico) sirven para la fabricación de materias colorantes artificiales y ambos se pueden diazoar.

Los compuestos sulfónicos y sus sales tienen importancia en la industria de las materias colorantes, porque éstas se vuelven solubles en el agua y fácilmente aplicables a la tintura de las fibras textiles.

Conócense también ácidos polisulfónicos del benceno y de sus homólogos, y varios de ellos sirven para separar los hidrocarburos aromáticos isómeros.

## D. Fenoles

Los fenoles tienen grupos oxhidrlicos en lugar de uno o más átomos de hidrógeno del núcleo bencénico. Presentan un olor característico (ácido fénico, timol), algunos son parcialmente solubles en agua, todos son solubles en alcohol y en éter; destilan inalterados y tienen acción antiséptica más o menos marcada.

Tienen propiedades que recuerdan en parte las de los alcoholes terciarios y en parte las de los ácidos débiles: se forman éteres por acción de los derivados halogenados alquílicos sobre los sodi derivados de los fenoles, obteniéndose así, p. ej., el anisol  $C_6H_5 \cdot OCH_3$ , y el sulfato de fenilo  $C_6H_5 \cdot OSO_3H$ , siendo este último fácilmente saponificable. Por otra parte, resisten a los oxidantes, y el ácido nítrico da productos de substitución. Truecan con alguna dificultad el grupo  $OH$  por  $Cl$  por la acción de  $PCl_5$ . Actúan como ácidos débiles, pero forman sales estables con los álcalis, solubles en agua; mas son descompuestas hasta por el ácido carbónico y conducen mal la corriente eléctrica.

Los halógenos y el ácido nítrico substituyen con mayor *facilidad* al hidrógeno bencénico de los fenoles que al del benceno y de sus homólogos, y así el fenol se puede precipitar cuantitativamente aun en solución diluída, en estado de tribromofenol, mediante agua de bromo.

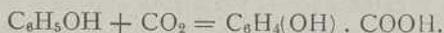
Naturalmente, si el grupo  $OH$  en vez de estar unido al núcleo se une a la cadena lateral, en vez de fenoles se obtienen verdaderos alcoholes aromáticos.

Oxidando los homólogos del fenol se obtienen oxiácidos, es decir, se oxida la cadena lateral y quedan intactos los grupos fenólicos.

Destilados con polvo de zinc, los fenoles dan los hidrocarburos aromáticos correspondientes.

En solución acuosa neutra, los fenoles dan con cloruro férrico o con hipoclorito cálcico, o a veces con yodo, una coloración característica violeta, verde, etc. En general ejercen acción *reductora*.

Con ácido nitroso forman isonitrosoderivados (oximas) y en presencia de ácido sulfúrico concentrado forman soluciones intensamente coloradas que con potasa cáustica pasan a azules (*reacción de Liebermann*). Las sales sódicas o potásicas de los fenoles (*fenatos*), con ácido carbónico (o  $\text{Cl}_4\text{C} + \text{HOK}$ ) forman los oxiácidos aromáticos:



Con cloroformo y NaOH dan en cambio los respectivos aldehidos.

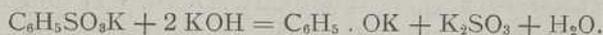
Reaccionan con los diazocompuestos y otras varias sustancias, formando materias colorantes. Con  $\text{ZnCl}_2$  (o  $\text{CaCl}_2$ ) y amoníaco, los fenoles cambian el OH por  $\text{NH}_2$ .

Con aldehido fórmico dan productos de condensación resinosos característicos (v. pág. 60 bakelita). Los fenoles más comunes se obtienen del alquitrán de hulla y de madera (v. págs. 26, 29 y más adelante)

### a) Fenoles monovalentes

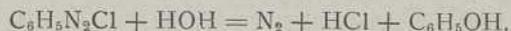
Encuéntranse solos o junto con los fenoles polivalentes, y en parte esterificados [p. ej. en el guayacol  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot (\text{OCH}_3)$ , en el creosol, etc.], en el alquitrán obtenido por destilación seca de la madera o de la hulla. Sepáranse de los aceites del alquitrán por medio de la sosa cáustica que los vuelve solubles, y una vez separados se ponen en libertad por un ácido mineral y se someten a destilación fraccionada.

Prepáranse también industrialmente fundiendo las sales de los ácidos sulfónicos con álcalis, a  $300^\circ$ , en recipientes de hierro (en el laboratorio se emplean vasijas de plata):



Si en el núcleo existen átomos de cloro, también éstos son substituídos por hidroxilos.

Fórmanse fenoles por ebullición de los diazocompuestos con agua ligeramente acidulada con ácido sulfúrico:



Oxidando el benceno con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o bien con oxígeno en presencia de cloruro de aluminio, se forman también fenoles.

Los átomos de cloro o de  $\text{NH}_2$  unidos al núcleo, pueden ser substituídos por OH mediante la acción de NaOH, pero sólo en el caso de que existan otros grupos fuertemente negativos ( $\text{NO}_2$ ).

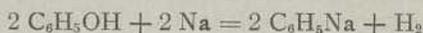
FENOLES MÁS IMPORTANTES

Fórmula	NOMBRE	Punto de fusión	Punto de ebullición	Peso específico
$C_6H_5.OH$	Fenol (oxibenceno)	+42°,5	183°	1,039 a 58°,5
$CH_3.C_6H_4.OH$	o-Cresol u oxitoluol (1-metil-2 oxibenceno)	30	191	1,043 a 23°
"	m- " (1 " 3 " )	4	203	1,035 a 13°,6
"	p- " (1 " 4 " )	36	202	1,034 a 18°
$(CH_3)_2.C_6H_3.OH$	o xilenol-v. (1-2 dimetil 3 oxibenceno)	73	213	—
"	" " -as. (1-2 " 4 " )	65	222	—
"	m- " v. (1-3 " 2 " )	49	—	—
"	" " -as. (1-3 " 4 " )	25	209	1,036 a 0°
"	" " -sim. (1-3 " 5 " )	63	218	—
"	p- " — (1-4 " 2 " )	75	209	0,971 a 81°
$C_2H_5.C_6H_4.OH$	o-etilfenol (1 etil-2-oxibenceno)	liq.	203	1 037 a 0°
"	m- " (1- " 3 " )	-4°	214	1,040 a 0°
"	p- " (1- " 4 " )	+15	219	—
$(CH_3)_3C_6H_2.OH$	mesitol (1-3-5 trimetil-2 oxibenceno)	71	219,5	—
"	seudocuminol (1-2-4-trimetil-5-oxibenceno)	73	235	—
"	hemelitenol (1-2-3 " 5 " )	81	—	—
$C_3H_7.C_6H_4.OH$	p propilfenol (1-propil-4 oxibenceno)	liq.	232	1,009 a 0°
$(CH_3)_2CH.C_6H_4.OH$	p isopropilfenol (1-metoetil 4 oxibenceno)	61	229	—
$(CH_3)_4C_6H.OH$	preñitenol (1-2-3-4-tetrametil-4-oxibenceno)	87	266	—
"	durenol (1-2-4-5 tetrametil 3 oxibenceno)	117	250	—
$(CH_3)_2.CH.C_6H_3.(CH_3)OH$	carvacrol (1-metil-4 metoetil-2-oxibenceno)	0,5	257	0,979 a 20°
"	timol (1 metil-4-metoetil-3-oxibenceno)	50	232	0,982 a 9°,6
$(CH_3)_3C.C_6H_3.OH$	p terciarbutilfenol (1-dimetoetil 4 oxibenceno)	99	238	0,908 a 114°
$(CH_3)_5C_6OH$	pentametilfenol (1-2-3-4-5 pentametil-6-oxibenceno)	125	267	—
$(C_2H_5)(CH_3)_2.C_6H_3.OH$	terciaramilfenol (1'-1'-dimeto-1-propil-2-oxibenceno)	94	266	—
$(C_2H_5CH_2)_2CH.C_6H_3.OH$	eptilfenol (1'-propo-1-butil-4 oxibenceno)	71	281	—
$(C_6H_{13})(CH_3)CH.C_6H_3.OH$	octilfenol (1'-meto-1-eptil-4-oxibenceno)	liq.	—	—
$C_{16}H_{33}.C_6H_4.OH$	exadecilfenol (exodeciloxibenceno)	77,5	260 (16 mn )	—
$C_{18}H_{37}.C_6H_3.OH$	octadecilfenol (octodeciloxibenceno)	84	277 (15 mm)	—

**Fenol**  $C_6H_5 \cdot OH$ . Se ha llamado también *ácido fénico*, *ácido carbólico* y *alcohol fénico*. Runge lo descubrió en el alquitrán; hállase en pequeña cantidad, combinado, en la orina.

Se separa de los aceites de alquitrán (págs. 26 y 29) tratándolos con soluciones de sosa cáustica (peso específico 1,09) y agitando la masa con una corriente de aire: así se extrae primero el fenol, que tiene carácter ácido más marcado, después los cresoles, y por último con solución de sosa cáustica más concentrada, se puede disolver también gran parte de los aceites neutros de alquitrán. Una vez decantada la solución alcalina de fenol, se purifica en una corriente de vapor de agua que expulsa la naftalina, etc. Entonces se libera el fenol con  $H_2SO_4$  ó  $CO_2$  (y aun con los gases de la chimenea), se lava varias veces con agua y así se tiene el *ácido fénico bruto* (con 40 % de fenol, siendo el resto creosota, etc.) de peso específico 1,05 a 1,06 (1); cuando se separa el fenol con  $CO_2$  en las aguas madres queda una solución de carbonato sódico, que una vez hervida con cal regenera la sosa cáustica, que vuelve a entrar en el ciclo de transformaciones.

H. Borch (D. R. P. 322242 de 1919) propuso extraer todo el fenol de los aceites de alquitrán tratándolos directamente con sodio metálico:



y como en la reacción no se forma agua, no hay inversión de la reacción como en el caso de la sosa cáustica.

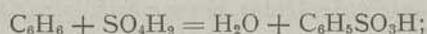
Se purifica por repetidas destilaciones entre 175° y 185°, o mejor con rectificación hasta que cristaliza a la temperatura ordinaria y no se enrojece al aire. Para purgarlo de los últimos vestigios de cresol, se diluye con 12-15 % de agua y se hace cristalizar su hidrato a -8° hasta -10° (el hidrato del cresol cristaliza a -20°) se centrifuga y después por destilación de los cristales se consigue el valor de 99 %; repitiendo la operación y aun a veces destilando en el vacío en recipientes especiales, se obtiene químicamente puro. Mínimas cantidades de agua bastan para impedir la cristalización a la temperatura ordinaria.

*Preparación sintética del ácido fénico.* Cuando el benzol puro cuesta poco, esa preparación puede resultar industrialmente conveniente. En

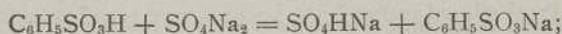
(1) **Ensayo comercial del ácido fénico.** El fenol comercial más puro funde a 39°; otros tipos puros funden a 30-35° y hierven a 183-186°. El fenol, cuando es puro, debe disolverse completamente en 15 partes de agua y por evaporación no debe dejar residuo. La determinación cuantitativa exacta del ácido fénico puro (cuando no contiene cresoles, los cuales se comportan como el fenol) se hace por transformación en tribromobenzol según el método *Koppeschaar*. No se conocen reacciones características para distinguir los fenoles de los cresoles, pero estos últimos son menos solubles en agua. Un método aproximado, usado en la práctica y propuesto también por la farmacopea germánica para determinar el fenol contenido en el ácido fénico bruto, es el siguiente: 10° volúmenes de producto se agitan prolongadamente en una probeta graduada con 90 volúmenes de NaOH de peso específico 1,079, se deja en reposo hasta la separación limpia de los dos estratos y el aceite no disuelto se mide y calcula como no-fenol; una vez separado el aceite, se acidifica el resto con HCl, se agrega cloruro de sodio para que se separe todo el fenol y después de dejar en reposo, se lee el volumen de éste.

tiempo de la guerra anglo-boer Inglaterra tenía gran necesidad de fenol para la Cruz Roja, y Alemania se lo proporcionó sintético obtenido del benceno. Después de la guerra el precio del fenol se normalizó y convino extraerlo de los aceites de alquitrán. Durante la guerra europea (1914-18) se consumieron enormes cantidades de fenol, no sólo como desinfectante, sino más especialmente para la preparación del ácido pícrico, como explosivo rompedor. El fenol del alquitrán fué absolutamente insuficiente y entonces en todas las naciones beligerantes se inició en vastísima escala la fabricación del *fenol sintético* partiendo del benceno. En Italia, la «Società Italiana Prodotti Esplosivi» de Cengio producía por sí sola 16000-20000 Kg diarios. En Francia, las «Usines du Rhône» producían hasta 12000 Kg diarios, y otro tanto se hacía en Alemania, Inglaterra y los Estados Unidos de América.

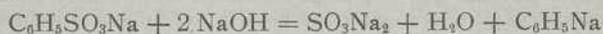
Usase benceno purísimo, que se deja caer lentamente en una caldera de fundición con camisa para la calefacción por vapor; en la caldera se pone primero la cantidad establecida de ácido sulfúrico concentrado (1) y se agita primero sin calentar y por último calentando hasta 115° de modo que se obtenga ácido bencenmonosulfónico:



para separarlo luego del exceso de ácido sulfúrico en que está disuelto, se vierte la masa ácida en una solución caliente casi saturada de sulfato sódico. Por enfriamiento lento se separa una masa cristalina de *bencensulfonato sódico*:



se centrifugan los cristales y éstos se vierten poco a poco en una caldera que contiene sosa cáustica fundida, calentando al fin hasta 320°; la masa fundida de *fenato sódico* y de sulfato sódico:



se vierte en un poco de agua y así se separa cristalizado el sulfato sódico, mientras queda en disolución el fenato sódico. Después de filtrar se agrega a la solución la cantidad necesaria de ácido sulfúrico diluido para poner en libertad todo el ácido fénico que flota en la solución acuosa de bisulfito sódico; se decanta y el ácido fénico bruto así obtenido se destila en el vacío para recoger ácido fénico purísimo que funde a 42°<sub>5</sub>; enfriándose forma una masa de cristales blanquísimos.

(1) La cantidad de ácido sulfúrico que hay que emplear depende de su concentración y del hecho de que el benceno cesa de sulfonarse por debajo de cierta concentración del ácido sulfúrico; pero como a medida que el benceno reacciona se forma agua, que pasa a diluir el restante ácido sulfúrico, se comprende que habrá el máximo interés y la máxima economía en usar desde el principio ácido sulfúrico muy concentrado. Para establecer si en la sulfonación se ha formado *ácido bencendisulfónico*, se determina la acidez de la masa teniendo en cuenta que por cada molécula de ácido bencendisulfónico formado se rebaja a la mitad la acidez de la molécula de ácido sulfúrico, porque en lugar de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bibásico se ha formado un grupo sulfónico monobásico  $\text{SO}_3\text{H}$ . Parece no obstante que agregando pequeñas cantidades de yodo se logra sulfonar con ácido más diluido (Ray y Dey, 1920).

También puede obtenerse fenol sintético del clorobenzol por el método *Bergius* y *K. H. Meyer*, de 1911, calentando clorobenzol con agua ligeramente alcalina a 300° bajo presión.

*Propiedades.* El fenol puro cristaliza en largas agujas incoloras que funden a 42°,5; hierve sin alteración a 181°. Basta una cantidad mínima de agua para que se mantenga líquido, aun a la temperatura ordinaria. Su peso específico es 1,084 a 0° y 1,070 a 25°; se disuelve en 20 partes de agua a 16° o en 8 partes a 77° y en toda proporción a 84°, y 100 partes de fenol a 9° se disuelven en 23 partes de agua; es muy soluble en alcohol y en éter; despide olor característico (menos marcado en el fenol sintético), es venenoso (1 gr sobre una herida u 8 gr ingeridos pueden producir la muerte; como contraveneno sirve el sacarato de cal o el sulfito sódico) y tiene un gran poder antiséptico y de aquí que se use mucho en Medicina y Cirugía como *desinfectante* (1); en muchos casos se ha substituído por otros desinfectantes (sublimado corrosivo, cresoles, etc.) que no tienen el desagradable olor del fenol.

La máxima acción desinfectante la ejerce el fenol en solución acuosa y también en presencia de ácidos, porque está en parte dissociado en sus iones  $C_6H_5O'$  y  $H'$ ; mientras que, según *Flügge*, en solución de alcohol puro o de aceite carece de acción desinfectante por no estar dissociado. Usase para fabricar ácido pícrico, ácido salicílico y materias colorantes.

Se disuelve en los álcalis cáusticos (formando *fenatos*, p. ej.  $C_6H_5 \cdot ONa$ ),

(1) La acción de los **antisépticos o desinfectantes** (tomo I, pág. 228) depende de la naturaleza química de la substancia antiséptica y en parte de la cantidad y de la naturaleza de la substancia que se desinfecta. La acción tóxica de los antisépticos consiste en una reacción química que verifican con los albuminoides del plasma de las células vivas, y la intensidad de esta acción es distinta según la mayor o menor afinidad que el plasma tiene con los diversos antisépticos, el grado de concentración, el tiempo que dure la acción, etc. En ciertas soluciones bastante venenosas y muy diluídas (y el límite de la dilución para que aun se verifique la combinación entre albuminoides y antisépticos varía con la naturaleza de éstos) ciertos organismos fijan el metal del antiséptico (p. ej. cobre o mercurio de las respectivas sales), y mientras la solución restante ya no da la reacción con ácido sulfhídrico, esta reacción se produce evidentemente con las células de los fermentos o bacterias que han fijado aquellos metales. He aquí un cuadro que da una idea aproximada de las dosis de los diversos antisépticos necesarias para matar 10 gramos de fermentos de la cerveza (con 30 %, es decir, 3 gr de substancia seca):

0,05 a 0,1 gr de ácido fénico	0,01 a 0,02 gr de nitrato de plata
0,02 » 0,04 » » aldehído fórmico	0,05 » 0,10 » » sulfato de zinc
1,00 » 2,00 » » aldehído etílico	0,05 » 0,10 » » acetato de plomo
0,50 » 0,70 » » aldehído o-oxibenzoico	0,05 » 0,10 » » ácido clorhídrico
0,2 » 0,5 » » ácido acético	0,05 » 0,10 » » sosa cáustica
0,001 » 0,002 » » sulfato de cobre	0,02 » 0,05 » » permanganato potásico
0,005 » 0,01 » » sublimado corrosivo	0,015 » 0,03 » » cloro
0,05 » 0,10 » » fluoruro de sodio	0,5 » 1,00 » » ácido tánico
0,01 » 0,025 » » ácido fluorhídrico	

pero estos valores pueden ser notablemente modificados al variar la naturaleza de la substancia que se trata de desinfectar.

A veces las soluciones más concentradas son menos activas que las más diluídas, pero la actividad depende también de la naturaleza del disolvente.

pero no en los carbonatos alcalinos. Disuélvese algo en las soluciones acuosas de bencensulfonato sódico. De las soluciones acuosas de los fenatos alcalinos, el ácido carbónico separa ácido fénico. Con aldehído fórmico da una condensación resinosa (*resina artificial, bakelita*, v. pág. siguiente). Una viruta de pino bañada en HCl se tiñe de verde azulado en contacto del fenol. Vestigios de fenol, hasta 1 parte por 40000 partes de agua, se descubren agregando agua de bromo, que da un enturbiamiento en copos blancos por formación de tribromofenol.

Con hidrógeno en presencia de níquel a  $160^{\circ}$ , el fenol se transforma cuantitativamente en *cicloexanol*, a  $230^{\circ}$  en *cicloexanona*. El fenol coagula los albuminoides.

*Estadística.* El ácido fénico importado por *Italia* ha sido el siguiente: 1882 quintales en 1907, 4000 en 1910, 8102 en 1911, 3305 (bruto) en 1913, por 198300 liras, 4419 (puro) en 1915, 7640 quintales en 1916, por 2292000 liras, 4980 quintales en 1918, por 3984000 liras, 1937 quintales en 1919, 1065 quintales en 1920 y unos 400 quintales en 1921.

La importación italiana durante la guerra sirvió para la Cruz Roja, mientras que la demanda para explosivos la atendió la fábrica SIPE de Cengio con fenol sintético, que acabó de llenar también las necesidades de la Cruz Roja.

En 1913 los *Estados Unidos de América* producían 75 t de fenol, y en 1916 produjeron 10000 t, casi todo sintético, destinado en parte a las Cruces Rojas europeas y a las fábricas de ácido pícrico.

En *Francia* en 1913 se produjeron 1000 quintales de fenol sintético y en 1917 para las fábricas de ácido pícrico y para la Cruz Roja la producción superó los 45000 quintales.

*Inglaterra* en 1913 exportó 80000 quintales de ácido fénico bruto, por 4000000 de ptas., y durante la guerra europea fabricó y en parte exportó enormes cantidades de fenol sintético; en 1919 la exportación fué sólo de 65000 quintales y en 1920 de 90000 quintales.

*Alemania* en 1905 importó 55375 quintales de ácido fénico bruto a 35 pesetas el quintal y exportó 53000 quintales de ácido fénico refinado a 73 pesetas el quintal, por 3880000 pesetas; en 1908 importó 39825 quintales (procedentes de *Inglaterra*) y exportó 44476 quintales (de ellos 13000 a *Rusia* y 8000 a los *Estados Unidos*).

El precio del ácido fénico comercial obscuro al 25-30% era en la *anteguerra* de unas 16 a 20 ptas. el quintal; al 50-60%, 25 a 30 ptas.; al 100%, 38 a 50 ptas.; el claro de 42 a 70 ptas.; el fenol puro redestilado, cristalizabile que funde a  $35^{\circ}$ , se vendía a 137 ptas.; el químicamente puro, en cristales, a 170 ptas.; el sintético a 185 ptas.; el *fenato de calcio* al 20% a 20 ptas. y el mismo al 50% a 36 ptas. el quintal.

Durante la guerra europea el fenol sintético alcanzó precios elevadísimos, hasta 10 ptas. el Kg (en algunos casos excepcionales y por especulaciones se vendió hasta a 25 ptas. el Kg), pero en 1919, 1920 y 1921 el precio bajó gradualmente hasta 5 ptas. el Kg y casi en todas partes ha cesado completamente la obtención del ácido fénico sintético partiendo del *benzol* puro.

**Bakelita.** Es el producto de condensación que se obtiene calentando el ácido fénico con aldehído fórmico; tiene el aspecto y el comportamiento de ciertas resinas y de ciertas substancias plásticas. Fué preparada y patentada en 1907 por *L. H. Bäkeland* en los Estados Unidos de América. Fué entregada al comercio en 1909 por la *Bakelit-Gesellschaft* de Berlín, concesionaria para Europa de las patentes *Bäkeland*. Casi al mismo tiempo *H. Lebach* obtuvo un producto semejante que denominó *resinita* y fué introducida en el comercio por la casa *Knoll & Co.* de Ludwigshafen.

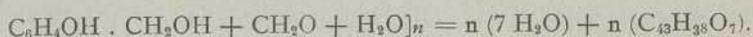
Ya desde 1872 *Ad. Baeyer* estudiando la reacción entre fenoles y aldehídos había observado que a menudo junto con productos bien definidos y cristalizables, se formaba una abundante masa resinosa, que rebajaba los rendimientos de aquella reacción, y ya desde entonces anunció alguna aplicación industrial de tal reacción y de tales resinas.—En 1891, cuando se consiguió fabricar en vasta escala el aldehído fórmico a precio conveniente, *Kleeberg* volvió a emprender el estudio de aquella reacción haciendo reaccionar los fenoles con el formaldehído, en presencia de un ácido fuerte (HCl) como condensante y obtuvo una masa resinosa, pero espumosa por la inclusión de muchas burbujas, insoluble en todos los disolventes y resistente a los ácidos y a los álcalis; el producto no era comercial por lo esponjoso y porque retenía con tenacidad el ácido mineral; la reacción en determinado momento se hacía demasiado enérgica y difícilmente regulable.—En 1899 *Act. Smith* (D. R. P. 112685) trató de atenuar los efectos del calor de la reacción demasiado viva agregando a la masa un disolvente (alcohol metílico o amílico) y substituyó el formaldehído por acetaldehído, que da una reacción menos enérgica (pero es más caro) y al fin para expulsar el disolvente debía calentar por 30-40 horas; pero la masa colada en los moldes se contraía y deformaba. *A. Luft* en 1902 (D. R. P. 149552 y pat. adicional 2485 de 1904) trató de evitar tal contracción agregando glicerina y alcanfor y así obtuvo una masa transparente semejante al celuloide, pero excesivamente frágil y por lo tanto no práctica (hasta en estado pastoso, al caer al suelo se rompía en fragmentos). *L. Blumer* en 1902 (D. R. P. 172877) calentó una mezcla correspondiente a 2 moléculas de fenol, 2 de formaldehído y una de un oxiácido (p. ej. ácido tartárico) y obtuvo una resina fusible y soluble en alcohol o en sosa cáustica, que fué entregada al comercio como *substitutivo del lacre*, pero la reacción era difícilmente regulable, y por lo tanto no se obtenía un producto de propiedades constantes.—En 1905-1908 *Story* (D. R. P. 173990 y pat. belga adicional 210965 de 1908) obtuvo una buena resina sin usar disolventes y condensantes, pero empleando un gran exceso de fenol con respecto al aldehído, calentando por algunos días por debajo de 100° y expulsando al fin el exceso de aldehído. El método es demasiado largo y requiere fenol purísimo.

En 1907 *L. H. Bäkeland* de Yonkers-New-York hizo un estudio sistemático, teóricamente y técnicamente completo, que condujo a un éxito práctico maravilloso. Demostró que según las condiciones de temperatura y de los reactivos de condensación se obtienen los tres productos siguientes, distintos entre sí (pat. ingl. 21566 de 1908; pat. norteamericana 942809 y D. R. P. 223714, 226887, 231148, 233803, 237790):

1.º De fenoles y formaldehído con condensantes ácidos obtuvo los

llamados *substitutivos del lacre*, fácilmente fusibles en caliente y solubles en alcohol, acetona, álcalis, etc.

2.º Si en vez de fenoles se condensan alcoholes fenólicos, p. ej. *saligenina*  $C_6H_4OH \cdot CH_2OH$ , calentándolos a  $150^\circ$  en presencia de ácido sulfúrico, se forma una masa resinosa, llamada *saliretina*, que es casi insoluble en los diversos disolventes, no funde en caliente, pero se reblandece; el producto sería un anhídrido polimerizado de la saligenina:



3.º Produciendo la condensación de fenoles y formaldehido con álcali (menos de la quinta parte del necesario para formar fenato sódico) se pueden obtener los tres importantes productos siguientes:

*Bakelita A*: calentando prolongadamente a una temperatura inferior a  $100^\circ$ , se obtiene una masa viscosa o líquida en caliente, sólida y frágil en frío, soluble en varios disolventes; resulta de una *parcial* anhidrización del producto de condensación de fenoles y formaldehido.

*Bakelita B*: se forma manteniendo algún tiempo la bakelita A a una temperatura algo superior a  $100^\circ$ ; es un producto resinoso insoluble en los diversos disolventes, en los cuales a veces se hincha, sin disolverse; no es fusible en caliente, pero se reblandece, y entonces puede tomar diversas formas en moldes especiales. Este producto puede considerarse como una completa anhidrización de la bakelita A.

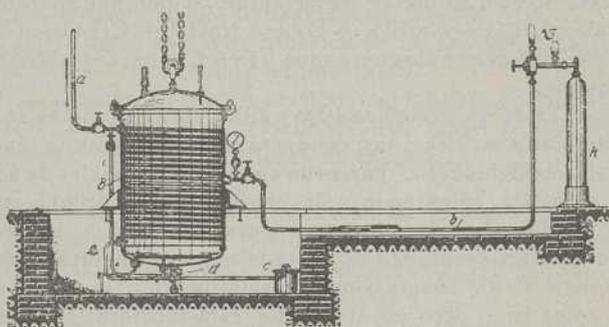
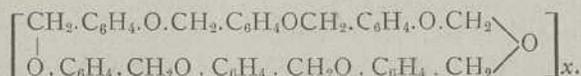


Fig. 21.

*Bakelita C*: se obtiene calentando a  $160-180^\circ$  la bakelita B, pero para obtener una masa exenta de burbujas de aire y no esponjosa, el calor debe actuar en autoclave a una presión de aire o de  $CO_2$  de 6-8 atmósferas, como está esquemáticamente representado en la figura 21, donde *k* representa la bomba de  $CO_2$  comprimido, *v* la válvula de reducción de la presión, *b* el tubo que conduce el gas comprimido al autoclave, *a* el tubo que lleva el vapor recalentado al serpentín interno *b* de calefacción, vapor que sale por el tubo *e* y se condensa en la válvula de retención *C*; con el tubo *i* se puede, si se quiere, dar también vapor directo al autoclave. Una mezcla para formar bakelita puede prepararse, p. j., con 100 partes de fenol, 60-120 partes de formaldehido concentrado y 4-12 partes de amoníaco

acuoso comercial. En caliente la masa se vuelve líquida, luego viscosa y abandona una capa de agua en la superficie, que luego se evapora; la reacción se puede detener en la fase A, o B, o C.

La bakelita C se puede considerar como un producto de polimerización de la bakelita B. Si la bakelita B correspondiese (y parece que no es idéntica) a la saliretina, la constitución de la bakelita C se podría representar así:

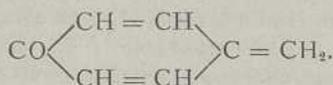


No es plástica ni aun en caliente, es dura, no se deja rayar por la uña, tiene una densidad de 1,25, resiste bien a la presión, al choque, al calor, y no se reblandece ni aun a 300°; por encima de esta temperatura se carboniza, ardiendo difícilmente sin llama. Resiste bien a la acción de la humedad, de los ácidos y de los álcalis, y sólo con ácido sulfúrico o nítrico concentrados calientes es algo atacada. Es un excelente aislante del calor y de la electricidad, se deja trabajar bien al torno y a la sierra. En estado puro se presenta transparente como el vidrio, ligeramente amarillenta, pero en la fabricación se puede colorear a voluntad la masa con soluciones alcohólicas de materias colorantes de anilina.

En 1907 *H. Lebach*, casi al mismo tiempo que *Bakeland*, descubrió que en vez de álcali se pueden usar como condensantes sales básicas que en caliente se disocian en un ácido débil y un álcali fuerte (p. ej. fosfato trisódico, borato sódico, aminas y mejor sulfito sódico que reacciona con el formaldehído:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{CH}_2\text{OHSO}_3\text{Na}$ ); propuso también usar exametilentetramina (tomo I, págs. 283 y 368) en vez del aldehído fórmico.

*F. Pollak* (D. R. P. 263109 de 1909 y 1913) obtuvo resinas semejantes, pero no idénticas a las bakelitas, condensando 70,5 partes de fenol, 42 partes de paraformaldehído, 13,5 partes de agua, con 0,6 partes de ácido fenol-sulfónico (al 5 %), calentando a la ebullición con reflujo en baño de aceite: al cabo de algunas horas se separa la resina, y el agua superpuesta se deja evaporar; luego se vierte la masa en moldes, donde se deja algunas horas a 75-100°, hasta completa solidificación; la masa expuesta al aire toma color rojo, pero en el interior está incolora; la coloración se atribuyó a formación de productos del di y trifenilmetano. *Pollak* ha denominado su resina *Iuvelita*. Usando paraformaldehído cristalizado en vez del amorfo puede reducirse la cantidad del catalizador ácido (ácido fenolsulfónico) a menos de 0,013 % del peso de fenol.

También *Raschig* (1912) obtuvo resinas análogas a las precedentes, pero no idénticas, variando la proporción entre fenol y formaldehído y usando también cresoles. Y sostiene que estas resinas o bakelitas son productos de condensación de los derivados del difenilmetano.—Según *Wohl* (1913), la *resita* sería en cambio un producto de polimerización de derivados metilénicos de la forma tautómera del fenol



De todos modos, la verdadera constitución de estas resinas no está todavía definitivamente establecida.

Los usos de la bakelita son variadísimos e interesantísimos: las soluciones alcohólicas de bakelita A sirven bien como barnices para objetos de madera y de metal que luego son bakelizados a 160°, y así el barniz queda brillante y resistente al calor y a los reactivos químicos; con las soluciones de bakelita A se embebe la madera o se empasta el triple de serrín para formar objetos comprimidos que por bakelización a 160-180° se vuelven durísimos, susceptibles de pulimento y de trabajarlos al torno; con tal barniz se pueden unir varias hojas de papel que una vez comprimidas y bakelizadas quedan como cartones durísimos perfectamente dieléctricos aun con corrientes de 48000 voltios por mm. Usase como material conectivo para los polvos de abrasivos que una vez comprimidos y bakelizados dan muelas durísimas.—Sirve para barnizar bobinas para dinamos, que luego se someten a la bakelización.

La bakelita C es casi tan elástica como el marfil y sirve por lo tanto para fabricar bolas de billar. Substituye al ámbar, al celuloide, a la gallalita (caseína) para hacer boquillas para cigarros, puños de parasol, peines, cepillos, botones, quincallería, cojinetes para transmisiones, discos para fonógrafos, etc., etc.

Cuando se deben fabricar objetos en serie en vasta escala con materiales plásticos, p. ej. con ebonita, se requieren numerosísimos moldes que quedan ocupados por 15-30 horas, durante todo el tiempo de calefacción; en cambio usando bakelita B la masa queda en los moldes por breves instantes y luego el objeto formado se bakeliza sin moldes.

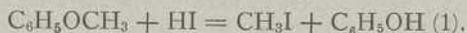
Para que la masa no quede adherida en los moldes, éstos se hacen de vidrio, o de cobre o bronce muy pulimentados.

Antes de la guerra europea existían tres fábricas de bakelita: la General Bakelit Cy de New-York, la Bakelit-Gesellschaft de Berlín y la Bakelit Cy Limited de Conley (Middlesex en Inglaterra).

El fenol forma *fenatos* con los metales (Na, K, Hg, Cu, etc.). Los fenatos alcalinos calentados con yoduros metálicos forman *éteres*: p. ej. el *anisol*  $C_6H_5O \cdot CH_3$  (hierve a 132°; densidad 0,991 a 15°); el *fenetol*  $C_6H_5O \cdot C_2H_5$  (hierve a 172°; densidad 0,9822 a 0°), etc.

Estos éteres son líquidos que hierven a temperatura más baja que los fenoles (como el éter respecto al alcohol en la serie grasa); son muy estables y de carácter neutro.

Sólo se descomponen con reactivos enérgicos, p. ej. con HI a 140°, formando yoduro metílico; esta reacción sirve para determinar cuantitativamente los grupos oximetílicos de los éteres fenólicos (*Zeisel*):



(1) *Determinación cuantitativa de los grupos oxialkílicos por el método de Zeisel* (fig. 22). Cuando se ha probado que el aparato es perfectamente estanco, en el matracito A (de 30 a 35 cm<sup>3</sup>) se introducen 0,2 a 0,3 gr de la sustancia en estudio, en los dos matracitos C se pone una solución alcohólica de nitrato de plata (50 cm<sup>3</sup>: 2 gr de nitrato fundido + 5 gr de agua + 45 cm<sup>3</sup> de alcohol absoluto), se agregan 10 cm<sup>3</sup> de ácido yodhídrico puro (peso específico 1,7) al matraci-

También se conocen los éteres ácidos del fenol, p. ej. el ácido fenilsulfúrico  $C_6H_5O \cdot (SO_3H)$  estable sólo como sal, que se obtiene del fenato potásico por acción de una solución acuosa de piro-sulfato potásico. Encuéntrase en la orina, por la putrefacción de los albuminoides, y se determina midiendo la cantidad de ácido sulfúrico que deja libre en caliente con HCl diluido.

También el ácido carbónico y el ácido acético forman compuestos análogos.

**Halógeno-fenoles.** El grupo oxhidrílico del fenol facilita la sustitución de los átomos de hidrógeno del núcleo bencénico con halógenos; ya en frío, con agua de bromo se forma el tribromofenol  $C_6H_2Br_3 \cdot OH$ . La cloruración, además de obtenerse por acción directa del cloro, puede lograrse con cloruro de sulfurilo, la yoduración con yodo es más fácil en solución alcohólica, en presencia de óxido de mercurio (que oxida el HI a medida que se forma), o en solución acuosa alcalina de fenol. El halógeno toma ordinariamente el lugar orto o para con respecto al hidroxilo.

Mientras el orto y el p-cresol adicionan sólo dos átomos de bromo, el anisol  $C_6H_5 \cdot OCH_3$  con cloro, a  $60^\circ$  y en presencia de un poco de yodo, da

to *A* que se une al refrigerante *K* por el cual circula agua a  $40$  ó  $50^\circ$ . En el tubo de bolas de Geissler *B* (mantenido a  $50$ - $60^\circ$ ) se encuentra agua con fósforo rojo en suspensión ( $0,3$  a  $0,4$  gr) para retener al ácido yodhídrico. Se calienta el matraz en baño de glicerina hasta que el contenido de *A* hierva, mientras por el tubo lateral llega una débil corriente de  $CO_2$  (2 burbujas en 2 segundos). La operación se termina en unos 15 minutos, cuando en *A* se observa la separación neta entre el precipitado formado y el líquido límpido superior; entonces se unen los contenidos de los dos matracitos *C*, se enjuagan con agua, se diluye el líquido obtenido

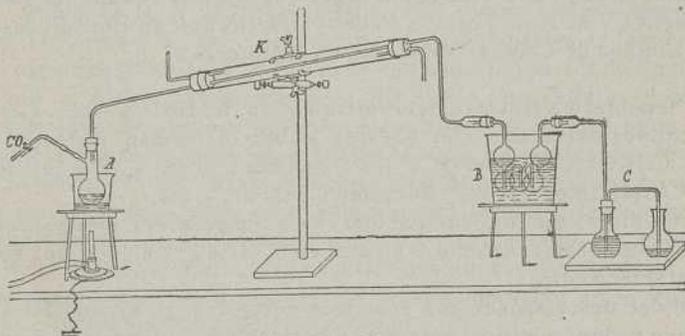


Fig. 22.

con  $500$   $cm^3$  de agua y se concentra en baño maría hasta mitad de volumen; se agrega otro poco de agua y algunas gotas de  $HNO_3$  calentando hasta que se haya separado perfectamente el yoduro de plata, que luego se recoge en un filtro, se deseca y se pesa del modo acostumbrado, para deducir el número de oxialkilos de la cantidad de  $IAg$ .

Se han propuesto distintas modificaciones para las sustancias muy volátiles, y especialmente para las que contienen azufre. En este caso se saponifica con  $NaOH$  concentrado, se absorben los productos en el tubo de bolas, en frío, después de haber atravesado un tubo en *U* con pómez impregnada de  $SO_4Cu$ , y se trabaja en corriente de aire en lugar de  $CO_2$ .

el *tetra* y también el *pentacloroanisol*  $C_6Cl_5OCH_3$ . Los halógeno-fenoles se obtienen también diazoando los aminofenoles halogenados.

En general son incoloros, cristalizados, de olor irritante, de carácter marcadamente ácido (el *triclorofenol* descompone los carbonatos); fundidos con potasa cambian el halógeno por otro grupo oxhidrílico, el cual, no obstante, toma a menudo en parte un lugar distinto del ocupado por el halógeno. El tricloro y el pentaclorofenol, por ulteriores acciones del cloro dan productos de adición a expensas de dobles enlaces y transformando el grupo  $C \cdot OH$  en grupo  $CO$ .

**Acidos fenolsulfónicos**  $C_6H_4(OH)SO_3H$ . Tratando el fenol con ácido sulfúrico concentrado se forman fácilmente los compuestos *o*- y *p*- y calentando el *o*- se forma también el *p*-. El *m*- se obtiene indirectamente fundiendo con álcali el ácido *m*-benzoldisulfónico.

**Homólogos del fenol** (pág. 56). La oxidación de la cadena lateral conduce a oxiácidos aromáticos.

Los *cresoles* no son oxidados por la mezcla crómica, y en cambio son completamente descompuestos por el permanganato, pero si el H del fenol está substituído por un alquilo o acetilo se oxidan como de ordinario.

Los tres isómeros, *oxitoluoles*  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ , llevan el nombre genérico

de *cresoles*. Están contenidos en el alquitrán de madera, pero se preparan partiendo de los correspondientes aminoderivados o de los ácidos sulfónicos. Los *cresoles* reaccionan con agua de bromo. Los *cresoles* brutos, mezclados con una solución de jabón forman la *creolina* y el *lisol* que se usan mucho como desinfectantes muy cómodos (1); el *p*-*crésol*  $CH_3 \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle OH$  se forma en la putrefacción de los albuminoides.

(1) **Creolina.** Mezclas de aceite de creosota y soluciones concentradas de jabón ya se usaban como desinfectantes en 1874, pero la preparación racional fué iniciada por *J. Schenkel* en 1884 y mejor por *W. Pearson y Co.* de Hamburgo desde 1887 (D. R. P. 65387 y 65537), volviendo solubles los *cresoles* mediante jabón y mejor con adición de jabón de resina. Las mejores clases de *creolina* están constituidas por un líquido pardo, siruposo, con fuerte olor de creosota; el peso específico oscila entre 1,04 y 1,08 y la composición entre 45-60% de hidrocarburos, 12-20% de fenoles (especialmente *cresoles*), 1-2,5% piridina, 25-33% resina, 1,5-3% sosa cáustica, 4-6% agua. Son solubles en alcohol, éter, cloroformo, en parte solubles en éter de petróleo, pero insolubles en alcohol metílico. Los *cresoles* tienen un poder bactericida doble del fenol. Haciendo gotear la *creolina* en agua se forma una emulsión lechosa persistente que no separa gotas de aceite si la emulsión contiene 2 1/2% de *creolina*. La emulsión acuosa tiene reacción débilmente alcalina y no es venenosa (hasta 5% de *creolina*).

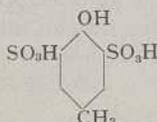
La *creolina* se obtiene calentando prolongadamente al baño maría una mezcla de 1 parte de jabón de resina concentrado y de 4 partes de aceites medios de alquitrán (aceites de creosota y mejor las partes más ligeras de este aceite que hierven entre 200° y 210°) agitando por varias horas y dejando luego en largo reposo y decantando el agua que se separa en el fondo.

Acción más enérgica sobre las esporas se consigue sulfonando con ácido sulfúrico concentrado el aceite de creosota y usando directamente el producto ácido que es soluble en agua (el mismo producto salificado con álcali es mucho menos activo). También la mezcla de ácido oxálico y *cresoles* tiene fuerte acción antiséptica.

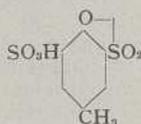
Los cresoles brutos contienen los tres isómeros *o.*, *m.*, *p.*, que no se pueden separar fácilmente por destilación fraccionada porque el *ortocresol* hierve a 191°, el *metacresol* hierve a 203° y el *paracresol* hierve a 204°, y además están mezclados con fenol de cola (1).

(1) Todos los componentes se pueden en cambio separar entre sí en estado de sales de bario, porque 100 partes de agua hirviendo disuelven 40 partes de fenato de bario, 150 partes de ortocresolato de bario, 325 partes de paracresolato de bario, y el metacresolato es todavía mucho más soluble; se disuelve primero toda la mezcla con suficiente cantidad de barita y agua hirviendo, se separan por filtración las impurezas en suspensión, se concentra y se obtiene por cristalización fraccionada primero el fenato de bario, después concentrando las aguas madres, cristaliza el ortocresolato de bario, de las nuevas aguas madres cristaliza por nueva concentración el paracresolato y en las últimas aguas madres queda disuelto el metacresolato de bario. Las diversas fracciones de cristales se recrystalizan aparte en la mínima cantidad posible de agua hirviendo.—El para y metacresol se separan también produciendo el derivado disulfónico en caliente, y con agua hirviendo se saponifica a 140° sólo el ácido disulfónico del *p*-cresol engendrando *p* cresol puro, que por enfriamiento cristaliza dejando separar el compuesto disulfónico del *p*-cresol, mientras queda en las aguas madres el ácido disulfónico del *m*-cresol; uno y otro saponificados con vapor a 140° dan respectivamente paracresol y metacresol puros. Nitrando del modo ordinario la mezcla comercial de los tres cresoles (25 % orto, 40 % meta y 30 % para) se forma casi solamente *trinitro meta-cresol*, usado como explosivo semejante al ácido pícrico. El *ortocresol* sirve para preparar el perfume de cumarina, el *m-cresol* se usa también para preparar el almizcle artificial y el *p-cresol* constituye la primera materia para producir *aldehído anísico*, el delicado perfume que se entrega al comercio con el nombre de *Aubepine*.

El ácido *p*-cresoldisulfónico

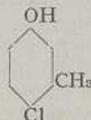


tratado con oleum, en vez de sulfonarse ulteriormente se anhídrida parcialmente para formar el *paracresol sulfonsulfónico*

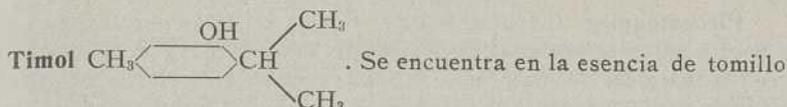


que forma sales de sodio o de potasio muy poco solubles, y en cambio son solubles las sales de los demás metales.

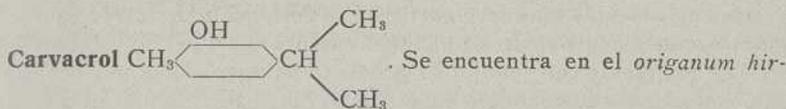
Tratando una mezcla de para y metacresol con cloruro de sulfurilo, el *p*-cresol no reacciona y sólo se forma el *paraclorometacresol*:



óptimo *desinfectante inodoro*, poco soluble en agua, pero fácilmente emulsionable con jabón (v. nota anterior) y que se halla en el comercio con el nombre de *lisocloro*.



y sirve como antiséptico. Un derivado suyo yodurado, el *aristol*, (1) se usa como sucedáneo del yodoformo.



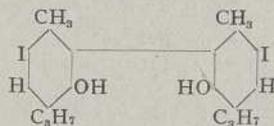
**Anetol**  $(\text{CH}_3\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}_3)$ . Es sólido, incoloro, funde a  $22^\circ$  y hierve a  $233^\circ$ ; a  $21^\circ,5$  tiene el peso específico 0,986. Posee olor agradable, hállase en la *esencia de anís* (contenido por 3-4 % en los frutos o semillas del *Pimpinella anisum* o anís común, o en los frutos del anís estrellado o *Illicium verum*; estos aceites esenciales contienen 80-90 % de anetol); se separa por repetidas destilaciones fraccionadas y por congelación. Sintéticamente se obtiene del aldehído anísico con yoduro de etilmagnesio, y del propionato sódico por la reacción de Perkin (tomo I, pág. 438) y así queda demostrada también su constitución.—Puro costaba antes de 1914 unas 25 ptas. el Kg. Calcúlase que en Italia en 1913 debieron de consumirse unos 30000 Kg de esencia de anís, pura y sofisticada.

## b) Fenoles bivalentes

Contienen dos grupos oxhidrílicos unidos al carbono del núcleo benénico. Tienen gran analogía en su carácter químico con los fenoles monovalentes y se preparan por procedimientos análogos; en algunos de ellos está muy marcada la propiedad reductora. Con acetato de plomo la pirocatequina precipita en blanco, la hidroquinona precipita en presencia de amoníaco y la resorcina no precipita.

(1) Habíanse admitido dos aristoles (amarillo y rojo) derivados del timol (*Messinger y Vortmann* 1889) pero *Moles y Marquina* (Anales de la Soc. esp. de F. y Q., tomo XVII, 1919, pág. 59) demostraron que el derivado rojo no era más que el mismo aristol amarillo que retenía yodo por adsorción.

En el mismo trabajo *Moles y Marquina* hallaron que en la constitución del aristol no deben entrar grupos quinónicos, y en cambio debe tenerlos hidroxilícos de acuerdo con la fórmula:



y contrariamente a la opinión de *Bougault* (1918) que introduce en la molécula grupos quinónicos.

El aristol se obtiene como precipitado por reacción entre una solución alcalina de timol y una solución de yodo yodurada.

**Pirocatequina**  $C_6H_4(OH)_2$  (1-2). Forma cristales que funden a  $104^\circ$ , hierve a  $240^\circ$  y se sublima; es fácilmente soluble en agua, alcohol o éter; reduce las sales de plata en frío y el reactivo de Fehling en caliente. Hállase en diversas resinas y combinada con el ácido sulfúrico se encuentra siempre en la orina del caballo. Obtiénese destilando la catequina (*mimosa catechu*) y también fundiendo el ácido ortofenolsulfónico (pág. 65) con KOH. Por síntesis se prefiere partir de ortobromo- u ortoclorofenol, obtenidos haciendo burbujear en el fenol calentado a  $150-170^\circ$  vapores de Br o Cl en recipiente con reflujo. El producto halogenado se purifica lavándolo con álcali y destilándolo en el vacío, luego se calienta en autoclave con agitador por 8-10 horas de  $180^\circ$  a  $250^\circ$  con aprox. igual peso de sosa cáustica disuelta en vez y media su peso de agua. El producto de la fusión alcalina se disuelve en un poco de agua, se acidifica con  $H_2SO_4$  y se extrae la pirocatequina con éter.

Usase como revelador en fotografía y sirve para preparar el *veratrol* que es el correspondiente éter dimetilico, que funde a  $22^\circ,5$  y hierve a  $205^\circ$ .

La solución alcalina es inestable y por la acción del oxígeno del aire se colora primero en verde y después en negro; reduce las sales de plata y con cloruro férrico se tiñe de verde, o bien en violado por la adición de un poco de amoníaco (*reacción característica de los orto-dioxicompuestos*). Con agua de bromo forma la *tribromoresorcina* que funde a  $118^\circ$ , es soluble en agua y pardea al aire.

Su éter monometílico  $\langle \text{OH} \rangle \text{OCH}_3$  se llama **guayacol** y abunda en el alquitrán de haya (1) y en el correspondiente aceite de creosota que contiene 60-80 %. Obtiénese puro sacudiendo con amoníaco el bruto (v. nota) para separar los productos ácidos y tratando luego con potasa alcohólica, lavando con éter, cristalizando en alcohol la sal potásica y descomponiendo ésta con ácido sulfúrico diluido. Sintéticamente se obtiene diazoando la o-anisidina, acidificando con  $H_2SO_4$  diluido y destilando con

(1) Destilando en retortas 2000 Kg de madera de haya (unos  $5 m^3$  secados al aire con 20 % de humedad) se obtienen los siguientes productos principales: 550 Kg de carbón de madera + 450 Kg de gas (utilizados para calentar las retortas junto con 200 Kg de hulla) + 800 Kg de ácido acético piroleñoso, bruto, acuoso (del cual se pueden obtener unos 30 Kg de alcohol metílico al 80 % y 73 Kg de ácido acético que dan 120 Kg de acetato de cal al 80 %) + 125 Kg de alquitrán húmedo, del cual se obtienen 25 Kg de ácido piroleñoso acuoso y 100 Kg de alquitrán exento de agua. El alquitrán seco de haya sometido a destilación en retortas de hierro da unos 7 Kg de solución acuosa ácida (de ácido piroleñoso), unos 8 Kg de aceites ligeros, unos 61,5 Kg de aceites pesados, de los cuales por extracción con soluciones de sosa cáustica se pueden obtener unos 51,5 Kg de diversos fenoles y los correspondientes éteres y quedan unos 10 Kg de hidrocarburos pesados. Como residuo de la destilación del alquitrán se tienen unos 21 Kg de pez. Destilando nuevamente los 51,5 Kg de los diversos fenoles (puestos en libertad de la solución alcalina mediante ácido sulfúrico diluido) se separa la mayor masa entre  $200-225^\circ$  que forma el *aceite de creosota* y tiene fuerte olor a humo y un peso específico de 1,07; de este aceite se pueden obtener unos 10,5 Kg de guayacol bruto y algo de *creosol* (usado como antiséptico y para fumigar rápidamente las carnes que conservar). El aceite ligero se usa como bencina y el aceite pesado, junto con los residuos fenólicos, sirve como excelente impregnante para la conservación de la madera.—En Italia en 1913 se consumieron unos 250 quintales de creosota pura y sus derivados.

vapor (1). Obtiénese cristalizado dejando evaporar lentamente la solución en éter de petróleo. Funde a 29° y hierve a 205°; disuélvese también en unas 60 partes de agua a 15°, y es muy soluble en éter y en alcohol. La solución alcohólica da, con cloruro férrico, una coloración azul que pasa rápidamente a verde y a amarillo. Con  $\text{PCl}_5$  da *o-cloranisol*, fundido con álcali da pirocatequina, destilado con polvo de zinc da *anisol* y mediante metilación da el *veratrol*; forma un picrato rojo-naranja que funde a 80°.

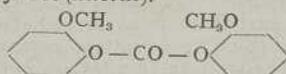
El guayacol sintético se preparaba en grandes cantidades, antes de la guerra, p. ej. por la fábrica Hoffmann-La Roche y por la fábrica de Thann y Muhlhouse, que por sí sola producía unos 60000 Kg anuales, en parte destinado a la producción de vanillina sintética.

El guayacol, además de servir para la síntesis de la vanillina, es extensamente empleado en medicina como expectorante y en la cura de la tuberculosis pulmonar, especialmente cuando está transformado en diversas sales de uso más práctico (2).

(1) Esta síntesis del guayacol de Bräunlich, patentada luego por Monnet y por Kalle (D. R. P. 95339 y 167211) se realiza del modo siguiente: 12 Kg de *o*-anisidina (v. más adelante) se disuelven en 27 Kg de ácido sulfúrico de 36° Bé y diluido con 24 Kg de agua, se agregan 50 Kg de hielo, con una solución de 7,5 Kg de nitrito sódico en 30 Kg de agua, absolutamente exenta de cloro; no se excede la temperatura de 8° y toda la masa diazoada, privada de anisidida libre y de nitrito, se vierte lentamente, en 2-3 horas, en una solución contenida en una caldera de cobre y previamente preparada y calentada, obtenida mezclando 40 Kg de sulfato de cobre, 40 Kg de sulfato amónico, 20 Kg de sulfato de sodio cristalizado, 80 Kg de agua, 60 Kg de ácido sulfúrico de 36° Bé y calentando a 105°; durante la adición de la solución diazoada, prosiguiendo la destilación de los vapores que se condensan y hacia el fin, para impedir que la temperatura ascienda muy por encima de los 105°, se inyecta en la masa vapor directo. Recógense unos 125 litros de destilado en una caldera de cobre, se alcaliniza con 12 Kg de sosa cáustica de 36° Bé y se destila con vapor indirecto durante 60-90 minutos, o sea mientras el destilado pasa límpido; la primera porción que destila turbia (por el guayacol) se recoge aparte y se hace entrar de nuevo en el ciclo en la nueva preparación. Al residuo de la caldera se agregan 125 litros de residuos acuosos de una destilación precedente, se acidifica con 15 Kg de ácido sulfúrico de 36° Bé y con vapor indirecto se destila todo el guayacol hasta que pasa un líquido límpido y en la caldera quedan todavía más de 125 litros que se emplearán en una de las siguientes operaciones. El residuo con sulfato de cobre, etc., que queda en la otra caldera de cobre, sirve por 8-9 veces para destilar nuevas masas provenientes cada vez de 12 Kg de anisidina y al fin de la masa impura se recupera el cobre haciéndolo precipitar con desechos de hierro, y la solución resultante de sulfato ferrosos amónico se evapora para recuperar esta sal. El rendimiento final es casi teórico, si se emplean recipientes de cobre plateado, y el guayacol puro cristaliza en parte porque contiene 2-3 % de agua y las aguas madres, después de separados los cristales casi anhidros se destilan (previa adición de 0,3-0,6 % de sosa) en el vacío, con baño de aceite en caldera de cobre plateada, con serpentines de condensación y colector de cobre plateado. El guayacol así destilado, a 25° cristaliza anhidro, puro e incoloro.

Según la D. R. P. 305281, se obtiene guayacol sintético calentando a 160-180° la pirocatequina con sales alcalinas del ácido metilsulfúrico en presencia de sustancias diluyentes y agregando lentamente carbonato o bicarbonato sódico.

(2) Carbonato de guayacol (*duotal*):



Es un polvo blanco inodoro e insípido (o casi), funde a 78-84°, insoluble en agua,

El guayacol costaba, antes de 1914, de 12 a 16 ptas. el Kg y se calcula que en Italia en 1913 se consumieron unos 7000 Kg (comprendidos los derivados carbonatados, los triderivados, etc.).

**Resorcina**  $C_6H_4(OH)_2$  (1-3). Fórmase tratando con potasa fundida las resinas de *galbano* o de *asafétida*, y también el ácido m-fenolsulfónico o el ácido m-bromobencensulfónico, e industrialmente del ácido p- o m-bencendisulfónico, partiendo del benceno exento de toluol y fundiendo con KOH. Forma cristales rómbicos que funden a  $110^\circ$ , hierve a  $270^\circ$  descomponiéndose en parte, pardea al aire, es soluble en agua, alcohol y éter y un poco en benzol; reduce el nitrato de plata. Es un desinfectante menos enérgico que el ácido fénico.

Con ácido nítrico o con diazocompuestos forma materias colorantes; con anhídrido ftálico a  $200^\circ$  da fluorescina como todos los m-dioxibenzoles.

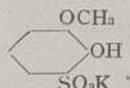
Usase mucha resorcina en la tintura y estampado del algodón, y a tal fin en Italia se consumieron en 1913 unos 50000 Kg. La resorcina comercial costaba en la anteguerra a unas 7 ptas. el Kg y la purísima a 25 ptas.

**Hidroquinona**  $C_6H_4(OH)_2$  (1-4). Obtiénese oxidando *en frío* la anilina con mezcla sulfúrica de ácido crómico, o reduciendo la quinona con ácido

soluble en alcohol caliente. Se prepara disolviendo 5 Kg de guayacol fundido en 10 Kg de solución de sosa cáustica de  $36^\circ$  Bé y 12 litros de agua, manteniendo la temperatura por debajo de  $35^\circ$ ; se hace burbujear la mitad del fosgeno necesario (o sea 1,5 Kg) en 3 horas, se agregan luego otros 2 Kg de solución de sosa cáustica y se inyecta la otra mitad de fosgeno, hasta haber desaparecido la reacción del guayacol en unas 10 horas; hay que trabajar cautamente para evitar intoxicaciones con  $COCl_2$  (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 701). Recógese la masa sobre filtro aspirante, lávase con agua, deslíese en 15 litros de agua y  $\frac{1}{4}$  de litro de solución de NaOH, se recoge en el filtro, se lava bien con agua, se centrifuga y se deseca a  $50^\circ$  el guayacol bruto así obtenido. Para purificarlo se destila en el vacío en calderita de cobre a  $240^\circ$ , se disuelve luego en doble peso con creces de alcohol de  $96\%$ , se hace hervir con un poco de negro animal por 15 minutos, se filtra a presión y se deja cristalizar en cápsulas esmaltadas manteniendo agitado el líquido; los cristales separados al cabo de 12 horas se recogen en el filtro, se lavan con alcohol y se desecan sobre bastidores de papel a  $30-35^\circ$ . Las aguas madres alcohólicas se diluyen con un poco de agua ligerísimamente alcalina, y así precipita duotal bruto y las aguas alcohólicas se rectifican después para recuperar el alcohol.

El *fosfato de guayacol*  $PO(O.C_6H_4.OCH_3)_2$  funde a  $98^\circ$ ; se obtiene tratando en frío en tres veces el guayacol disuelto en sosa cáustica, con oxiclورو de fósforo. Al fin se diluye con agua y se recoge en un filtro de fosfato bruto, se lava y se purifica destilándolo en el vacío y cristalizándolo en alcohol.

El *guayacol-o-sulfonato potásico*



(*tiocol*) es soluble en agua y poco en alcohol. Se obtiene dejando caer lentamente 10 Kg de guayacol puro fundido en 10 Kg de oleum ( $30\% SO_3$ ), agitando y enfriando para no rebasar  $60^\circ$ ; al cabo de pocas horas se vierte en 60 litros de agua, se satura el ácido con unos 18 Kg de carbonato de bario, se hace hervir y se filtra, se lava y el líquido filtrado se trata con 6 Kg de sulfato potásico, se filtra y el líquido se concentra hasta incipiente cristalización y las aguas madres se decoloran con un poco de HCl o  $H_2SO_4$  y así se obtiene todavía un poco de producto.

sulfuroso. Forma cristales dimorfos que funden a 169° y con amoníaco da una coloración rojo oscura. Los oxidantes la transforman en quinona. Por ser un reductor enérgico se emplea en fotografía como revelador. Es soluble en alcohol, en éter y en agua hirviente.

Según *R. Nietzki* se prepara del siguiente modo: en una solución enfriada a 0° y formada por 25 partes de anilina, 200 partes de ácido sulfúrico concentrado y 600 partes de agua, se deja caer otra solución de 25 partes de bicromato sódico disuelto en 100 partes de agua; a las 12 horas de reposo se agregan todavía 40-50 partes de bicromato sódico disuelto en 200 partes de agua, y después de algunas horas se hace burbujear en el líquido anhídrido sulfuroso hasta que adquiera un ligero olor a SO<sub>2</sub>. La hidroquinona se puede extraer con éter y se puede purificar luego cristalizándola en agua hirviente, decolorando con negro animal. El rendimiento es de 65-75%. Quedan abundantes aguas madres de las cuales se hace cristalizar alumbre de cromo (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 424) después de haberlas oxidado ulteriormente con bicromato para destruir restos de anilina que darían lugar a inconvenientes en el curtido, donde se emplea el alumbre de cromo, dando manchas oscuras.—Si se quiere obtener alumbre de cromo potásico se empleará desde el principio bicromato potásico.

Químicamente pura, antes de la guerra costaba a 10 ptas. el Kg; durante la guerra el precio se elevó hasta a más de 120 liras el Kg en Italia, donde desde 1918 la fabrica la SIPE (Sociedad Italiana de Productos Explosivos) en el establecimiento de Linate (Milán).

**Orcina** o *dioxitolueno*  $\text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle$ . Con anhídrido ftálico no da

fluoresceína. La solución amoniacal se oxida al aire formando la *orceína* C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que es el principal componente de la *orchilla* natural y es análoga al color de *tornasol*.

**Homopirocatequina**  $\text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle \text{OH}$ . Da un éter monometílico:  
*creosol*  $\text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{---} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right\rangle$ .

Uno de sus derivados es el *eugenol* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH [4]} \\ \text{OCH}_3 [3] \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 [1] \end{array} \right.$  principal  
constituyente (90%) de la *esencia de clavo*, de la cual se extrae con potasa y se libera otra vez con ácidos para rectificarlo luego en corriente de CO<sub>2</sub>. Es un líquido que hierve a 247°,5 y tiene un peso específico de 1,073 a 14°. La potasa alcohólica, en caliente, hace correr el doble enlace en el euge-

nol y da *isoeugenol* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array} \right.$  que presenta también un olor agradable característico.

### c) Fenoles trivalentes (*trioxibencenos*)

Se presentan los mismos casos de isomería que en los derivados halogenados trisustituídos con el mismo halógeno. La constitución de los tres

isómeros está demostrada con toda certidumbre: *pirogalol*  $C_6H_3(OH)_3$  (1·2·3=*v*), *oxihidroquinona* (1·2·4=*as*) y *floroglucina* (1·3·5=*sim*, tricetona).

**Pirogalol**  $C_6H_3(OH)_3$  (1·2·3 *trioxibenceno*, llamado también, impropiamente, *ácido pirogálico*). Se prepara calentando el ácido gálico durante media hora en autoclave a 200-210° con 2 ó 3 veces su peso de agua; la solución se decolora después hirviéndola con carbón animal y una vez filtrada y concentrada se hace cristalizar. El pirogalol así obtenido se purifica por sublimación y entonces forma escamitas o agujas blancas, brillantes, venenosas, que funden a 132°; hierve a 210°. Se prepara también destilando en corriente de  $CO_2$  una parte de ácido gálico con dos partes de pómez pulverizada.

Es soluble en 1,7 partes de agua o de éter y en una parte de alcohol. En solución alcalina es un reductor enérgico y fija ávidamente el oxígeno del aire; úsase en el análisis de los gases en todos los casos en que se debe absorber oxígeno (aparato de Orsat, *Quim. inorg.* tomo I, pág. 658). Con soluciones recientes de  $FeSO_4$  se colora en azul, con  $FeCl_3$  en rojo oscuro, con  $AgNO_3$  en negro.

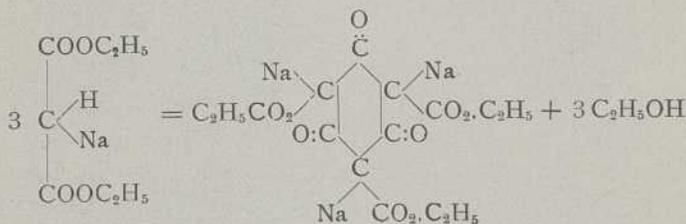
No reacciona con la hidroxilamina. Su éter dimetilico (*pirogalato dimetilico*)  $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$  está contenido, junto con otros éteres homólogos, en el alquitrán de haya.

El pirogalol se usa en fotografía, en galvanoplastia, en Medicina y para teñir el cabello.

Cuando puro se vendía a 15-18 ptas. el Kg.

**Oxihidroquinona**  $C_6H_3(OH)_3$  (1·3·4 *trioxibenceno*). Es una sustancia no muy estudiada que se obtiene fundiendo con sosa cáustica la hidroquinona. Cristaliza del éter en tablas que funden a 140°,5. En solución acuosa fácilmente se altera; no reacciona con la hidroxilamina.

**Floroglucina**  $C_6H_6O_3$ . Se obtiene fundiendo varias resinas con KOH. Bayer la preparó sintéticamente condensando en caliente tres moléculas de éter sodiomalónico, que así elimina tres moléculas de alcohol:

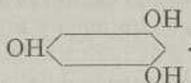


acidificando este producto, el sodio se substituye por hidrógeno y queda el éter *floroglucintricarbónico*, el cual, si se funde con KOH, pierde los grupos carboxietílicos y da origen a la floroglucina, cuya constitución debe ser

por lo tanto  $OC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO} \end{array} CH_2$ , es decir, la de *tricetoexametileno* sin dobles

enlaces. Y en efecto, con tres moléculas de hidroxilamina da una trioxima.

Pero por otra parte se comporta también como un trioxibenceno o fenol trivalente, porque con cloruro de acetilo forma un triacetato, y esto significa que puede existir en dos formas tautómeras; la fenólica sería:



Así se explica que con potasa alcohólica y con yoduro alquílico, los alquilos se unan al carbono y no al oxígeno (como ocurriría si fuese sólo un trifenol). Se obtiene, en efecto, una exametilfloroglucina.

La floroglucina pura costaba antes de la guerra de 1914-18 a unas 400 ptas. el Kg.

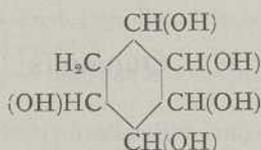
#### d) Fenoles polivalentes

De la dinitroresorcina se obtiene un *tetraoxibenceno*  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_4$  (1 · 2 · 4 · 5) que hierve a 220° y con su dicloroderivado por oxidación se ha preparado el ácido cloranílico.

**Exaoxibenceno**  $\text{C}_6(\text{OH})_6$ . Se forma como sal potásica (potasio oxicarbonico  $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$ ) en la fabricación del potasio por reducción del carbonato:  $\text{CO}_3\text{K}_2 + \text{C}_2 = 3 \text{CO} + \text{K}_3$  o bien  $6 \text{K} + 6 \text{CO} = \text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$ . He aquí un ejemplo más de síntesis de sustancias orgánicas partiendo de sustancias inorgánicas. Destilado con polvo de zinc da el benceno. Es una sustancia blanca y cristalina que se oxida fácilmente al aire.

En los hidroderivados de adición procedentes de los fenoles polivalentes, podemos comprender también la *quercita* y la *inosita*.

**Quercita**  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_5$  (*cicloexapentol* o *azúcar de bellotas*)



Es semejante a la manita, se encuentra en las bellotas de encina, es dulce y forma prismas monoclinicos que funden a 234°; la rotación óptica  $[\alpha]_{\text{D}}^{16} = +24^{\circ},16$ . A 240° en el vacío, o bien por fusión con álcalis, pierde agua y da diversos derivados aromáticos (hidroquinona, quinona y pirogalol); por reducción con HI da benceno, fenol, pirogalol, quinona y exano. Oxidada con ácido nítrico da ácido múxico y trioxiglutarico; con permanganato da ácido malónico, lo cual confirma la existencia del grupo metilénico  $\text{CH}_2$ . Da un pentacetilderivado, un pentanitrito explosivo y una pentaclorhidrina  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_5$  (que funde a 102°), lo cual confirma la existencia de 5 grupos OH.

**Inosita**  $C_6H_8(OH)_6$  (*cicloexanol* o *azúcar de los músculos*). Tiene la misma constitución que la quercita, con un OH más en el grupo metilénico. Tiene el aspecto y en parte el sabor dulce de los azúcares, por lo cual se confundió con ellos durante largo tiempo. Pero que es realmente un derivado del exametileno resulta del hecho de que con HI da fenol, benceno y triyodofenol; con  $PCl_5$  da quinona y algunos de sus derivados; además, con anhídrido acético y  $ZnCl_2$  da un *exaacetato* (que funde a  $212^\circ$ ) y con ácido nítrico-sulfúrico concentrado da el *exanitrateo*  $C_6H_6(NO_3)_6$  (funde a  $120^\circ$ ), lo cual demuestra que la inosita contiene seis oxhidrilos. El exanitrateo es muy explosivo y reduce el reactivo de Fehling. A pesar de su estructura simétrica se conocen cuatro isómeros ópticos [inactivo, dextrógiro ( $+68^\circ,4$  que en el agua cristaliza con  $2 H_2O$  y funde a  $247^\circ$ ), levógiro ( $-65^\circ$  y funde a  $247^\circ$ ) y racémico (funde a  $250^\circ$ )]. Con arreglo a las concepciones estereoquímicas de Baeyer deberían ser ocho los isómeros, según la disposición de los grupos OH o H encima o debajo del plano del exágono. La inosita, especialmente la inactiva, se encuentra en las habichuelas, en las lentejas, en los guisantes, en los músculos del corazón, en el cerebro, etc. La forma inactiva cristaliza del agua a menos de  $50^\circ$  con  $2 H_2O$  y a más de  $50^\circ$  se separa anhidra, con punto de fusión de  $225^\circ$ , hierve inalterada en el vacío a  $319^\circ$  y no fermenta con los sacaromicetos. No se combina con fenilhidracina, no reduce el licor de Fehling; pero reduce las soluciones amoniacaes de nitrato de plata; forma una sal básica de plomo:  $(C_6H_{11}O_6)_2Pb + PbO$ .

Por reducción no da quercita y esto demuestra que los grupos OH están simétricamente distribuidos.

El éter monometílico de la i-inosita es la *bornesita* que se encuentra en el caucho de Borneo; y el éter dimetílico  $C_6H_6(OH)_4(OCH_3)_2$  es la *dambonita* que se encuentra en el caucho de Gabón. El éter monometílico de la d-inosita es la *pinita* que se halla en muchas plantas y en las saviyas vegetales, funde a  $186^\circ$ , sublima a  $200^\circ$  y tiene un poder rotatorio de  $+67^\circ,5$ . El éter monometílico de la l-inosita es la *quebrachita* que funde a  $186^\circ$ , hierve a  $200^\circ$  en el vacío y con IH da la l-inosita; hállase en la corteza de quebracho.

## E. Quinonas

Pueden considerarse como derivados de los fenoles por eliminación de grupos oxhidrílicos con la consiguiente dislocación y parcial eliminación de dobles enlaces en el grupo bencénico. Son generalmente de color amarillo, despiden olor irritante, son oxidantes y con vapor de agua se volatilizan, descomponiéndose en parte.

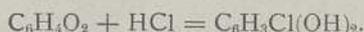
No se obtienen quinonas oxidando los difenoles *meta* y *orto*.

**Benzoquinona** o simplemente *quinona*  $C_6H_4O_2$ . Puede obtenerse oxidando con ácido crómico el p-aminofenol o el ácido sulfanílico  $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$  (1.4) o el ácido parafenolsulfónico, o bien la hidroquinona, o la anilina (para la preparación en grande).

Forma por sublimación hermosos cristales amarillos que funden a

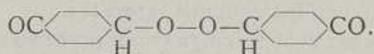
116°, difundiendo olor a corteza de nuez; es poco soluble en agua fría y soluble en alcohol y en éter; fija hidrógeno para transformarse en hidroquinona. Los halógenos dan productos de adición o de sustitución según las condiciones en que actúan.

Con HCl se forma monoclorhidroquinona

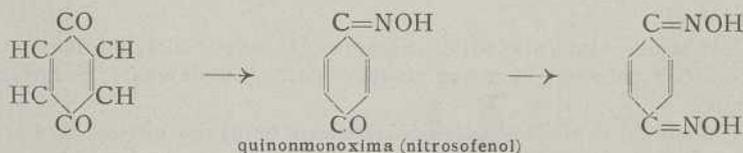


Con aminas y con fenoles se forman compuestos colorantes difícilmente solubles, pero bien cristalizados.

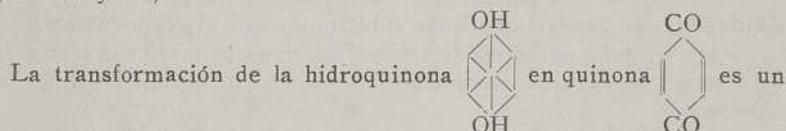
Con hidroquinona se forma un producto de condensación, la **quinhidrona**  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  en forma de prismas verdes de brillo metálico, que puede considerarse como un producto intermedio entre el de reducción de la quinona y el de oxidación de la hidroquinona:



**CONSTITUCIÓN.** Que la *quinona* contiene dos grupos OH se deduce del hecho de que con hidroxilamina da una *quinonmonoxima* y una *quinon-dioxima*:



Tiene dos dobles enlaces, porque en solución de benceno y bromo adiciona 4 átomos de halógeno y porque fija cuantitativamente ozono (tomo I, páginas 163 y 448).



ejemplo evidente de la transformabilidad de la fórmula céntrica del benceno en la de dos dobles enlaces.

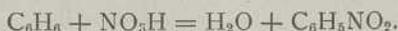
Entre los diversos derivados de la benzoquinona, mencionaremos además la *tetracloroquinona (cloranilo)*  $C_6Cl_4O_2$ , que se obtiene oxidando el triclorofenol con bicromato y ácido sulfúrico y sirve para preparar materias colorantes del alquitrán; el comercial costaba a 25 ptas. el Kg y el puro a 100 ptas. Conócese también la *toluquinona*  $C_6H_3O_2 \cdot (CH_3)$ , la *xiloquinona*, la *timoquinona*, etc. Además se conocen los derivados de las *quinonimidias*  $C_6H_4O \cdot NH$  y *quinondiimidias*  $C_6H_4(NH)_2$ .

## F. Nitroderivados de los hidrocarburos aromáticos

Los nitrocompuestos son líquidos o sólidos, generalmente más o menos amarillos, a veces rojos; su densidad es superior a la del agua, se disuelven fácilmente en alcohol, en éter o en ácido acético y en cambio son casi

siempre insolubles en el agua. Destilan sin alteración y son volátiles con vapor de agua (especialmente los ortonitroderivados).

Obtiénense fácilmente tratando los hidrocarburos con ácido nítrico concentrado y mejor en presencia de ácido sulfúrico concentrado que fija el agua a medida que se forma:



En los hidrocarburos homólogos del benceno la nitración es aún más fácil, pero no se pueden introducir directamente más de tres grupos nítricos ( $\text{NO}_2$ ); los tetranitroderivados se preparan indirectamente. No se pueden obtener nitrocompuestos, ni aun de los clorobencenos, mediante la acción del nitrito de plata, de manera análoga a como se hacía para los nitroderivados de la serie grasa. En cambio se pueden introducir de esta manera los grupos  $\text{NO}_2$  en las cadenas laterales.

Cuando en el núcleo bencénico ya están presentes grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ , las ulteriores substituciones o nitraciones en el núcleo se vuelven más difíciles, mientras los grupos  $\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$  facilitan esas reacciones. Así se nitra más fácilmente el tolueno que el benceno, el cresol que el fenol, pero el ácido fenolsulfónico se nitra más fácilmente que el fenol.

Las cadenas laterales alifáticas son oxidadas por el ácido nítrico concentrado en caliente, mientras en frío ocurre simplemente la nitración del núcleo.

Cuando en el núcleo bencénico ya existe un grupo nítrico, otro grupo  $\text{NO}_2$  va a situarse preferiblemente en posición meta, y se forma muy poco orto y para. En cambio, si en el núcleo existe un grupo oxhidrílico o  $\text{Cl}$ , el grupo nítrico va preferiblemente a la posición orto o para.

Con los *fenoles* la nitración es facilitada por la presencia de grupos sulfónicos, que generalmente son substituidos por el grupo nítrico.

Para obtener nitrocloroderivados conviene primero clorurar el bencol y luego nitrar y no al contrario, porque el grupo nítrico dificulta la cloruración.

El grupo nitro está unido muy sólidamente al núcleo, especialmente en el mononitrobenceno, y no es substituíble directamente, pero se puede transformar o reducir a *amidoderivado* mediante hidrógeno naciente en solución *ácida* (1); en cambio, en solución alcalina se forman *azoxi-*, *azo-* e

(1) El *nitrógeno de los derivados aromáticos*, en los cuales el grupo  $\text{NO}_2$  está unido directamente al núcleo bencénico, no puede ser determinado cuantitativamente por el método usual de *Kjeldahl* (tomo I, pág. 16) y éste debe ser convenientemente modificado. Por ejemplo, para el *ácido picrico*, *binitro-* o *trinitrotolueno*, etc., se digieren 0,5 gr de substancia pulverizada en un matraz de pera de *Kjeldahl* con 30  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado en el que se disolvieron previamente 2 gr de ácido salicílico puro; cuando la substancia se ha disuelto se agregan 5 gr de tiosulfato sódico cristalizado y se calienta lentamente hasta que cesa la reacción enérgica con la espuma, se agrega entonces una gota de mercurio y se hierve hasta que el líquido se ha vuelto amarillo o incoloro; al fin se agregan algunos cristaltos de permanganato potásico. Déjase enfriar y se vierte el contenido en un matraz más grande enjuagando con unos 200  $\text{cm}^3$  de agua, agregando algún pedacito de zinc para evitar sacudidas y un poco de sulfato potásico para descomponer los compuestos de mercurio; luego se destila reco-

NITRODERIVADOS MÁS IMPORTANTES

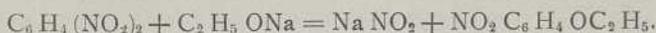
Fórmula	NOMBRE	Situación de los grupos		Punto de fusión	Punto de ebullic.	Peso específico
		alquílicos	nitro			
$C_6H_5NO_2$	nitrobenceno.	—	1	+3°	208°	1,204 a 20°
$C_6H_4(NO_2)_2$	o-dinitrobenceno	—	1-2	117°	319	—
»	m- »	—	1-3	90°	302	1,369 a 98°
»	p- »	—	1-4	172°	299	—
$C_6H_3(NO_2)_3$	trinitrobenceno <i>sim</i>	—	1 3 5	122°	—	—
»	» <i>as</i>	—	1-2-4	57° <sub>5</sub>	—	—
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$	o-nitrotolueno (metilnitrobenceno)	1	2	-10° <sub>5</sub>	218	1,168 a 15°
»	m- »	1	3	+16°	230	1,168 a 22°
»	p- »	1	4	51	234	1,123 a 54°
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$	dinitrotolueno (metildinitrobenceno)	1	2-4	70	—	1,321 a 70°
$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$	nitro-o xileno (dimetilnitrobenceno)	1-2	4	29	258	1,139 a 30°
»	» m- »	1-3	4	2	246	1,135 a 15°
»	» p- »	1-4	2	liq.	240	1,132 a 15°
$C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$	ðinitro m-xileno (dimetildinitrobenceno)	1-3	2-4	82	—	—
»	» m- »	1-3	4-6	93	—	—
$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$	trinitro-m- » (dimetiltrinitrobenceno)	1-3	2-4-6	182	—	—
$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$	nitromesitileno (trimetilnitrobenceno)	1-3-5	2	44	255	—
$C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	dinitromesitileno (trimetildinitrobenceno)	1-3-5	2-4	86	—	—
$C_6(CH_3)_3(NO_2)_3$	trinitrohemeliteno (trimetiltrinitrobenceno)	1-2-3	4-5-6	209	—	—
»	trinitroseudocumeno	1-2-4	3-5-6	185	—	—
»	trinitromesitileno	1-3-5	2-4-6	231	—	—
$C_6H(CH_3)_4(NO_2)$	nitroprehniteno (tetrametilnitrobenceno)	1-2-3-4	5	61	295	—
$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(NO_2)$	nitrocimeno (metilisopropilnitrobenceno)	1-4	2	liq.	—	1,085 a 15°
$C_6(CH_3)_4(NO_2)_2$	dinitroprehniteno (tetrametildinitrobenceno)	1-2-3-4	5-6	178	—	—
»	dinitroisodureno	1-2-3-5	4-6	156	—	—
»	dinitrodureno	1-2-4-5	3-6	205	—	—
$C_6H(CH_3)(C_4H_9)(NO_2)_3$	trinitro-terc-butiltolueno	1-3	2-4-6	97	—	—

*hidraoxocompuestos*; reduciendo en solución neutra o con  $H_2S$ , el grupo  $NO_2$  se convierte en grupo hidroxilamínico. Por reducción electrolítica los nitroderivados dan amidofenoles.

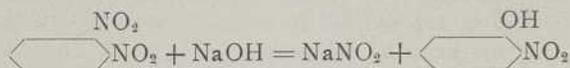
Los *polinitrobencenos* se forman fácilmente con ácido nítrico fumante en caliente; se forma primero el metaderivado, y éste, nitrado ulteriormente con ácido nítrico y ácido sulfúrico fumante a  $140^\circ$ , se transforma en trinitrobenceno simétrico.

También en los polinitroderivados la potencia de reacción es superior a la de los mononitrocompuestos: y en efecto, por oxidación se forma un grupo fenólico aun quedando intactos los grupos nitro.

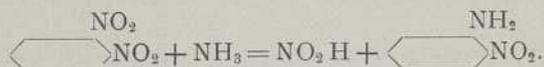
En el para y en el ortodinitrobenceno el alcoholato sódico substituye cuantitativamente un grupo nitro, mientras el m-nitrobenceno no reacciona:



Haciendo hervir el o-nitrobenceno con NaOH se forma nitrofenol:



si se hace hervir con amoníaco alcohólico se obtiene nitroanilina:



## Nitrobencenos

**Nitrobenceno** (o *nitrobenzol*)  $C_6H_5.NO_2$ . Es un líquido casi incoloro o ligeramente pajizo, refringente, que una vez solidificado por enfriamiento funde a  $3^\circ$ , hierve a  $208^\circ$  y tiene un peso específico de 1,209 a  $15^\circ$ . Por su agradable olor de almendras amargas se usa en perfumería con el nombre de *esencia de mirbana* artificial, pero sus vapores son algo venenosos. Es insoluble en agua y en cambio se mezcla en todas proporciones con alcohol, éter o benceno.

Tiene notable importancia industrial por constituir la materia prima para la fabricación de anilina, bencidina, quinolina, azobenceno, algunas materias explosivas, etc.

Prepárase en grande, en recipientes de hierro o de fundición, usando casi todas las precauciones y manipulaciones señaladas para la fabricación de la nitroglicerina (v. más adelante); en 100 Kg de benceno se deja caer lentamente, empleando 5-6 horas, la mezcla nitrosulfúrica formada por 120 Kg de  $HNO_3$  a  $42^\circ$  Bé y 180 Kg de  $H_2SO_4$  a  $66^\circ$  Bé (o sea 27%  $HNO_3$ ,

---

giendo el líquido condensado en un exceso de solución de ácido sulfúrico  $\frac{1}{2}$  normal y revalorando el exceso de ácido con solución  $\frac{1}{10}$  normal de amoníaco o de sosa cáustica. Entonces se puede calcular cuánto amoníaco se derivó del nitrocompuesto y por lo tanto cuánto nitrógeno éste contenía.

56 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 17 %  $\text{H}_2\text{O}$ ) (1). Con un agitador se remueve continuamente la masa, y ésta se mantiene durante las primeras 5 a 6 horas a la temperatura de  $25^\circ$ , haciendo circular agua fría por la parte exterior del aparato; durante la última fase de la reacción se eleva en cambio, con vapor al exterior, la temperatura de la masa hasta  $60^\circ\text{-}70^\circ$ , se interrumpe luego el caldeo y se prosigue la agitación durante otras 2 horas (2). Con montalíquidos especiales se envía la masa a recipientes de hierro de fondo cónico, dispuestos en el piso superior. Por el reposo, la mezcla ácida se separa en la parte inferior y el nitrobenceno flota en ella. Decántase con espitas la mezcla ácida y el nitrobenceno se lava repetidamente con agua que después por el reposo flota sobre la nitrobencina, y ésta se decanta y se destila en corriente de vapor en un recipiente de doble fondo, calentando con vapor a 2 ó 3 atmósferas. Una segunda destilación da nitrobenceno bastante puro. Según la D. R. P. 221787 de 1907 se puede obtener también nitrobencina dejando caer benzol en una mezcla de nitrato sódico y ácido sulfúrico a  $70\text{-}90^\circ$ .

En el comercio se vendía a 90-130 ptas el quintal.

En Italia se importaron las siguientes cantidades: en 1908, 133 quintales; en 1910, 182 quintales por 21840 liras, y en 1913, 455 quintales.

**Dinitrobencenos.** De los tres isómeros conocidos el que tiene importancia industrial es el meta-dinitrobenceno, que se obtiene con buenos rendimientos dejando caer en un *nitrador* de fundición (fig. 23), provisto

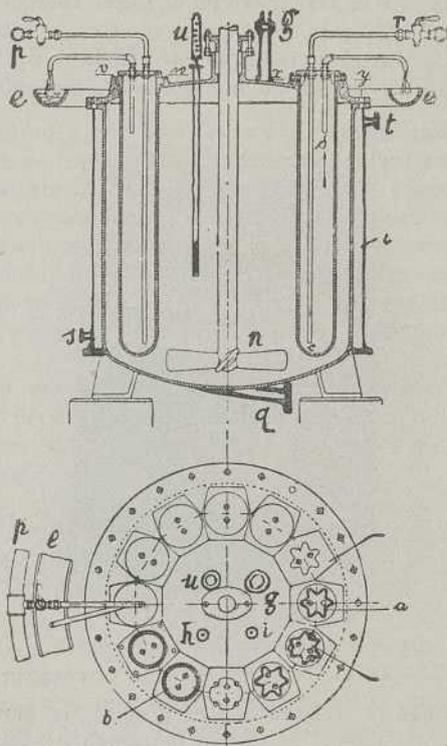


Fig. 23

(1) En la mezcla sulfonítrica puede haber también sólo una cantidad poco superior a la teórica de ácido nítrico, para que todo reaccione y los ácidos recuperados contengan hasta menos de 1 % de ácido nítrico, con la condición de que el ácido sulfúrico restante tenga todavía cierta concentración.

(2) Si se debiese interrumpir la agitación mientras prosigue cayendo la mezcla ácida en el benzol, éste no se mezclaría, sino que flotaría sobre el ácido más denso; al volver a agitar ocurriría una reacción súbita, violentísima, con peligro de explosión. En 1914, por un accidente de esta índole, ocurrió una terrible explosión en el establecimiento de Rummelsburger, cerca de Berlín, de la Aktiengesellschaft für Anilin-Fabrikation.

de agitador *n*, de doble camisa *o* y de tubos *a* ondulados verticalmente que penetran en el líquido ácido interno y sirven, como la camisa, para la circulación del agua de refrigeración o del vapor de calefacción; el agua y el vapor entran y salen de la camisa respectivamente por *s* y por *t* y en los tubos por *r* y por *d* que reciben el agua o el vapor por el tubo anular *p* y la descargan en el canal abierto anular *e*. Pueden haber también dos series de tubos, como se ve en conjunto en la figura 24.

En el nitrador se introducen p. ej. 1200 Kg de mezcla nitrosulfúrica, por el tubo *h*, de la siguiente composición:  $\text{H}_2\text{SO}_4=62\%$ ,  $\text{HNO}_3=28\%$ ,

$\text{H}_2\text{O}=10\%$ ; luego se introducen lentamente 120 Kg de bencol puro por el tubo *i*, agitando continuamente con el árbol de paletas *n* (v. nota 2 de la página 79) y haciendo circular agua por la camisa y por los tubos que penetran en el líquido, de modo que la temperatura se mantenga inferior a  $65^\circ$ ; después se introducen lentamente otros 80 Kg de bencol, pero suspendiendo el enfriamiento y haciendo en cambio circular el vapor por la camisa y los tubos para hacer elevar gradualmente la temperatura hasta  $115^\circ-120^\circ$  (al fin), acelerando si es preciso la adición de bencol. Mantiénesse tal temperatura todavía por una hora, se deja luego enfriar hasta

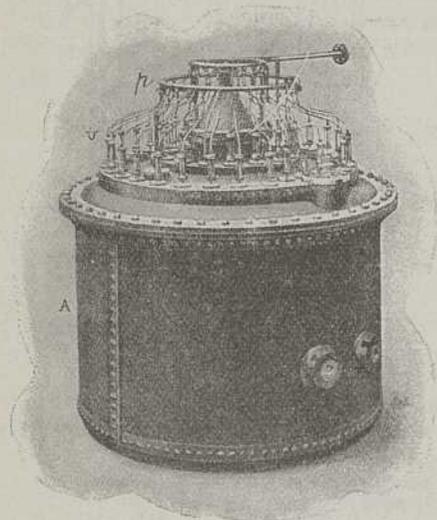
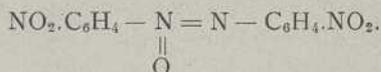


Fig. 24

unos  $80^\circ$ , cebando, si es preciso, la masa con algunos cristallitos de binitrobenceno, se enfría lentamente hasta  $65^\circ-70^\circ$  y luego toda la papilla de ácido y de cristallitos de binitrobenceno se descarga por la gruesa tubulura del fondo, provista de gran espita, en un recipiente de plomo de fondo cónico. Después de algunas horas de reposo se sangra por debajo el ácido recuperado y la masa cristalina se lava con agua sobre un filtro de grés; cuando el agua de loción ya no es ácida se centrifuga y enjuga con precaución sobre bastidores en desecadores especiales, poniendo gran cuidado en que los operarios no respiren vapores de binitrobenceno, que son muy tóxicos, aun diluidos con aire. En la tapa del nitrador, además del tubo de entrada del benceno y del ácido (*h*, *i*), hay la vaina *u*, en la que se introduce el largo termómetro para leer a cada instante la temperatura y para regular la marcha de la nitración; también hay sobre la tapa un grueso tubo de escape, de grés que conduce fuera del local los vapores nitrosos que se desprenden en el nitrador.

Cuando hay que separar los isómeros para- y ortobinitrotolueno se lava la masa cristalina con alcohol, o se disuelve toda en un poco de alcohol caliente o bencol o toluol y luego se deja cristalizar el isómero meta puro mientras los otros isómeros quedan en las aguas madres acohólicas.

El *m*-binitrobenceno cristaliza en laminillas rómbicas ligeramente amarillentas, funde a 90° y hierve a 297°. El alcohol concentrado disuelve 6% a la temperatura de 25° y mucho más a la temperatura de ebullición; es soluble incluso en éter, benzol etc., y es insoluble en agua. El calor de combustión es de 4103 calorías por 1 g. Hervido con hidrato sódico se convierte en *m*-binitroazobenceno:



En solución de alcohol absoluto y con sosa cáustica adiciona una molécula de alcoholato sódico y luego con ácidos no regenera el *m*-binitrobenceno. Como tantos otros nitroderivados, rebaja notablemente el punto de fusión si se mezcla con diversas cantidades de otros nitrocompuestos (p. ej. con 50 % de para-mononitrotolueno, que funde a 53°; el punto de la mezcla baja a 29°-38°; punto eutéctico con dos temperaturas de solidificación). Por esta razón se mezcla a menudo con otras sustancias explosivas, para rebajar su punto de fusión (p. ej. con trinitrotolueno etc.).

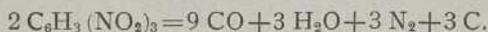
Empléase industrialmente en vasta escala, no sólo para explosivos, sino para materias colorantes y para fabricar la *m*-fenilendiamina y la *m*-nitranilina. El producto bruto en 1914 costaba a 150 ptas. el quintal y el químicamente puro a 10 ptas. el Kg.

El orto y el parabinitrobenzenos, que carecen de importancia industrial, se obtienen de las aguas madres de la purificación del metanitrobenceno, o bien indirectamente de las correspondientes dinitroanilinas (v. anilina). El orto funde a 117° y el para a 172°.

**Trinitrobenzenos** (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Conócense los tres isómeros posibles. El simétrico (1 : 3 : 5) fué preparado por *Hepp* en 1882 calentando prolongadamente el *m*-nitrobenceno con una mezcla nitro-sulfúrica muy concentrada; el trinitro asimétrico (1 : 2 : 4) lo obtuvo calentando con la misma mezcla ácida el *p*-binitrobenceno; funde a 62°. Más difícil fué la preparación del trinitrobenceno contiguo (1 : 2 : 3) que sólo en 1914 fué obtenido por *G. Körner y Contardi* por vía indirecta diazoando la binitroanilina C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>) (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; forma laminillas blancas que funden a 127°, 5.

El trinitrobenceno simétrico 1. 3. 5 forma cristales tabulares ligeramente amarillentos que funden a 121°-122°. Es muy poco soluble en agua; el alcohol etílico a la temperatura de 16° disuelve 2%; el alcohol metílico el 5%; es muy soluble en acetona, éter y benzol, y con este último forma un compuesto de adición.

Tiene una potencia explosiva superior al trinitrotolueno y al ácido pícrico; la ecuación teórica de descomposición sería:

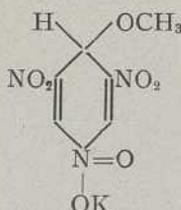


Cuando está fuertemente comprimido alcanza la densidad de 1,64 y su velocidad de detonación llega a 7000 m por seg. El calor de combustión es de 6638 cal.

Da fácilmente compuestos de adición con las bases orgánicas y con hidrocarburos; con anilina da un compuesto rojo insoluble en alcohol; con naftalina un compuesto amarillo.

Los álcalis y el metilato sódico dan con el trinitrobenceno simétrico coloraciones intensamente rojas.

Con metilato potásico da cristales rojo-oscuros con reflejos verde metálicos:  $C_6H_3(NO_2)_3 \cdot KOCH_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  que según *A. Angeli*, y mejor según *Meisenheimer* tendría la fórmula:



cuya estructura quinoide explica la intensa coloración (v. más adelante *Materias colorantes*). También con bencina, indol, escatol, pinol, etc. da compuestos de adición colorados, cristalizados.

La preparación industrial del trinitrobenceno para usarlo como explosivo fué intentada varias veces, pero con resultado siempre costoso e imperfecto, ya deshalogenando el clorodinitrobenceno con cobre reducido, ya oxidando el trinitrotolueno con ácido sulfúrico fuerte y ácido crómico (D. R. P. 127325) y calentando luego hasta  $140^\circ$  para descomponer el producto intermedio, es decir, el *ácido trinitrobenzoico*.

## Nitrotoluenos

Nitrando el tolueno, ya con ácido nítrico ya con mezclas nitrosulfúricas, en condiciones de producir mononitrotolueno, se obtiene siempre una mezcla de los tres isómeros *o*, *m* y *p*, que están entre sí en una proporción casi constante, cualquiera que sea la temperatura a que se lleva a cabo la nitración (entre  $-30^\circ$  y  $+60^\circ$ ); la proporción es: 57 % aprx. de orto, 40 % de para, y 3 % de meta.

Nitrando ulteriormente el *m*-nitrotolueno se forman los siguientes binitrotoluenos: 1  $CH_3$ , 2:3  $NO_2$ ; 1:3:4 y 1:3:6 pero no se forma el binitro 1:3:5 simétrico; éste obtenido por otra vía no se deja nitrar ulteriormente, es decir, no da trinitrotoluenos.

Por nitración directa de tolueno o mono o binitrotoluenos se forman sólo los tres trinitrotoluenos  $\alpha$  (1:2:4:6),  $\beta$  (1:2:3:4) y  $\gamma$  (1:2:4:5) mientras que los otros tres isómeros  $\delta$  (1:3:4:5),  $\epsilon$  (1:2:3:5) y  $\eta$  (1:2:3:6) fueron preparados recientemente por vía indirecta por *Körner* y *Contardi* (1914-1917). No se conocen los tetra- y los pentanitrotoluenos.

**Mononitrotolueno**  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$ . Como se acaba de decir, nitrando el tolueno en cualesquiera condiciones se forma siempre una mezcla de los

tres isómeros en la proporción citada. La nitración se ejecuta prácticamente con las mismas mezclas nitrosulfúricas y en las mismas condiciones indicadas para la fabricación del mononitrobenceno (pág. 78) empleando una cantidad de ácido nítrico ligeramente superior a la teórica.

La mezcla de los tres isómeros que se separa por decantación del residuo ácido se presenta como un aceite amarillento con olor de almendras amargas y la separación (no perfecta) de los tres isómeros se hace teniendo en cuenta sus puntos de ebullición y de solidificación.

El **ortonitrotolueno** (1metil-2nitrobenceno) funde a  $-10^{\circ}$ , hierve a  $218^{\circ}$  y tiene un peso esp. de 1.168 a  $15^{\circ}$ ; el **metanitrotolueno** (1 metil-3nitrobenceno) funde a  $+16^{\circ}$  y hierve a  $230^{\circ}$  (p. esp. 1,168 a  $22^{\circ}$ ); el **paranitrotolueno** (1metil-4nitrobenceno) funde a  $+54^{\circ}$  y hierve a  $236^{\circ}$ . Se destila en el vacío, con una pequeña columna rectificante, la mezcla de los tres isómeros y cuando ha destilado aprox. la mitad del producto (en preponderancia el isómero orto) se interrumpe la destilación y el residuo (constituido en preponderancia por nitrotolueno) se enfría en cubetas en una cámara frigorífica hasta  $-8^{\circ}$  durante más de 24 horas, y así cristaliza en prismas tabulares del sistema rómbico el paranitrotolueno que rápidamente se centrifuga para separarlo de las aguas madres formadas especialmente por ortonitro, algo de para y poco metanitrotolueno; esas aguas madres se unen al ortonitro destilado antes y se procede a una nueva rectificación para obtener ortonitro más puro, mientras en el residuo de esta nueva destilación se acumula el poco meta que luego es más fácil separar por repetidas cristalizaciones en frío.

El *ortonitrotolueno* se obtiene puro por vía indirecta reduciendo con sulfuro amónico el binitrotolueno 1:2:4, diazoando la 2-nitro-4 toluidina formada y descomponiendo el diazocompuesto con alcohol hirviente. Existe en dos formas morfotrópicas, de las cuales la una se solidifica a  $-10^{\circ}$  y la otra a  $-4^{\circ}$ . Empléase en la fabricación del o-nitroclorobencilo, del o-nitrobenzaldehído, del o-hidrazotolueno y de la o-toluidina.

El *metanitrotolueno* se obtiene puro descomponiendo con alcohol hirviente el diazocompuesto derivado de la 3nitro-4toluidina. Hállase abundantemente en el llamado «aceite de escurrimiento» que se obtiene en la fabricación industrial de binitrotolueno (v. más adelante) destinado a la fabricación del trinitrotolueno. Tiene pocas aplicaciones prácticas y a diferencia de los otros dos isómeros, no es fácil nitrarlo más para llegar a binitro.

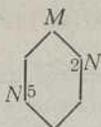
El *paranitrotolueno* sirve para preparar el paranitro y el paraminobenzaldehído y más especialmente el ácido paranitrotoluolortosulfónico usado en la fabricación del amarillo sólido de amina A (v. más adelante) y del naranja Mikado 4 R. Con sosa cáustica alcohólica da una coloración naranja de binitroazostilbeno (*G. Green*) o binitroazoxiestilbeno (*Giua*).

**Dinitrotoluenos**  $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ . Son posibles 6 isómeros y todos han sido preparados y denominados de las más diversas maneras. Si indi-

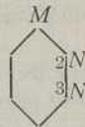
camos con *M* el grupo metílico  $\text{CH}_3$ , siempre fijo en el lugar 1, y con *N* el grupo nítrico  $\text{NO}_2$ , tendremos las siguientes configuraciones:



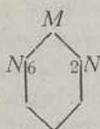
m-dinitrotolueno  
dinitrotolueno ordin.  
o-p-dinitrotolueno  
α-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 2-4  
(funde a 70°,5)



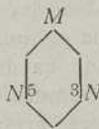
p-dinitrotolueno  
s-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 2-5  
(funde a 52°,5)



o-m-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 1-2-3  
(funde a 63°)



o-o-dinitrotolueno  
β-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 2-6  
(funde a 65°,5)



m-m-dinitrotolueno  
δ-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 3-5  
(funde a 92°)



m-p-dinitrotolueno  
γ-dinitrotolueno  
dinitrotolueno 3-4  
(funde a 60°)

De todos los nombres, creemos que los indicados en último término para cada configuración son los más claros (p. ej. dinitrotoluel 2.4 ó bien 2.5, etc.).

**Binitrotolueno 2:4.** Es el comúnmente usado en la industria, especialmente para preparar el trinitrotolueno. Obtiénese prácticamente en estado impuro del modo siguiente, análogamente a como se hizo para los nitrobenzenos (pág. 78); aquí se puede usar una mezcla sulfonítrica que contenga aprox. 24 %  $\text{HNO}_3$ , 63 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 13 %  $\text{H}_2\text{O}$  y por una parte en peso de tolueno se usan 8 partes de mezcla sulfonítrica situada en el nitrador ordinario (pág. 79) y mientras se agita y se enfría con agua que circula en la camisa y en los tubos refrigerantes, se hace llegar lentamente aprox.  $\frac{1}{3}$  del tolueno preestablecido, procurando que la temperatura se mantenga entre 45°-55°, después se puede suspender el enfriamiento y se agrega gradualmente el restante tolueno de modo que la temperatura suba a 90°, y calentando luego con vapor, se eleva por una hora la temperatura alrededor de 100°. Dejando ahora en reposo, el binitro se separa en la superficie del ácido como un estrato de aceite y cuando la temperatura ha bajado a 65° se decanta el ácido recuperado y el aceite se hace solidificar en cubetas. Los trozos de binitro bruto (que tienen un punto de solidificación de unos 55°) se dejan escurrir por 12 horas en una cámara, a la temperatura de unos 50°; entonces casi  $\frac{1}{3}$  del producto se recoge como «aceite de escurrimiento» que contiene p- y m-mononitrotoluenos, binitritoluenos 1:2:4, 1:2:5, 1:2:6, 1:3:4 y trinitrotoluenos 1:2:4:6 y quizás 1:2:4:5 (Molinari y Giua 1914); el residuo cristalino, amarillo, purgado del aceite de escurrimiento está formado todo por binitrotolueno 2:4 casi puro, que funde (sin purificación especial) a unos 67° y está pronto

a ser transformado en trinitrotolueno (v. más adelante). También el aceite de escurrimiento puede ser transformado, por ulterior nitración con ácidos fuertes, en buena parte en trinitrotolueno impuro.

Este aceite de escurrimiento es de color rojo anaranjado, gelatiniza bastante bien al algodón colodión y sirve para preparar *dinamitas incongelables* y pólvoras o dinamitas a base de nitrato amónico.

El *dinitrotolueno* 2.4 se purifica cristalizándolo en el alcohol o en el sulfuro de carbono. Está constituido por cristales monoclinicos que funden a 70°,5, (densidad 1,321 a 70°,5) insolubles en agua, poco solubles en alcohol frío y en éter y menos todavía en sulfuro de carbono (2,2%), pero muy solubles en benzol. Se disuelve en los álcalis con coloración roja y los ácidos separan de la solución alcalina una substancia rojo-oscuro. Disuelto en acetona se tiñe de azul por adición de potasa cáustica. A 300° se descompone; pero en el vacío destila inalterado.

El ácido nítrico fumante lo oxida lentamente y en caliente forma el correspondiente ácido *o-p-dinitrobenzoico*  $C_6H_3(CO_2H)(NO_2)_2$ . Con mezcla nítricosulfúrica concentrada en caliente forma el trinitrotolueno ordinario. El sulfuro amónico en frío lo reduce a *o-nitro-p-toluidina* (que funde a 105°); en caliente se forma también *p-nitro-o-toluidina* (que funde a 78°). Con zinc y ácido clorhídrico se reduce a *toluendiamina*.

El *dinitrotolueno* 2.6 se obtiene junto con el dinitro 2.4 nitrando ulteriormente el mononitrotolueno (orto) y se acumula en las aguas madres. Obtiene puro eliminando el grupo  $NH_2$  de la dinitroparatoluidina (punto de fusión 168°). Forma agujas brillantes que funden a 65°,5, es algo soluble en alcohol, y con sulfuro amónico da *o-nitro-o-toluidina*. Con acetona y álcalis no da coloraciones.

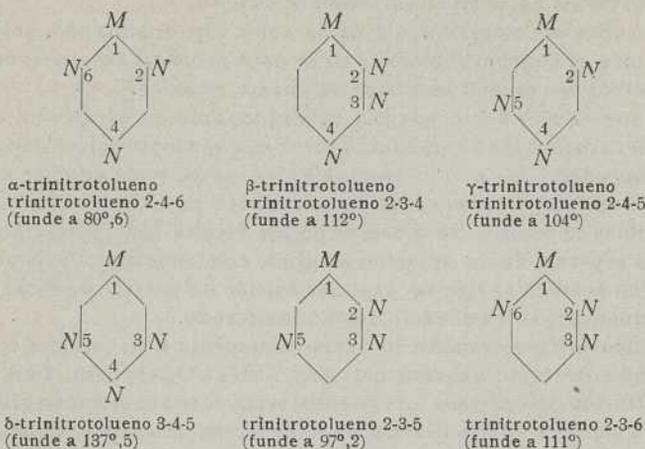
El *dinitrotolueno* 2.3 se obtiene calentando durante 6 horas a 265° el ácido *o-m-dinitro-p-tolúico* con ácido clorhídrico diluido y destilando en corriente de vapor, exprimiendo o centrifugando los cristales de dinitrotolueno y cristalizándolos en éter de petróleo; entonces forma cristales amarillos que funden a 63°.

El *dinitrotolueno* 2.5 se forma junto con el dinitro 2.4 cuando se deja caer tolueno o nitrotolueno en ácido nítrico fumante. Del alcohol cristaliza en agujas amarillas que funden a 52°,8. Con sulfuro amónico alcohólico se reduce a *o-nitro-m-toluidina*. El *dinitrotolueno* 3.5 se forma eliminando el grupo amídico por diazoación de la dinitro-*o-toluidina* (que funde a 208°) o de la *m-m-dinitro-p-toluidina* (que funde a 168°). En el agua cristaliza en agujas que funden a 92°; es poco soluble en agua y en ligroina, algo soluble en alcohol frío y en sulfuro de carbono, muy soluble en cloroformo, en éter y en benzol. Destila fácilmente con vapor de agua. Con benzol da el compuesto doble cristalizado  $C_6H_3 \cdot CH_3(NO_2)_2 + C_6H_6$ .

El *dinitrotolueno* 3.4 se forma agitando largo tiempo el *m-nitrotolueno* con ácido nítrico concentrado (peso específico 1,54). En el sulfuro de carbono (el cual disuelve hasta 2,19%) cristaliza en largas agujas que funden a 60°.

**Trinitrotoluenos.** Son posibles los 6 isómeros siguientes, de los cuales sólo se conocían bien los tres primeros, pero los otros tres

fueron preparados en estos últimos años por G. Körner y A. Contardi (1914-1917) (1):



El más importante de estos productos es el  $\alpha$ -trinitrotolueno, que se usa industrialmente como explosivo rompedor; los demás no tienen importancia práctica. Su calor de combustión es de 3660 calorías.

El  $\alpha$ -trinitrotolueno o trinitrotolueno ordinario o simétrico forma cristales prismáticos alargados, ligeramente amarillentos, que funden a 80°,65 (corregidos) y a más de 260° deflagra. En el vacío destila inalterado (Molinari y Giua, 1913). El producto fundido, dejado enfriar a la presión de 3-4 atmósferas y agitando la masa durante la cristalización, da un producto compacto de densidad 1,61, mientras comprimiendo directamente el trinitrotolueno cristalino, ni aun con 2500 atmósferas se llega a una densidad de 1,59. Para hacer estallar el trinitrotolueno obtenido sólido de masa fundida comprimida hay que emplear un detonador más potente que el que hace estallar el trinitrotolueno cristalino comprimido.

La solubilidad en agua del trinitrotolueno es pequeña: 0,021 % a 15° y 0,164 % a 100°. El alcohol disuelve 1,6 % a 22° ó 10 % a 58°; el sulfuro de carbono disuelve 0,38 % a 17° y mucho más en caliente; es muy soluble en acetona, éter, benceno, tolueno, cloroformo y muy poco soluble en bencina de petróleo. Es algo soluble en caliente en ácido acético glacial y en el ácido sulfúrico concentrado caliente (unos 65 % a 100°), del cual cristaliza puro por enfriamiento (V. Vender, 1909). Una mezcla nitrosulfúrica

(1) Los tres primeros isómeros se pueden obtener por nitración directa del tolueno o del mono- o bi-nitrotolueno, mientras que los otros tres han sido preparados por Körner y Contardi por vía indirecta, partiendo de la binitrotoluidina correspondiente, que se suspende en un peso doble de ácido nítrico concentrado (dens. 1,40), se enfria a 0°, se hace burbujear una corriente de vapores nitrosos y el nitrato del diazobinitrotolueno formado se mezcla con 30 veces su peso de hielo, se trata con nitrato sódico disuelto en mucha agua fría y así se desprende el nitrógeno y precipita el trinitrotolueno, que se purifica calentándolo con ácido nítrico (dens. 1,4) al baño maría, y por enfriamiento cristaliza el producto puro.

que contenga 15 % de agua disuelve de 2 a 5 % según la cantidad de ácido nítrico presente. Bajo la acción de la luz solar al aire pardea fuertemente y rebaja su punto de fusión, mientras que si está cerrado en tubo de vidrio sin aire la luz no lo altera (*Molinari y Giua*, 1913).

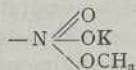
El trinitrotolueno calentado con ácido nítrico concentrado a la temperatura de 110° ó bien con ácido sulfúrico concentrado, junto con ácido crómico, a 50-60°, se transforma en ácido trinitrobenzoico simétrico, mientras que si se calienta con ácido fumante a 200° se transforma directamente en trinitrobenzeno.

Con álcalis cáusticos, con carbonatos alcalinos o con cianuro potásico da una fuerte coloración rojo parda, hasta violácea (1).

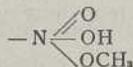
Con bases orgánicas el trinitrotolueno forma también productos de adición teñidos de rojo (compuestos moleculares con anilina, dimetilani- lina y homólogos), fundido con difenilamina se tiñe, como los otros nitro- compuestos aromáticos, intensamente en rojo oscuro, pero el producto de adición formado es inestable porque al enfriarse y al solidificarse se decolora. Una molécula de trinitrotolueno reacciona con 4 moléculas de diaxome- tano  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (*L. Heinke*, 1898) desprendiendo 3 moléculas de nitrógeno. Con amoníaco alcohólico en caliente los nitrotoluenos dan las dinitrotoluidinas y con amoníaco en frío da la fenildinitrotoluidina, que funde a 193°. Con anilina alcohólica en caliente da cristales anaranjados de  $\gamma$ -dinitrotolilfenil- amina que funde a 142°.

Vertiendo anilina en una solución alcohólica de trinitrotolueno en frío se forma un compuesto doble que se separa en cristales aciculares rojos correspondientes a la fórmula  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , que funden a 84°. Calentando a 180° el trinitrotolueno con 10 veces su peso de ácido nítrico fumante, se transforma en trinitrobenzol simétrico. Mientras el ácido pícrico (que ahora está en parte substituído por el trinitrotolueno como explosivo) con los metales forma fácilmente picratos peligrosos en las manipulaciones, el trinitrotolueno en cambio no reacciona y se puede manipular aun en caliente con la mayor seguridad, porque arde lenta- mente, sin estallar; no es nada higroscópico y no da polvo amargo y vene-

(1) Por analogía con cuanto ocurre con el trinitrobenzeno (pág. 82) proba- blemente el producto de reacción, entre trinitrotolueno y potasa cáustica metil- alcohólica, teñido en rojo pardo, contiene uno de los grupos nítricos quizás trans- formado así:



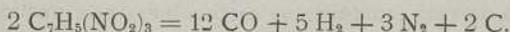
y este compuesto por acción de los ácidos no regenera el trinitrotolueno, ni aun el nitroácido con el grupo



sino que se desprende ácido nitroso y se forma un derivado del estilbeno, mien- tras la acción de los álcalis en presencia de oxidantes da el exanitrodibencilo simétrico (*W. Will*, 1914). De todos modos estas reacciones cromáticas de los nitroderivados aromáticos con álcali en presencia o no de alcohol no están toda- vía definitivamente explicadas.

noso como el ácido pícrico. Es muy resistente al choque y cuando está comprimido estalla con una cápsula de fulminato de mercurio, mientras que estando fundido y dejado solidificar, no estalla más que con un cebo de trinitrotolueno cristalino moderadamente comprimido, hecho estallar a su vez por la cápsula de fulminato. La *velocidad de detonación* en una carga de 50 mm de diámetro y densidad de 1,55 es de 7500 m (ácido pícrico 8000 m). La reacción de descomposición teórica es:  $2 C_6H_2 \cdot CH_3(NO_2)_3 = 12 CO + 2 CH_4 + H_2 + 3 N_2$ , y por lo tanto 1 Kg produciría 778 litros de gases, no completamente quemados porque el trinitrotolueno es pobre en oxígeno. (V. analogía con trinitrocélulosa en el capítulo de Materias explosivas.)

Si en los gases de explosión no hay metano (v. nota de la pag. 93) la ecuación teórica de descomposición debería más bien ser:



El trinitrotolueno fué propuesto como explosivo en 1891 y se trató de corregir su escasez de oxígeno por la adición de nitrato amónico; pero su gran aplicación procede de 1904, especialmente a consecuencia de los estudios de *Bichel*, y actualmente ha asumido una gran importancia como explosivo de guerra, en estado cristalino; comprimido o solidificado después de fundido, sirve para cargar proyectiles, granadas, etc. (no sirve como propulsivo de los proyectiles por su gran potencia rompedora y por los muchos humos que produce su explosión). Se fabrica con diversos nombres (*trotíl, trolita, trilita, trinol, tritol*).

Industrialmente el trinitrotolueno se fabrica nitrando más el mononitrotolueno, o más comúnmente el binitrotolueno (pág. 84). En este último caso la nitración se lleva a cabo en los nitradores comunes (págs. 79 y 80), en los cuales se halla el binitrotolueno fundido y de una sola vez se agrega el triple peso de una mezcla nitrosulfúrica fría de la composición 80 %  $H_2SO_4 + 20 \% HNO_3$ , se prosigue mezclando la masa y luego con vapor en la camisa y al fin también en los tubos estelares inmersos en la masa, se eleva la temperatura primero por algún tiempo a 50-60° y luego hasta unos 110°, expulsando por aspiración los vapores nitrosos que se desprenden. Suspéndese entonces la calefacción y se agita hasta que la temperatura ha bajado a 80°, se agrega luego aprox. 10 % de ácido sulfúrico de 53° Bé, se ceba la cristalización con algunos cristallitos y se prosigue agitando lentamente hasta la temperatura de unos 60°. Después toda la masa se descarga en un filtro, se aspira, se lava primero con ácido sulfúrico diluído, luego con agua hasta completa desacidación y finalmente se deseca a 60-65°. Así se obtiene un trinitrotolueno bastante puro que funde a 79°,5. En algunas fábricas, especialmente en Alemania, se purifica el trinitrotolueno bruto disolviéndolo en un poco de alcohol caliente y dejándolo cristalizar por enfriamiento, recuperando casi todo el alcohol. De tal modo se obtiene un trinitrotolueno muy puro que funde a 80-80°,5, pero cuesta más caro.

El punto de fusión o mejor de solidificación, en las fábricas de explosivos se determina con mucho cuidado, haciendo las correcciones termométricas (tomo I, págs. 8 y 9) porque con él se establece el grado de pureza.

Antes de la guerra europea, Alemania fabricaba de 12000 a 15000 quin-

tales anuales, Italia de 4000 a 5000 quintales y se vendía a 3-5 pesetas el Kg, según estuviese en cristales sueltos, o granulado, o fundido y solidificado a presión en forma de cargas para proyectiles de cañón.

Durante la guerra europea de 1914-18 también lo fabricaron en gran cantidad las demás naciones que en ella tomaron parte. En Italia la SIPE en el establecimiento de Cengio fabricaba hasta 20 toneladas diarias; en Francia algunas fábricas obtenían hasta 80 t; en Inglaterra y en los Estados Unidos de América algunas fábricas producían más de 100 t diarias de tritol y el precio se elevó en ciertos momentos hasta 12 ptas. el Kg. Naturalmente, en Alemania la producción fué todavía mayor.

Durante algún tiempo se fabricó un producto plástico, llamado *plastrolit* (Bichel, 1906), preparado con trinitrotolueno, resina, algodón colodión y trinitrotolueno bruto líquido; pero no alcanzó gran éxito.

El  $\beta$ -trinitrotolueno o *trinitrotolueno 2-3-4* se forma en pequeña cantidad, junto con gran cantidad de su isómero  $\gamma$ , cuando se hace hervir todo un día el m-mononitrotolueno con mezcla nítrico-sulfúrica.

W. Wiel en 1914 demostró su constitución y lo obtuvo nitrando, con la mezcla nitrosulfúrica usual muy concentrada, tanto el binitrotolueno 1:2:3 como el binitro 1:3:4. Este trinitro da también con amoníaco alcohólico o con sulfuro amónico la binitrotoluidina. Con naftalina da un compuesto de adición molecular que funde a 100°. Con hidratos alcalinos da un binitrocresol con el grupo OH en posición 3. Con fenilhidracina la condensación ocurre en el lugar 3 con substitución del grupo NO<sub>2</sub> por el grupo —NH·NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (M. Giua, 1918).

El  $\beta$  trinitrotolueno se puede cristalizar en sulfuro de carbono o en alcohol; es muy soluble en éter, acetona, benzol; forma cristales incoloros que funden a 112°. Con amoníaco alcohólico en caliente da  $\beta$ -dinitrotoluidina (que funde a 94°).

El  $\gamma$ -trinitrotolueno o *trinitrotolueno 2-4-5* se forma junto con el isómero  $\beta$ , del cual se separa porque es menos soluble en alcohol y en sulfuro de carbono. Forma cristales amarillentos, brillantes, que funden a 104°.

Tiene propiedades físicas y químicas análogas a las de otros trinitrotoluenos. Forma un compuesto molecular con la naftalina (que funde a 89°) y también con el  $\alpha$  trinitrotolueno.

Los otros tres isómeros  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ , preparados recientemente por Körner y Contardi, tienen también propiedades análogas a las de los otros isómeros y el ordinario grupo nítrico substituíble por NH<sub>2</sub> (v. antes).

## Cloronitrobenzenos

**Ortonitroclorobenceno** (funde a 32°,5 y hierve a 246°) y **paranitroclorobenceno** (funde a 83° y hierve a 239°). Obtienenese simultáneamente (mucho para) dejando caer clorobenzol en una mezcla nitrosulfúrica (unos 40% HNO<sub>3</sub>, 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 10% agua) manteniendo la temperatura a menos

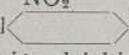
de 5° y calentando después a 30-40°. Decántase el ácido y el aceite separado se lava con agua caliente. La mezcla de los dos isómeros enfriada a 16-18° deja cristalizar en preponderancia el p-nitroclorobenceno, que se separa por centrifugación o por escurrimiento; la porción líquida enriquecida en orto se puede someter a destilación y rectificación (a veces a presión reducida) y entonces en el destilado abunda el para y en el residuo el orto; repetidas separaciones fraccionadas por enfriamiento y por destilación permiten separar los dos isómeros (D. R. P. 97013). La mezcla puede también ser nitrada directamente para preparar el binitroclorobenceno.

El átomo de cloro de estos dos isómeros tiene mucha movilidad y gran potencia de reacción (en cambio el del isómero *meta* reacciona con dificultad) y es fácil substituir el Cl por los grupos: OH, OCH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, formando los correspondientes nitrofenoles, nitranilinas, anisidinas, guayacol, etc.

El isómero *metanitroclorobenceno* tiene menor importancia, funde a 44°,4 y hierve a 235°,6. Obtiénese dejando caer benceno seco (15 partes) en una mezcla seca de nitrobenzeno (50 partes) y cloruro férrico (1 parte).

Los mononitroclorobencenos son muy venenosos y hay que usar muchas precauciones al prepararlos.

NO<sub>2</sub>

**Binitroclorobenceno** Cl  NO<sub>2</sub>. Es un producto importante porque sirve para la fabricación del binitrofenol y por lo tanto del negro al azufre T, de la dinitroanilina, del ácido pícrico, del nitroaminofenol, de la dinitro-, tetranitro- y exanitro-difenilamina.

Industrialmente se prepara por el proceso *Ellis* (pat. yank. 1220078) transformando directamente el clorobenceno puro (con menos de 1,5 % de diclorobenceno) en binitroclorobenceno. En un nitrador de fundición de doble camisa (v. figs. 23-24 en págs. 79 y 80) se ponen 2 partes en peso de nitrato sódico y 6 partes de ácido sulfúrico concentrado, agitando hasta que todo el nitrato esté disuelto: entonces se deja caer lentamente en la masa 1 parte de clorobenceno, manteniendo la temperatura apenas por debajo de los 100°, luego se sostiene por 6-7 horas la temperatura de 100° y finalmente se eleva a 125° en otras 6-7 horas, manteniéndola así por otras 5-6 horas, evitando en lo posible que se formen humos amarillosparduscos. Al cabo de un ligero reposo se descarga el estrato inferior de bisulfato y ácido sulfúrico y el estrato superior se deja caer en agua fría agitada. La masa granulada de dinitroclorobenceno así obtenida se lava varias veces con agua hirviente y luego se granula con agua fría y se centrifuga. Así húmedo sirve para la preparación del dinitrofenol (véase éste). El rendimiento es casi teórico.

El binitroclorobenceno puro, cristalizado en alcohol, forma cristales rómbicos de p. esp. 1,697 que funden a 51° y hierven a 315° (con ligera descomposición). Es un producto algo venenoso y provoca fuerte irritación, hinchazón y un prurito insoportable en la piel; algunos obreros son mucho más sensibles que otros. Parece ser que esta acción nociva es especialmente debida al isómero 1 : 2 : 6 (1 Cl) que siempre se forma junto con el 1 : 2 : 4.

En Francia las fábricas de materias colorantes en 1913 consumieron

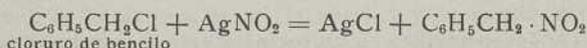
8000 quintales. Durante la guerra europea en todas las naciones se fabricaron enormes cantidades para obtener luego el binitrofenol usado como explosivo.

### Trinitrobutilxileno (terciario)

Úsase en perfumería, por despedir un olor que recuerda el del almizcle.

### Fenilnitrometano $C_6H_5CH_2 \cdot NO_2$

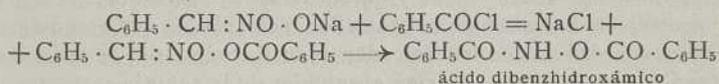
Contiene el grupo  $NO_2$  en la cadena lateral, como demuestra su misma preparación:



Obtiénese también calentando el tolueno con  $HNO_3$  (peso espec. 1,12), a presión. Este compuesto existe en dos formas isómeras (una especie de tautomería) una de las cuales se llama *seudoácido*: I)  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$  y II)  $C_6H_5CH : NO \cdot OH$ ; el primero no reacciona con  $FeCl_3$ , y en cambio el segundo da coloración con este reactivo.

El primero es un líquido, y la solución acuosa con alcoholato sódico da el sodioderivado del pseudoácido; poniendo éste en libertad con un ácido mineral, se obtiene un producto cristalino de igual composición que el primitivo, pero lentamente se va licuando y se convierte en  $C_6H_5 \cdot CH_2NO_2$ .

Que en el pseudoácido existe realmente el grupo OH se deduce del hecho de que con cloruro de benzoilo da el característico *ácido dibenzhidroxámico* (o dibencilhidroxámico):



Otra prueba de la presencia de OH se saca del hecho de que estos isonitroproductos reaccionan en frío con el isocianato de fenilo y los nitroproductos no.

Análogo comportamiento presenta el *meta-nitro-fenilnitrometano*  $NO_2$    $CH_2NO_2$ ; el paso del pseudoácido amarillo al nitrocompuesto inco-

loro está indicado netamente por el cambio de color y también por la conductibilidad eléctrica, que es mucho mayor para el pseudoácido recién formado (como ocurre con los ácidos en general), y casi nula (al cabo de poco tiempo) en el nitrocompuesto normal, en el cual se transforma.

Estos nitrocompuestos de la cadena lateral pueden por lo tanto dar origen a derivados metálicos de la modificación de los pseudoácidos; tratando con ácidos se regenera la forma normal, la cual a su vez, tratada con álcalis, se neutraliza *lentamente*, fenómeno que es característico de los *seudoácidos*.

Los verdaderos ácidos se distinguen de los pseudoácidos en que los primeros, disueltos en benceno, fijan fácilmente amoníaco, formando sales de amonio insolubles, mientras los segundos adicionan lentamente amoníaco o no lo adicionan.

## Materias explosivas

Llámanse en general materias explosivas o explosivos las substancias sólidas o líquidas que por la acción del calor, de la percusión, de la descarga eléctrica, etc., se transforman instantánea y completamente, o casi de esta manera, en una masa gaseosa, con enorme elevación de temperatura.

Si la reacción se verifica en un recinto cerrado, los gases producidos y calentados ejercen fortísima presión, que puede verificar inmediatamente un trabajo mecánico, rompiendo y demoliendo la envoltura y todos los objetos cercanos, con gran violencia y ruido. Semejante fenómeno o efecto constituye la llamada *explosión*, que si adquiere un grado excepcional o máximo de rapidez y de potencia recibe el nombre de *detonación*. Para una misma cantidad de gases producidos en la explosión, el efecto será tanto más enérgico cuanto más elevada sea la temperatura desarrollada por la reacción y cuanto más rápida sea ésta. Más adelante, en el capítulo de la pólvora negra, se hallará un bosquejo acerca de la historia de los explosivos.

**Teoría de los explosivos.** Las reacciones químicas y los fenómenos físicos a que dan lugar los explosivos se producen en condiciones que son muy diferentes de las usuales bajo las cuales estudiamos ordinariamente las propiedades físicas y químicas de las substancias. Así también, las presiones, las temperaturas y las velocidades que estudiamos en los fenómenos ordinarios son de orden bien diferente del de las enormes presiones que poseen los gases en el interior de la corteza terrestre, presiones que se miden por millares y por millones de atmósferas. Y las mismas temperaturas que se dan en los astros que nos rodean, p. ej. en el Sol, ascienden a millares de grados, y las velocidades planetarias se miden por centenares de kilómetros por segundo. Ahora bien: los fenómenos que vamos a estudiar, sin alcanzar estas proporciones extraordinarias, se aproximan a ellas, puesto que con los explosivos se obtienen también presiones de millares de atmósferas, temperaturas de miles de grados y velocidades, en los proyectiles, de kilómetros por segundo.

Casi todas las materias explosivas contienen oxígeno (a veces aportado por cloratos, nitratos, etc.) y sólo excepcionalmente no lo contienen algunas, p. ej. el cloruro y el yoduro de nitrógeno y el fulminato de anilina. Las mezclas de substancias oxidantes con materias fácilmente combustibles (azufre, carbón, azúcar, etc.) son también materias explosivas, pero menos enérgicas que las formadas por compuestos especiales, explosivos por sí mismos, porque los elementos, para la completa combustión, se encuentran mucho más próximos, ya que forman parte de la

misma molécula de la substancia explosiva, p. ej. nitroglicerina, algodón fulminante, fulminato de mercurio, ácido pícrico, etc.

Para determinar la potencia teórica de un explosivo se debe conocer: a) la *reacción química* que se verifica en la explosión, para deducir de ella el calor de formación, la temperatura, el volumen y la presión relativa de los gases formados; b) la *velocidad de reacción*. Para comprender la teoría de los explosivos es necesario recordar los principios fundamentales de la Termoquímica y Termodinámica: puede repasarlos el lector en el breve resumen contenido en la *Química inorgánica*, tomo I, págs. 73 y siguientes.

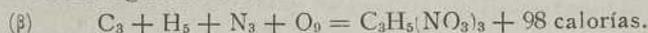
a) La *reacción química* que conviene conocer para determinar la potencia explosiva de una substancia, se deduce de la diferencia de composición entre el explosivo y los productos resultantes de la explosión. Cuando existe suficiente oxígeno en el explosivo para producir una combustión total, puede calcularse a priori la calidad y la cantidad de los gases, y de su calor de formación se deducirá su temperatura.

La combustión total de la nitroglicerina (tomo I, pág. 387) en la explosión en recinto cerrado conduce a los siguientes productos:  $2 C_3H_5(NO_3)_3 = 6 CO_2 + 5 H_2O + 3 N_3 + O$  ( $\alpha$ ).

Cuando la cantidad de oxígeno es insuficiente, como en el algodón pólvora y en otras substancias, no es fácil prever los productos de la reacción, porque varían con las condiciones en que la explosión se produce y en general ocurren a un tiempo varias reacciones. Ni los gases cuya presencia se comprueba una vez verificada la explosión de estos productos son siempre los mismos que probablemente se han formado en el acto de la explosión, porque a temperaturas tan elevadas pueden ocurrir disociaciones de algunas substancias ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc.) con parcial absorción de calor, etc. (1).

b) El *calor desarrollado en la explosión* se deduce verificando el balance termoquímico de la reacción; pero el resultado práctico no concuerda con el teórico, porque una porción del calor (25-30 %) que teóricamente debería haberse desarrollado, se transforma en trabajo mecánico, que es el utilizado en la práctica. En el cálculo teórico del *calor de explosión* se parte del calor que debería teóricamente desarrollarse en la reacción y se resta de él el *calor de formación* de la substancia explosiva (partiendo de los elementos). Pero el calor de explosión es distinto según se determine a *volumen constante* o a *presión constante*; en esta última forma se produce la explosión, p. ej. de la nitroglicerina, al aire libre, porque así varía el volumen, pero la presión es sólo la atmosférica.

El calor de formación de la nitroglicerina partiendo de sus elementos resulta de la siguiente ecuación:



(1) He aquí la composición de los gases resultantes de diversos explosivos hechos estallar normalmente en la bomba calorimétrica:

	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Nitrocelulosa . . . . .	46,87 %	16,8	0,08	1,26	20,44	14,9
Dinamitas gelatinas . . . . .	34,0 >	32,68	—	0,75	10,0	21,0
Carbonita . . . . .	36,0 >	19,2	—	2,8	27,6	14,4
Acido pícrico . . . . .	61,05 >	3,46	0,34	1,02	13,18	21,1
Trinitrotolueno . . . . .	57,01 >	1,93	0,11	—	20,45	18,12

El calor de reacción de la nitroglicerina puede calcularse por la ecuación ( $\alpha$ ), antes señalada, en la cual se ve que de dos moléculas, es decir, de 454 gr de nitroglicerina, resultan  $6 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ N}_2 + \text{O}$ . Sabiendo que el calor de formación del  $\text{CO}_2$  es de 97 calorías, para 6 moléculas tendremos 582 calorías; y siendo 68,5 calorías el calor de formación del  $\text{H}_2\text{O}$ , para 5 moléculas tendremos 342,5 calorías; para el nitrógeno y el oxígeno no hay desarrollo de calor, porque no están combinados; en conjunto, el calor de reacción calculado sobre los gases formados por la explosión de dos moléculas-gramos de nitroglicerina, será de 924,5 calorías (o sea  $582 + 342,5$ ). De este valor debe restarse el calor de formación de los elementos de dos moléculas de nitroglicerina, porque la materia explosiva, en el acto de la descomposición en las condiciones de temperatura en que se encuentra, pone primero en libertad todos sus átomos, absorbiendo tanto calor como se había desprendido en la formación de la nitroglicerina a partir de los elementos (reacción  $\beta$ ) y para dos moléculas tendremos una absorción de 196 calorías (o sea  $98 \times 2$ ); los átomos así libertados se recombinan en seguida para dar los gases resultantes de la explosión y cuyo calor de formación ya hemos calculado.

El verdadero calor de explosión teórico a presión constante para 454 gr de nitroglicerina será, por consiguiente, de 728,5 calorías (es decir,  $924,5 - 196$ ) y para 1 Kg será de 1603 calorías. El calor de reacción a volumen constante (es decir, produciendo la explosión en un recinto cerrado) es algo más elevado, porque no se absorbe el calor correspondiente a la dilatación de los gases (*Quím. inorg.*, tomo I, págs. 40 y 74) que en este caso no se realiza, y teóricamente se calcula en 1621 calorías (1). *Sarrau y Vieille*, con determinaciones prácticas directas, hallaron para la nitroglicerina un calor de explosión, a volumen constante, de 1600 calorías, lo cual confirma bastante bien la exactitud de los cálculos verificados.

Para las substancias que no contienen en sí bastante oxígeno para la combustión completa durante la explosión, no es fácil calcular teóricamente el calor de explosión, por no conocerse bien los productos de la reacción, y en tales casos es preciso realizar diversas determinaciones prácticas directas.

Por otra parte, la presencia de sólo  $\text{CO}_2$  y la falta de CO en los productos gaseosos de la explosión no significa aún que en la substancia explosiva se halle contenido bastante oxígeno, porque en ciertos casos en la explosión se separa carbono (p. ej. en el trinitrotolueno, etc.); si en los gases estuviese presente el CO, el efecto de la explosión podría ser superior con respecto a la sola formación de  $\text{CO}_2$ , pero con simultánea separación de carbón inerte.

(1) Sabemos que cada molécula-gramo de una substancia que pasa del estado sólido o líquido al de gas, por el solo hecho de adquirir otro volumen, absorbe 590 pequeñas calorías (*Quím. inorg.*, tomo I, págs. 40 y 74), y por lo tanto, formándose en la explosión de 2 moléculas de nitroglicerina  $14 \frac{1}{2}$  moléculas de gas ( $6 \text{ CO}_2 + 5 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ N}_2 + \text{O}$ ), éstas, para dilatarse, absorberán  $14,5 \times 590 = 8550$  pequeñas calorías, o sea 8,5 calorías correspondientes a 454 gr de nitroglicerina o bien 18 calorías por 1 Kg de nitroglicerina, que sumadas a las 1603 calorías del calor de reacción a presión constante, dan las 1621 calorías del calor de reacción a volumen constante.

La temperatura de los gases en el acto de la explosión no es fácil de calcular teóricamente, porque el calor específico de los gases a una temperatura tan elevada no se puede determinar, aunque con seguridad debe ser algo más elevado que el comúnmente conocido. Además, a tan elevadas temperaturas ocurren fenómenos de disociación que también deben rebajar la temperatura teórica, aunque no en mucho, porque con las fuertes presiones que da la explosión, la disociación es mínima. Por otra parte, no es posible con los medios que poseemos medir directamente tan elevadas temperaturas, y sólo de un modo aproximado se pueden determinar para la pólvora negra; pero en general se sabe que son elevadísimas y en algunos casos exceden de 4000° (quemando, p. ej. la balistita al aire, se puede fundir con facilidad el platino a 1800°); pero tales temperaturas deducidas indirectamente son también muy inferiores a las que se pueden calcular teóricamente (1).

La temperatura de inflamación de las materias explosivas ordinariamente no coincide, sino que es más baja que la temperatura a la cual las mismas substancias estallan, porque la explosión, más que por la temperatura, es provocada por la presión y por otras causas que pronto señalaremos, y las substancias explosivas para estallar requieren por consiguiente condiciones especiales (detonadores). Mas para algunas substancias, la temperatura de inflamación coincide con la de explosión, p. ej. en la pólvora negra, en el algodón fulminante no comprimido, etc. He aquí la temperatura de inflamación, que coincide o casi coincide con la de explosión, de algunas substancias:

Fulminato de mercurio . . . . .	200°
Algodón fulminante no comprimido. . . . .	220-250°
Nitroglicerina . . . . .	218° (estalla a 240-250°)
Pólvora negra . . . . .	288°

Así se tienen explosivos que estallan directamente por simple encendido con una llama, y otros en cambio que estallan indirectamente, con detonadores.

El trabajo mecánico, en Kgm, que puede desarrollar un explosivo, se calcula multiplicando las calorías que se desprenden en la explosión de 1 Kg de substancia, por el equivalente mecánico del calor (= 425:

(1) El vapor de agua que se forma de  $H_2 + O$ , debería tener teóricamente una temperatura de 7927° (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 662), pero en las mejores condiciones prácticas, la llama oxhídrica no excede de 2500°. Para el anhídrido carbónico el calor de formación es de 97000 calorías, el calor específico de 0,217, y por lo tanto, para 44 gr de gas  $CO_2$  (molécula-gramo) la temperatura que se podrá alcanzar será  $\frac{97000}{44 \times 0,217} = 10160^\circ$ , y teniendo en cuenta que con las 6 moléculas de  $CO_2$  y 5  $H_2O$  deben calentarse también las 3 moléculas de nitrógeno y la media molécula de oxígeno, que se forman en la explosión de la nitroglicerina, se llegará a una temperatura teórica de 7000° aproximadamente para los gases producidos por la explosión. La temperatura teórica de los gases de la explosión se determina, en general, mediante el producto del peso  $p, p', p'' \dots$  de los gases formados en la explosión, por su calor específico  $s, s', s'' \dots$  en relación

$$\text{con el calor total } C \text{ medido en calorías: } t = \frac{C}{p s + p' s' + p'' s''}$$

*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 73). Para diversos explosivos, este trabajo mecánico (o *energía potencial*) está indicado en la siguiente tabla:

Nitroglicerina (1 Kg)	= 1600 Cal (× 425)	= 680000	Kilogrametros
Gelatina explosiva	= 1530 » »	= 550000	»
Dinamita	= 1178 » »	= 500000	»
Algodón fulminante	= 1074 » »	= 456000	»
Pólvora fina de caza	= 849 » »	= 360000	»
Picrato potásico	= 780 » »	= 330000	»
Fulminato de mercurio	= 403 » »	= 170000	»
Cloruro de nitrógeno	= 339 » »	= 144000	»

Prácticamente no puede utilizarse toda la potencia teórica de los explosivos por diversas causas: p. ej. por la expansión de los gases en el momento en que el proyectil deja el tubo del cañón o del fusil, por el rozamiento, por el caldeo del cañón, etc.; pérdidas todas del efecto útil del explosivo.

El volumen de los gases que se forman en la explosión se puede calcular refiriéndolo a 0° y 760 mm, teniendo empero en cuenta el agua que en el momento de la explosión se halla en estado de vapor; pero prácticamente, es de mayor importancia calcular el volumen de los gases a la temperatura de explosión, siempre, no obstante, que sea posible saber qué gases se forman, como en el caso de la nitroglicerina y, en general, de las substancias explosivas que contienen bastante oxígeno para la combustión completa. En cambio, no es fácil deducir por el cálculo el volumen de los gases resultantes de la reacción para los productos escasos de oxígeno, como el algodón pólvora, etc., para los cuales varían los gases tanto en proporción como en calidad, según el régimen de explosión, y entonces es preciso recurrir a determinaciones directas.

El volumen de los gases se calcula (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 39) por la fórmula general:  $V_t = \frac{V_0 (1 + 0,00367 t)}{p}$ , en la cual  $V_t$  representa el volumen buscado de los gases a la temperatura de explosión,  $V_0$  el volumen a 0° y 760 mm (que se puede deducir conociendo la cantidad en peso de los gases formados por la reacción), 0,00367 es el coeficiente de dilatación de todos los gases y  $t$  la temperatura en el momento de la explosión. Pero el coeficiente de dilatación a temperaturas tan elevadas y para gases tan fuertemente comprimidos es algo superior al que resulta de la ley de Gay Lussac y Boyle, aunque la diferencia está compensada por el valor más elevado también del calor específico de los gases a esas elevadas temperaturas, por lo cual absorben cantidades de calor mayores que las teóricas.

De todos modos, tanto para el volumen como para la presión conviene aplicar la fórmula de *van der Waals* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 60), que fué perfeccionada para los explosivos por *Sarrau* (1).

(1) *Clausius* substituyó la fórmula de *van der Waals* por la siguiente más exacta:

$$p = \frac{RT}{v - a} - \frac{f(T)}{(v + r)^2}$$

La presión de los gases se deduce de la fórmula general antes citada, restando de  $V_t$  el volumen  $v$  de los residuos minerales no gasificables (en el caso de la dinamita y otras mezclas); por lo tanto tendremos:

$$P = \frac{V_0 (1 + 0,00367 t)}{V_t - v};$$

en la nitroglicerina, en el algodón fulminante, etc.,  $v = 0$ .  $P$  es el esfuerzo máximo teórico de un explosivo, partiendo de su volumen (sólido) a la temperatura ordinaria; pero el efecto del mismo explosivo será tanto mayor cuanto mayor sea su densidad, es decir, el peso del mismo volumen; p. ej. en el algodón pólvora se obtendrá mayor efecto, en igualdad de volumen, cuanto más comprimido se halle. Y también el peso específico relativo de los diversos explosivos comparados entre sí tiene mucha importancia; así, el fulminato de mercurio que tiene un peso específico elevado (5 veces mayor que el de la pólvora común y 3 veces mayor que el de la nitroglicerina) tiene una rapidez de reacción máxima; es el más enérgico de los detonadores y puede ejercer un esfuerzo de unos 27 000 Kg por  $\text{cm}^2$  (atmósferas); esto es, casi el triplo que los otros explosivos conocidos.

En la práctica pueden alcanzarse presiones superiores a cualquier valor imaginable, cuando el volumen ocupado por un peso dado de explosivo con envoltura cerrada es inferior al volumen crítico de los gases que se desprenden en la explosión, porque el volumen crítico de los gases no puede ser disminuído por ninguna presión, por fuerte que sea. Si llamamos densidad de carga a la razón entre el peso de la materia explosiva (en gr) y el volumen ocupado por ella (en  $\text{cm}^3$ ) llenando todos los intersticios de la envoltura (como si estuviera líquida o fundida), la expresada densidad de carga corresponderá al peso específico del mismo explosivo; si esta densidad iguala o excede al valor recíproco del volumen límite  $\left(\frac{1}{v}\right)$ , al cual se pueden comprimir los gases desprendidos en la explosión (volumen crítico), la presión que se desarrolla en la explosión es superior a cualquier magnitud (es infinitamente grande), y por lo tanto rompe toda envoltura, por resistente que sea. Si la recíproca del volumen crítico de los gases que se producen en la explosión la llamamos volumen crítico específico (o densidad límite), podremos compararla con la densidad de carga y deducir de la comparación consecuencias prácticas; he aquí algunos datos:

	densidad límite de los gases	peso espec. del explosivo
Pólvora negra . . . . .	2,05	1,75
Nitroglicerina . . . . .	1,40	1,60
Algodón fulminante en polvo .	1,16	1,20
Acido pícrico . . . . .	1,14	1,80
Fulminato de mercurio . . . .	3,18	4,42

donde  $f(T)$  expresa una función decreciente de la temperatura  $T$  y  $\gamma$  es una constante. Sarrau precisó el valor de  $f(T)$  haciéndolo igual a  $K \Sigma^{-T}$ , donde  $\Sigma$  y  $K$  son dos nuevas constantes. Para los gases de explosión a temperatura muy elevada y de volumen relativamente pequeño, el segundo término de la ecuación, según Sarrau, es despreciable y entonces queda  $p = \frac{RT}{v - \alpha}$ .

Del examen comparativo de estas cifras se deduce: La pólvora negra, p. ej., tiene una densidad de carga o peso específico de 1,75 a 1,82 no alcanzando, por tanto, la densidad límite; por consiguiente, haciéndola estallar, aun en su propio volumen, no romperá la envoltura si ésta es suficientemente resistente para soportar la presión desarrollada, que es de unos 29000 Kg. Para la pólvora en granos, cuya densidad es igual a 1, la presión es sólo de 6000 Kg. La densidad real (peso específico) del algodón fulminante comprimido es de 1,2, la de la nitroglicerina 1,6 y la del ácido pícrico 1,8, es decir, superior en todos ellos a la densidad límite de los gases correspondientes, y por lo tanto, cuando estallan en su propio volumen, rompen inevitablemente a la envoltura, cualquiera que sea su resistencia, y en tal caso, la *velocidad de la onda explosiva* se hace infinitamente grande. También el fulminato de mercurio, aun teniendo una densidad límite elevada (3,18; a causa del bajo volumen crítico  $v$ , la inversa  $\frac{1}{v}$  resulta grande) y un peso específico de 4,42 (y la densidad de carga que se aproxima a este valor), se comporta como la nitroglicerina, etc.

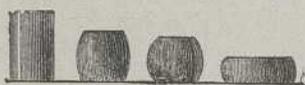


Fig. 25

Siendo difícil calcular a priori la presión ejercida por los explosivos, se prefiere determinarla de una manera relativa, midiendo algunos efectos de los gases en el acto de la explosión, p. ej. determinando el aplastamiento o la deformación de pe-

queños cilindros patrones de cobre o de plomo, que llevan el nombre inglés de *crusher* (fig. 25).

La presión total depende de la naturaleza del explosivo, del régimen de explosión, y sobre todo de la densidad de carga.

La *presión específica* de un explosivo es una constante ( $a$ ), equivalente a la razón entre la presión ( $p$ ) y la correspondiente densidad de carga ( $d$ )

del mismo explosivo:  $a = \frac{p}{d}$ . Esta presión específica  $a$  caracteriza a la correspondiente materia explosiva y expresa la *presión desarrollada por la unidad de peso (1 gr) de un explosivo, en la unidad de volumen (1 cm<sup>3</sup>)*. Obsérvese que la presión específica de un explosivo no es siempre la presión máxima que puede dar; ésta depende de la densidad de carga con respecto al volumen crítico.

*Velocidad de reacción.* La *duración de la explosión* es importantísima por depender de ella el efecto más o menos útil de los explosivos en las diversas aplicaciones. Cuanto más rápida es la reacción, mejor utilizado es el calor que se desprende, el cual puede así servir casi totalmente para el caldeo y dilatación de los gases, aumentando notablemente la presión. En cambio, si la reacción es lenta, una buena porción del calor se disipa por irradiación y por la conductibilidad de la envoltura.

Los explosivos con reacción extremadamente rápida producen efectos especiales, pues rompen en pequeños pedazos la envoltura o roca que está en inmediato contacto con el explosivo, y desde el punto de vista industrial, el efecto no es provechoso: llevan tales explosivos el nombre de *rompedores*, *triturantes*, *lacerantes* o *detonantes* y para algunos fines se utiliza también esta propiedad, como p. ej. cuando se quiere abrir primero

en una roca una pequeña cámara, con explosivo detonante, para introducir después en ella una gran cantidad de *explosivo progresivo* que producirá el efecto requerido.

Si la reacción, aun siendo rápida, no es instantánea, la explosión producirá otros efectos, p. ej. la hendidura de grandes peñas y la proyección de los trozos a menos distancia por el explosivo: en este caso se obtiene el efecto generalmente deseado por los mineros, es decir, una acción progresiva.

Según, pues, que la gasificación de las materias explosivas se verifique más o menos instantáneamente (y se puede obtener uno u otro efecto con la misma substancia, p. ej. agregándole materias inertes como en la dinamita, o parafina al algodón fulminante) se tienen explosivos más o menos detonantes. Así, la panclastita ( $N_2O_4 + CS_2$ ) y el fulminato de mercurio son más lacerantes que el algodón fulminante, y éste más que la dinamita, la cual lo es más a su vez que la pólvora sin humo, que es un explosivo progresivo.

Muchas materias estallan sólo con los detonadores (de fulminato de mercurio) y la causa de la explosión no sería debida sólo a la temperatura elevada producida por el estallido del detonador, sino más especialmente a la inmediata presión resultante de la instantánea producción de gases, presión y choque repentino que provocan la descomposición de la molécula de la substancia explosiva (*Berthelot, Abel, Vieille*). La *duración de explosión* o de gasificación del detonador es 500 veces más rápida que la de la materia explosiva y por consiguiente también la cantidad relativa de calor que se desprende en determinado tiempo es mayor en los detonadores que en los explosivos progresivos, y esto explica su mayor potencia lacerante. Las materias más triturantes son: el fulminato de mercurio, la panclastita, el algodón fulminante comprimido y la nitroglicerina. La velocidad de reacción para los detonadores es de  $\frac{1}{1000}$  de segundo aproximadamente, y así se explica el efecto extraordinario de estos explosivos por la enorme cantidad de energía desarrollada (1600 calorías para la nitroglicerina) en tan breve tiempo y en tan reducido espacio como aquel en que están encerradas (1).

(1) *Velocidad de combustión* (o de *deflagración*): se distingue claramente de la velocidad de reacción explosiva y se utiliza oportunamente, p. ej. en el lanzamiento de proyectiles (acción expansiva y progresiva). La velocidad de combustión de los explosivos depende de la presión a la cual se descomponen y aumenta al aumentar ésta. Otro factor que influye en el modo de arder los explosivos radica en la velocidad máxima del desarrollo de la presión.

El *exponente de la potencia de presión* que permite pasar de un valor a otro de la presión, se llama *módulo de progresividad* y sirve para caracterizar los diversos explosivos. Así, el módulo de progresividad de las pólvoras negras varía de 1,25 a 1,50, el de las pólvoras sin humo de 1,86 a 1,87, el del ácido pícrico es 2,82, el del *explosivo Favier* (12 % dinitronaftalina + 88 % nitrato amónico) es 3,25. Como puede verse, estos dos últimos explosivos presentan el peligro de dar sobrepresiones accidentales, debidas a fenómenos ondulatorios que acompañan siempre a las combustiones de materias difícilmente inflamables (como las dos últimas). En las pólvoras sin humo la progresividad moderada, en comparación de su gran potencia, constituye una garantía de seguridad en el funcionamiento de las armas, superado sólo por las pólvoras negras, que son, empero, mucho menos potentes.

El efecto lacerante de una substancia se evidencia haciendo estallar, como ya se ha dicho, algunos gramos sobre un cilindro de metal (*crusher*) y comparando luego la acción de los diversos explosivos por la deformación o destrucción que producen sobre él. En la figura 26 B está representado un cilindrito de plomo antes de la explosión; en A está representado el mismo cilindro, sobre el cual se han hecho estallar 10 gr de dinamita (que es un explosivo progresivo) y en C se ve el crusher rasgado después de la explosión de 10 gr de panclastita al nitrotolueno.

De la misma materia explosiva se puede a veces obtener a voluntad un efecto detonante o progresivo, según la velocidad de reacción, la

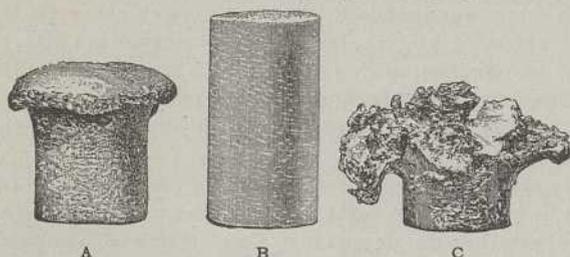


Fig. 26

cual depende generalmente de la potencia del *choque inicial* que provoca la explosión. Cuanto más enérgico es el choque inicial, tanto mayor es la fuerza viva que se transforma en calor, y por lo tanto más elevada es la

temperatura que establece el régimen de explosión, causando mayor presión en los gases resultantes y un efecto más rápido y potente del explosivo. Según la manera como se provoca la descomposición del explosivo (*régimen de explosión*), los efectos son muy distintos, y así, aproximando una llama al algodón fulminante no comprimido, éste arderá muy rápidamente, pero no estallará, y en cambio si está comprimido y se somete a la acción de una cápsula (detonador) de fulminato de mercurio, se obtendrá una explosión violentísima: los mismos fenómenos se producen con la nitroglicerina y con la dinamita (1).

(1) La *potencia del choque* (fuerza viva) de un explosivo es la que mejor sirve para establecer la potencia lacerante y ha sido calculada por C. E. Bichel por la fórmula  $\frac{m v^2}{2}$  en la cual *m* indica la masa de los gases que se forman en

la explosión, o bien el peso del explosivo dividido por 9,81; *v* es la *velocidad de detonación* (es decir, el tiempo transcurrido desde el comienzo al fin de la explosión de toda la masa). Para 1 Kg de una *gelatina explosiva* (92% de nitroglicerina y 8% de algodón colodión) con la *densidad de carga* de 1,63, Bichel da una velocidad de detonación de 7700 m por segundo y entonces la potencia

del choque o fuerza viva será  $\frac{1 \times 7700^2}{9,81 \times 2} = 3021916$  Kgm/segundo; para la *pólvora*

*negra* (con una densidad de carga de 1,04) hecha estallar en las mismas condiciones, en recipiente cerrado, con cápsula detonante, la velocidad de detonación es

de 300 m y entonces  $\frac{1 \times 300^2}{9,81 \times 2} = 4587$  Kgm/segundo; para la *dinamita a la gur*

(75% de nitroglicerina) la velocidad de detonación resulta de 6818 m, y por lo tanto  $\frac{1 \times 6818^2}{9,81 \times 2} = 2369272$  Kgm/segundo; y para una *dinamita gelatina* (con

63,5% de nitroglicerina + 1,5% de algodón colodión + 27% de nitrato sódico + 8% de harina de madera) con una densidad de carga de 1,67, se obtuvo una velocidad de detonación de 7000 m, y por lo tanto  $\frac{1 \times 7000^2}{9,81 \times 2} = 2497452$  Kgm/segundo;

**Provocación de la explosión.** Para determinar la reacción explosiva de una sustancia, basta elevarla en un solo punto a una determinada *temperatura inicial de descomposición* (mediante percusiones, detonadores, etc.): entonces, la brusca descomposición en un punto produce un nuevo choque que calienta las moléculas próximas hasta producir su descomposición y así sucesivamente, de molécula en molécula, va comunicándose la explosión a la masa entera, con una verdadera *onda explosiva*, extraordinariamente más rápida que la simple inflamación. Así se comprende toda la importancia de los detonadores, que no ejercen solamente la función de inflamadores; y es también evidente la diferencia entre la explosión común por inflamación y percusión y la provocada por detonadores de fulminato de mercurio.

Estudiando íntimamente el fenómeno de la explosión, resulta evidente que al principio de la explosión los gases producidos alrededor del punto encendido tienden a distenderse, y por lo tanto disminuye en aquel punto la presión y con ella la rapidez de explosión; pero si se impide esa expansión inicial, la presión aumenta rápidamente y con ella la velocidad de descomposición. En la práctica, los mineros logran este fin obturando el orificio en que han puesto el explosivo con un *taco* de tierra o piedras. Obtiénese también el mismo efecto aumentando mucho la masa del explosivo y la superficie de inflamación, y así se explica que ciertas sustancias ardan sin estallar cuando se hallan en pequeña cantidad (algodón fulminante, nitroglicerina, etc.) o cuando el punto de inflamación es mínimo y limitado, y en cambio ocurra una explosión enérgica cuando el explosivo está en gran cantidad o se halla envuelto por un extenso manantial calorífico.

Para los explosivos rompedores (p. ej. el fulminato de mercurio) no se necesita taco, porque es tan rápida e instantánea la reacción, que la presión atmosférica, es decir, el mismo aire, con su inercia, es suficiente para mantener la presión de los gases. El mismo fulminato de mercurio, si se enciende mediante un contacto eléctrico (que pone incandescente un hilo de platino) y debajo de una campana en la cual se haya practicado el vacío, arde, pero no estalla, y esto confirma que en efecto el aire sirve de taco para los detonadores y aun para los explosivos comunes; en efecto: haciendo estallar un cartucho de dinamita sobre un puente, éste queda cortado porque el aire funciona de taco.

La *onda explosiva* que se produce en la explosión, así de mezclas gaseosas como de líquidos o de sólidos, sólo vagamente tiene relación con la onda sonora. Esta se transmite en forma que sólo existe un pequeño exceso de presión en las ondas condensadas, con relación a las dilatadas, y con una velocidad dependiente sólo de la naturaleza del medio en el cual se propaga, e independiente de la clase de vibraciones. En cambio la onda explosiva propaga la transformación química a través de la masa de la

---

para el *trinitrotolueno*, con una densidad de carga de 1,55, la velocidad fué de 7618 m y la potencia del choque 2957896 Kgm/segundo; para el *algodón fulminante*, con una densidad de carga de 1,25, se obtuvo una velocidad de 6383 m y una potencia de choque de 2076589 Kgm/segundo; para el *ácido picrico*, con densidad de carga de 1,55, la velocidad de detonación fué de 8183 m y la potencia del choque de 3412920 Kgm/segundo.

substancia explosiva, comunicando de un punto a otro, al sistema en descomposición, una enorme fuerza viva y un gran exceso de presión. La onda sonora se propaga en una mezcla de gas oxhídrico con una velocidad de 514 m por segundo a 0°; la velocidad de la onda explosiva, en cambio, en la misma mezcla (provocando la explosión en un punto) es de 2841 m.

La velocidad de propagación de la onda explosiva depende de la naturaleza química del explosivo, del volumen (y por lo tanto de la densidad) que ocupa y de la reacción de descomposición; esta última determina la intensidad de la onda y depende del choque inicial, es decir, del cebo. Por lo tanto, de un mismo explosivo se pueden obtener efectos diversos cambiando el cebo (o detonador), y si éste es débil, o insuficiente, se obtienen explosiones parciales o simples deflagraciones, con daño y pérdida desde el punto de vista económico.

En el algodón fulminante, la velocidad de onda explosiva oscila entre 3800 y 5400 m por segundo, según la compresión; en la nitroglicerina es de 1300 m; en la dinamita es de 2700 m; en el ácido pícrico es de 6500 m; en la nitromanita es de 7700 m y en el trinitrotolueno es de 7200 m. La velocidad de la onda explosiva depende sólo de la naturaleza del explosivo y es independiente de la presión; pero en parte depende también de la naturaleza de la envoltura: así, p. ej., el nitrato de etilo, en un tubo de caucho revestido de tela y de 3,5 mm de espesor, con un diámetro interno de 5 mm, tiene una velocidad de propagación de la explosión igual a 1616 m; si se toman tubos de vidrio de diversos diámetros y espesores, la velocidad de propagación varía de 1890 m a 2480 m por segundo. La propagación de la onda explosiva no está en relación con la propagación de la combustión ordinaria (que es mucho más lenta). La primera ocurrirá cuando las moléculas gaseosas inflamadas adquieran la máxima velocidad o fuerza viva de traslación, es decir, cuando actúen con todo el calor desarrollado en la reacción química.

*Explosión por influencia.* Si se dispone una larga fila de cartuchos de dinamita sobre un piso sólido y a distancias de 30 cm, o sobre un carril metálico, a distancias de 70 cm, y se hace estallar el primer cartucho con una cápsula de fulminato, sucesiva y rápidamente estallarán los otros cartuchos por pura influencia, sin necesidad de detonadores, cebos o pistones. El aire conduce peor que los sólidos la onda de influencia explosiva, y en efecto, suspendiendo en el aire aquellos cartuchos mediante hilos, no estallan por influencia. El agua conduce la onda explosiva hasta cierta distancia, porque la influencia disminuye gradualmente al alejarse del centro de explosión. Se han dado casos en que la explosión de una fuerte carga de algodón fulminante hizo estallar torpedos próximos; para evitar semejantes inconvenientes empléanse hoy día los llamados explosivos de seguridad, o bien se insensibilizan los explosivos gelatinizándolos o mezclándolos con ciertas substancias, como el alcanfor, la parafina, etc.

Estas ondas explosivas se propagan primero a través del mismo explosivo, no por un impulso único, que se debilitaría a medida que se propagara, sino por una serie rapidísima de impulsos producidos al propagarse la explosión de un lado a otro, a través de toda la materia explosiva, impulsos que regeneran la fuerza viva a lo largo de todo el trayecto de la onda.

La onda explosiva se distingue de la onda sonora ordinaria en que ésta se va debilitando al propagarse, mientras que la primera está caracterizada por la homogeneidad de valor de la fuerza viva que se transmite de un punto a otro en una serie de numerosas sucesivas explosiones a través de la masa explosiva.

Solamente la última de estas explosiones se transmite con su fuerza viva al aire circundante o a la materia sobre la cual se apoya el explosivo, y como ya no es regenerada (por otras explosiones) se propaga debilitándose al crecer la distancia. Por consiguiente, la explosión por influencia a distancia no ocurre por el hecho de que el explosivo lejano transmite o propaga la onda explosiva a través de la propia masa, sino porque la detiene, y transforma, en el punto que la recibe, la energía mecánica de que es capaz una onda semejante (y no una onda cualquiera) en energía calorífica, capaz de provocar la descomposición y la explosión de la misma substancia. Por mucho tiempo se ha creído que se podía hacer estallar el yoduro de nitrógeno con la simple nota *la* producida por un instrumento musical, y aunque este hecho ha sido contradicho, es verdad, no obstante, que algunos explosivos cuando estallan hacen vibrar solamente la nota *la* del diapasón.

Los efectos de explosiones de fuertes cargas de dinamita (de 25 a 1000 Kg) con explosión libre, se propagan con peligro para los edificios y las personas, como máximo, en un círculo de radio igual a 500 m, y sin peligro, hasta 3 Km de distancia (*L. Thomas, 1904*).

Diversos explosivos se descomponen gradualmente bajo la acción de los rayos ultravioletas.

**Clasificación de los explosivos.** Actualmente son los explosivos tan numerosos, y se preparan mezclas tan variadas, y sirven para tan diversos usos, que se hace difícil establecer una clasificación rigurosa o racional. Aun estableciendo muchas categorías, quedan substancias de agrupación dudosa.

Conviene, por lo tanto, limitarnos a la descripción de las diversas materias explosivas sin seguir una clasificación rigurosa. Para la descripción seguiremos el siguiente orden: 1.º *Pólvora negra*; 2.º *Nitroglicerinas y dinamitas*; 3.º *Nitrocelulosas*; 4.º *Pólvoras sin humo o progresivas*; 5.º *Pólvoras para granadas* (nitroderivados aromáticos y picratos); 6.º *Explosivos tipo Sprengel*; 7.º *Pólvoras al clorato y perclorato*; 8.º *Explosivos de seguridad*; 9.º *Explosivos detonantes y cebos*; 10.º *Explosivos diversos*.

## 1. *Pólvora negra*

Este explosivo, que fué el primero de los usados por el hombre en las armas y se mantuvo siendo el único usado en la guerra y en la industria hasta la segunda mitad del siglo XIX (1), ha perdido en estos últimos años

(1) Dicese, pero no es del todo seguro, que los chinos ya debieron conocer la pólvora en el siglo primero después de Cristo, y que se sirvieron de ella para lanzar proyectiles; pero es indudable que debieron usar las mezclas de azufre, nitro y carbón para fabricar cohetes.

gran parte de su importancia, a consecuencia del descubrimiento de la dinamita y de las pólvoras sin humo.

La pólvora negra común es una mezcla de nitrato potásico, azufre y carbón, en proporciones variables con el uso a que está destinada la pólvora (1).

Para las pólvoras negras de guerra, usadas en los fusiles y en los cañones en Italia, Francia, Inglaterra, Rusia, China, Estados Unidos de América, se obtiene la máxima potencia, sin una excesiva rapidez de explosión (para no estropear demasiado las armas) usando la proporción de 75 % de nitrato potásico, 15 % de carbón y 10 % de azufre; en Alemania, en cambio, se toma, respectivamente 74 %, 16 % y 10 %. En China, hasta hace pocos años, se usaba todavía una proporción errónea: 61,5 % de nitro, 23 % de carbón y 15,5 % de azufre.

Las reacciones químicas que se producen en la explosión de la pólvora negra varían según que la explosión se verifique a presión, o a la presión ordinaria (deflagración). En el primer caso, *Abel* y *Nobel* obtuvieron de 1 gr de pólvora negra, 0,585 gr de productos sólidos y 0,415 gr de gases (258 cm<sup>3</sup>), de acuerdo con la siguiente reacción:

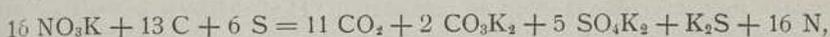


También los antiguos indios conocieron pólvoras que usaban para preparar una especie de fuegos artificiales. Los *fuegos griegos*, usados en Grecia en el siglo VII, se obtenían con pólvoras y eran probablemente originarios de China. Los árabes conocieron también, desde remotas épocas, mezclas inflamables, pero la verdadera pólvora, formada por azufre, carbón y nitro, no se preparó hasta el siglo XIII, y probablemente después de haber aprendido de los chinos su fabricación. Pero éstos estudiaron la fuerza propulsiva de la pólvora y fabricaron los primeros fusiles embrionarios.

En Alemania se dice que fué el monje *Bertoldo Schwarz* (natural de Friburgo, donde se le ha erigido un monumento) quien reconoció la potencia de las pólvoras hacia el año 1310 y la utilizó por primera vez en Europa en las armas de fuego; se debe, por lo tanto, a Schwarz no el descubrimiento de la pólvora, sino el de los fusiles para lanzar proyectiles. En la segunda mitad del siglo XIV se comenzó a usar en Alemania primero y en Suiza, en Rusia y en otros países en seguida, la pólvora para fusiles y cañones. *Macchiavelli* dice que en 1386, los genoveses y los venecianos habían aprendido de los alemanes el uso de la pólvora en los fusiles. En 1326, según *Libri*, ya se fabricaban cañones en Florencia. Los primeros proyectiles estaban constituidos por piedras; luego por piedras revestidas de hierro; en 1347 empezó el uso de balas de plomo y en 1388 *Ulrich Beham* introdujo las balas de fundición, para cañones, que se generalizaron en el siglo XV. La fabricación de la pólvora, es decir, la mezcla de los diversos ingredientes, se practicaba a mano, y sólo en 1525 inicióse en Francia la preparación y el granaje de las pólvoras, verificando la mezcla mediante muelas verticales como las empleadas para obtener el aceite de olivas.

(1) En 1560, en Bruselas, después de una serie de experimentos, se había encontrado que la mejor proporción entre los diversos ingredientes era la siguiente: nitro 75 %, carbón 15,62 %, azufre 9,38 %. Según un manuscrito del siglo XIII, los árabes preparaban la pólvora negra con 74 % de nitro, 15 % de carbón y 11 % de azufre. Una pólvora negra que data de 1617, descubierta en 1905 en unas excavaciones, contenía 40 % de nitro, 24 % de azufre y 37 % de carbón. En 1800 *Berthollet* había aconsejado como la proporción más eficaz: 80 % de nitro, 15 % de carbón y 5 % de azufre. *Berthelot* en estos últimos años había calculado la mejor proporción *teórica* para obtener el máximo desarrollo de calor con la mínima cantidad de substancias, y había llegado a los siguientes valores: 84 % de nitro + 8 % de azufre + 8 % de carbón, admitiendo que todas estas substancias fueran químicamente puras, lo cual en la práctica no sucede.

y además se formaron pequeñas cantidades de sulfocianato potásico, carbonato amónico, hiposulfito potásico y quedaron inalteradas cantidades mínimas de azufre y vestigios de nitro, habiendo tomado parte en la reacción 77,7 % de nitro, 10,54 % de azufre y 11,86 % de carbono. En el caso de explosión de 1 gr de pólvora a la presión ordinaria se forman 0,769 gr de los mismos productos sólidos y 0,321 gr de productos gaseosos (unos 123 cm<sup>3</sup>) según la ecuación:



con los vestigios citados de otros productos, habiendo tomado parte en la reacción 82,4 % de nitro, 9,5 % de azufre y 8 % de carbono.

La pólvora de caza debe quemarse más rápidamente, y por lo tanto debe contener más nitro y un carbón pardo de madera muy bueno. En las diversas naciones, el nitro oscila entre 75 y 78 %, el carbón entre 12 y 15 % y el azufre entre 9 y 12 %; pero hoy día la mayor parte de pólvoras de caza están formadas por pólvoras sin humo, a base de nitrocelulosa (1). En la pólvora de mina se requiere la producción de muchos gases; por lo tanto se aumenta la proporción de azufre (13-18 %) y del carbón (14-21 %), disminuyendo por consiguiente el nitro (60-72 %); pero si este último escasea, la explosión se hace demasiado lenta, se produce más CO y los gases tienen tiempo de escapar en parte por las hendeduras que se producen antes del fin de la explosión, perdiendo así su efecto útil. Para las rocas duras se requiere mayor rapidez de explosión; para la toba y el granito (con objeto de obtener grandes bloques) se requiere mayor lentitud.

En muchas naciones, pero especialmente en los Estados Unidos de América, se emplean siempre grandísimas cantidades de pólvora negra de mina a base de nitrato sódico. Tales pólvoras fueron patentadas por primera vez en 1857 por el francés *du Pont de Nemours* (ahora propietario en América de la mayor fábrica de explosivos del mundo y que durante la guerra europea fabricó hasta 400000 Kg diarios de nitrocelulosa, sin contar los demás explosivos de guerra fabricados también en cantidades fantásticas, como el trinitrotolueno, el ácido picrico, la pólvora B, la cordita, etc.); en 1910 esta casa produjo 45000 t de pólvora negra al nitrato sódico (74 % + 10 % azufre + 16 % carbón de madera) expedida en cajas

(1) Las pólvoras de caza sin humo son de dos tipos: las *ligeras* de gránulos gelatinizados superficialmente, y las *condensadas* de gránulos completamente gelatinizados y que se preparan como las pólvoras sin humo ordinarias (v. más adelante), y son a menudo retazos o desechos de esas, cortados en diversos tamaños o graneados. Las primeras, ligeras, se obtienen mezclando los diversos componentes en amasaderas especiales, granulando luego ligeramente la masa humedecida (con agua o disolventes o componentes líquidos) a través de tamices; estos gránulos son redondeados sometiénolos a un movimiento rotatorio y oscilatorio sobre bastidores circulares movidos horizontalmente por excéntricos (como se hacía antiguamente para cernir el grano a mano), y luego desecando parcialmente la masa granulosa en desecadores a 50-60°, pasándola a ulterior redondeado en toneles giratorios, y finalmente a la gelatinización superficial, removiendo la masa, rociada con disolventes (p. ej. acetona que gelatiniza uno de los componentes ordinarios, la nitrocelulosa) y calentándola al mismo tiempo en un aparato de doble fondo plano en cuyo espacio intermedio circula agua caliente a 50-60°. Al fin la pólvora se deseca completamente en otro desecador con corriente de agua tibia (40-45°).

de zinc para preservarla de la humedad. Es una pólvora más progresiva que la común al nitrato de potasio.

**Fabricación de la pólvora.** Las materias primas deben estar preparadas con cuidado especial. El *azufre* no debe contener ni aun vestigios de ácido sulfúrico, y por esto se usa azufre en canutillo y no la flor de azufre; si es menester se purifica por destilación: siempre debe dar menos de 0,25 % de residuo de combustión. Hoy también se emplea el azufre regenerado de los residuos de la sosa (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 304 y tomo II, pág. 124). El *nitrato potásico* no puede ser reemplazado por el nitrato sódico, porque éste es más higroscópico y más impuro. El nitro debe contener menos de  $\frac{1}{3000}$  de cloruros y debe estar exento de percloratos (1). Actualmente se usa tanto el nitro inglés, procedente de las Indias, como el alemán de conversión, convenientemente purificado.

El *carbón de madera* debe ser muy poroso y debe arder fácilmente sin dejar cantidades apreciables de cenizas (2); en las diversas naciones se

(1) Durante muchos años no fué posible explicar la superioridad de las pólvoras inglesas y se atribuía al nitro de las Indias orientales, refinado por los ingleses, mientras en toda Europa se usaba el nitro de *conversión* preparado en Alemania. Por otra parte, los alemanes demostraban que su nitro era purísimo habiendo reducido los cloruros a  $\frac{1}{2}$  %, y por lo tanto se consideraba como un prejuicio la preferencia por la pólvora inglesa. Pero en 1894 el mayor *Hellich* demostró que en el nitro de conversión existían también perclorato y clorato que no se manifiestan en la determinación de los cloruros. En 1896 algunas explosiones espontáneas de pólvora en Servia fueron atribuidas por *Paraotovic* a que el nitro contenía percloratos. En 1897 *Kelbets* demostró que el perclorato no estaba distribuido homogéneamente en los cristales de nitro, sino que algunos contenían más (y eran los más explosivos) y otros menos; así se explica también la superioridad y homogeneidad de las pólvoras que no contienen perclorato. El perclorato se determina en el nitro por el procedimiento *Selckmann* (1898) fundiendo 5 gr de nitro con 20 gr de plomo puro en escamas; fúndese primero moderadamente durante 15 minutos hasta que la masa se ha vuelto pastosa, se calienta luego brevemente a temperatura algo más elevada y después se vierte en agua la mezcla de nitrato potásico, óxido de plomo y cloruro procedente en parte del clorato (antes en el nitro se han determinado los cloruros) y el exceso de cloruros ahora hallado corresponde a los procedentes de los cloratos.

(2) La combustión de la pólvora es tanto más fácil, en igualdad de condiciones, cuanto mayor sea la combustibilidad del carbón. Por lo tanto, no sólo conviene adoptar un sistema adecuado de preparación del carbón, sino que se debe elegir convenientemente la clase de madera que se va a carbonizar. Prefiérese la madera ligera y blanda; de las diversas partes de la planta, las ramas de unos 3 años (diámetro 5-8 cm) son las que mejor se prestan, una vez descortezadas. Usase el avellano o el arraclán y los tallos de cañamo para la pólvora de fusil, mientras que para la pólvora de cañón o de mina se prefiere el sauce blanco (*salix alba*), el aliso, el álamo, etc. El carbón de *tallos de cañamo* es el que arde mejor y de 100 Kg de tallos se obtienen casi 40 Kg de carbón, mientras que el avellano da sólo 33. La madera descortezada y bien secada al aire durante 2 ó 3 años conserva aún 20 % de humedad. La madera calentada fuera del contacto del aire desprende gases combustibles, pero en su mayor parte se ennegrece sin arder y forma carbón. Conviene establecer bien las condiciones favorables a la carbonización. Cuando la temperatura no es muy elevada (280-340°) se obtiene un carbón ligero, rojizo, fácilmente combustible, mientras que a temperatura más elevada se obtiene un carbón negro, más denso, que arde lentamente y mal, aun siendo mejor conductor del calor y de la electricidad.

La carbonización rápida da un rendimiento menor, pero un carbón más

usan varias clases de madera: en España el lino y los sarmientos de la vid; en Alemania el arraclán, el aliso y el sauce; en Francia el álamo, el tilo, etc.; en Italia los tallos de cáñamo (*canapoli*), etc. Algunos usan carbón de azúcar, de dextrina, de maíz, de corcho, etc. El carbón obtenido a temperatura superior a 430° no es bueno para pólvoras.

**Pulverización y mezcla de las materias primas.** Antiguamente se mezclaban y desmenuzaban juntas las materias primas, a mano, en morteros, pero ya en 1350 se usaron las piedras de molino. En el siglo xvii se extendió el uso de pilones de madera, que provocaron diversas explosiones, y por esto se volvió al uso de las muelas verticales, bañando con agua las materias durante la molienda. Desde 1754 se adoptaron también los molinos comunes de cilindros. Hoy se pulverizan separadamente los diversos ingredientes y luego se preparan mezclas parciales de azufre y carbón y de carbón y nitro, uniendo al fin estas mezclas binarias y mezclando el conjunto íntimamente para obtener la definitiva mezcla ternaria. Cuanto más finamente se pulverizan las materias primas, tanto mejor resulta la pólvora.

La pulverización del carbón y del azufre se puede llevar a cabo tam-

ligero y más friable. El carbón se muele poco antes de usarlo, porque cuando está pulverizado es mucho más higroscópico y hasta puede dar lugar a inflamaciones espontáneas.

El carbón obtenido a 270° es en parte soluble en una solución de sosa cáustica; pero es insoluble en ella el preparado a más de 330°.

La carbonización de la madera por sofocación en montones o en fosas es poco usada, porque da un carbón poco homogéneo e impuro por no poderse regular la temperatura. Por esto, en las fábricas de pólvora, se usa solamente la *carbonización por destilación* llamada también de *cilindros fijos* o *móviles*, propuesta a fines del siglo xviii por el obispo inglés *Landloff*. Hoy la destilación se puede practicar en cilindros *fijos horizontales* (acoplados dos en cada horno), de 1,50 m de longitud y 0,65 m de diámetro; pero la descarga es incómoda y a veces el carbón caliente se enciende. Mejor resulta la operación en cilindros *verticales fijos* con bocas de descarga inferiores, o bien en cilindros verticales móviles, que se pueden girar de vez en cuando durante la calefacción. En cada cilindro puede dejarse un hueco para introducir un pirómetro que indique la temperatura de la madera. Se inicia en el horno una calefacción moderada y al cabo de 3 horas comienza la destilación de los humos amarillentos formados por agua, ácido acético, alcohol metílico, etc. En este punto, aun sin calentar ulteriormente las retortas, la destilación prosigue por sí sola. Los gases se conducen con tubos al hogar en donde arden, primero con llama roja y viva y hacia el fin de la destilación con llama azulada. Acabada la destilación, se abre la tapa, se descarga el carbón en cilindros móviles especiales (*sofocadores*) que se tapan en seguida para aislar al carbón del aire. El cilindro aun caliente vuelve a cargarse de leña. Cada carbonización dura 10 horas por lo menos. Al cabo de 3 ó 4 días, el carbón de los sofocadores está frío y se toma trozo por trozo para separar los que no están bastante cocidos. El color del carbón es negro de café y la fractura es también negro-café aterciopelada.

Un procedimiento muy bueno de destilación de la madera con vapor recalentado, propuesto por *Violette* en 1847 y perfeccionado por *Gossart* en 1855, fue abandonado por demasiado costoso.

En 1899, en Alemania, *H. Güttler* propuso producir la carbonización rápida, substituyendo el vapor recalentado por una corriente de ácido carbónico caliente; al fin de la carbonización se puede enfriar rápidamente la masa con una corriente de ácido carbónico frío.

bién con el molino *Excelsior* (tomo I, pág. 304, figs. 164 y 165), pasando luego el producto por tamices para separar las porciones gruesas que vuelven a triturarse. El nitro se recibe de las refinерías en forma de harina y sólo se pasa por los tamices.

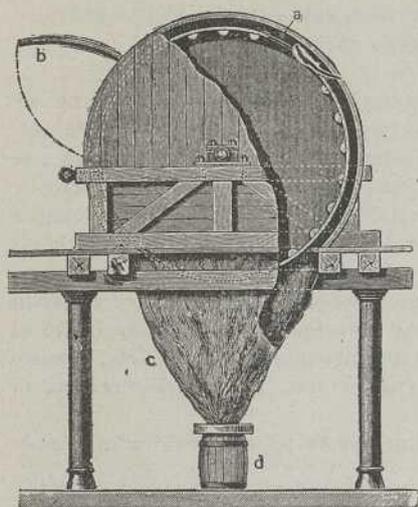


Fig. 27

palastro. El involucro de madera termina en un saco de cuero o de tela *c* que recoge la mezcla al fin de la operación para descargarla en barriles *d*, cerrados herméticamente para evitar el contacto del aire, que podría encenderla (*Química inorgánica*, tomo I, página 265: *Substancias pirofóricas*).

La cuba se mueve a la velocidad de 15 a 20 vueltas por minuto, durante 8-10 horas y si está cargada con 200 Kg de mezcla se emplean 100-150 Kg de balas de bronce, las cuales deben moverse y saltar por su choque con los realces internos de la cuba, y así se obtiene la mezcla en forma de polvo casi impalpable. Abriendo por fin la boca *a*, que está provista de una ancha red, se descarga la pólvora y se retienen las balas para la operación siguiente (v. también molinos de bolas en *Quim. inorg.*, tomo II, página 208, figuras 50 y 51).

La *mezcla ternaria* se prepara mezclando primero íntimamente la mezcla binaria con el tercer componente o las dos mezclas binarias (carbón + azufre y carbón + nitro), en la proporción requerida, en un cilindro giratorio provisto de agitadores o mejor

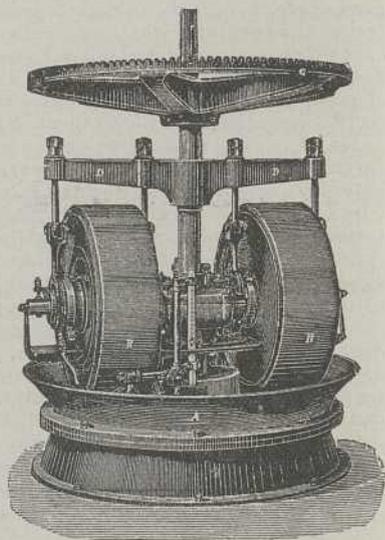


Fig. 28

en una cuba semejante a las usadas para las mezclas o harinas binarias. Después de esto, la masa se humedece con agua, se mezcla sobre mesas especiales y se pasa a un bocarte semejante al representado en la *Química inorgánica*, tomo II, página 210, manteniéndola humedecida (con 10 % aproximadamente de agua), sin que se amase. Los pilones dan de 30 a 60 golpes por minuto y su acción prosigue durante 12 horas por lo menos en las pólvoras de guerra, 8 horas en las pólvoras de mina y 24 horas en las de caza. Las hogazas (galletas) que así se obtienen pasan a las máquinas destinadas a la granulación.

En cambio, en muchas fábricas el uso de los bocartes ha sido abandonado, para substituirlo por el de muelas verticales de fundición (fig. 28) de 1,60 m de diámetro aproximado y 40 cm de espesor, y de un peso de unos 5000 Kg cada una. Giran sobre un plato de fundición durísima, de 2 m de diámetro. No están ambas muelas a la misma distancia del árbol central, que es movido por engranajes superiores (como en la figura) o por engranajes situados debajo de la plataforma; unos rascadores adecuados desprenden la pólvora arrastrada por las muelas mientras giran y otros echan otra vez debajo de las muelas la pólvora separada, hacia la periferia o hacia el centro. Esta operación dura 3 horas para las pólvoras de guerra y 5 horas para las de caza, y la velocidad de las muelas es al principio de 10 a 12 vueltas por minuto, y sólo de una vuelta en 20 minutos al fin de la operación, con objeto de obtener galletas muy comprimidas. Cada hora se moja la masa con 1 a 1 1/2 litros de agua por cada carga de 20 Kg, según el grado higrométrico del aire y la temperatura. El agua disuelve al nitro y así éste se distribuye homogéneamente, y finamente dividido en toda la masa.

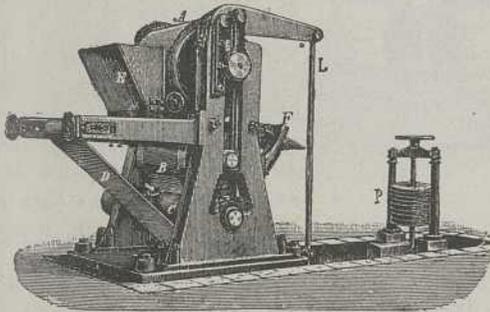


Fig. 30

lletas muy compactas de densidad 1,70-1,80. (La teoría de la prensa hidráulica se halla expuesta en el tomo I, pág. 619).

Tiempo atrás en Francia, y hoy todavía en Alemania, se empleaban laminadores (fig. 30), formados por tres cilindros superpuestos: el más

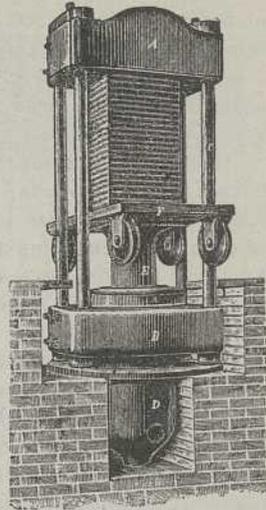


Fig. 29

de las pólvoras de guerra y 5 horas para las de caza, y la velocidad de las muelas es al principio de 10 a 12 vueltas por minuto, y sólo de una vuelta en 20 minutos al fin de la operación, con objeto de obtener galletas muy comprimidas. Cada hora se moja la masa con 1 a 1 1/2 litros de agua por cada carga de 20 Kg, según el grado higrométrico del aire y la temperatura. El agua disuelve al nitro y así éste se distribuye homogéneamente, y finamente dividido en toda la masa.

En algunas fábricas la compresión de la harina terciaria humedecida se lleva a cabo con prensas hidráulicas (fig. 29), en varias capas separadas por placas de cobre o de ebonita, comprimidas hasta 100 atmósferas durante 3/4 de hora. Así resultan ga-

bajo C, de fundición, recibe el movimiento directo y por rozamiento hace girar el cilindro superpuesto B, revestido de papel; éste a su vez hace girar el superior A, de fundición dura. La tela sin fin D recoge la mezcla que cae de la tolva E y la hace pasar por entre los cilindros B y A, con los cuales, mediante las palancas L y los pesos P, se pueden producir fácilmente presiones de 300 a 500 quintales. Un cuchillo rasante separa de la tela la pólvora comprimida.

En general, la compresión húmeda tiene por objeto no sólo la obtención de una masa más densa, sino también de una masa más homogénea.

Después de comprimidas, las hogazas contienen todavía 5-8 % de humedad y se guardan durante 7 u 8 días en almacenes bien aireados. Luego, si las hogazas proceden de prensas hidráulicas o de laminadores, se pasan primero a los desecadores para la desecación parcial, y después a la granulación; pero si proceden de los pilones o de las muelas, estando menos húmedas, se pasan directamente a la granulación.

**Granulación o granaje.** Esta operación tiene por objeto impedir la separación de los componentes, hacer la pólvora menos higroscópica y menos compacta (pero no menos densa), porque cuando está en granos, la rapidez de combustión es mayor que cuando está en polvo fino compacto; pero cuanto más fina es la granulación, más rápida es la combustión y mayor el efecto mecánico. Los granados más finos se hacen para las pólvoras de caza, siguen luego los de las pólvoras para fusiles de guerra y los

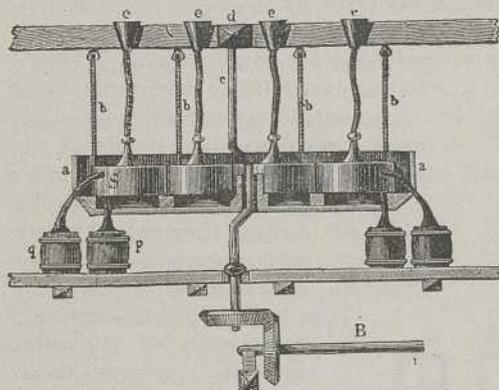


Fig. 31

granos más gruesos se destinan a los cañones. Si en los fusiles de guerra se usase pólvora de caza, el cañón se estropearía con demasiada rapidez por estar construido con distinto material.

Hasta 1445 no se comenzó a granar la pólvora para la artillería, porque el efecto era mayor que el de la no granada y no comprimida. Desde 1525 se generalizó en Francia el uso de la compresión con pistones o muelas y del granaje, rompiendo primero las hogazas a martillazos con martillos de madera y pasando luego la masa a una criba, cubriéndola con un disco pesado de madera y comunicando a la criba un movimiento rotatorio y oscilatorio, hasta hacer pasar toda la masa en granos a través de los orificios.

Así se llegó más tarde al granador Lefèvre, aun hoy día usado en Francia y en Alemania, con el cual se obtienen separados no sólo los granos de igual grueso, sino que elimina también el polvillo, obteniéndose así pólvoras de combustión mucho más regular y más rápida.

El granador Lefèvre (figs. 31 y 32) es análogo al plansichter usado para las

harinas (1). Está formado por un suelo de madera, octogonal, con rebordes *a*, de un diámetro de 2,50 m, suspendido del techo por 8 cuerdas *b*. Mediante un excéntrico constituido por un árbol vertical acodado *c*, recibe un movimiento ondulatorio rotativo. El árbol está movido por el engranaje *B* y da 75 vueltas por minuto. Al piso están fijadas 8 ó 10 cribas triples *S* que reciben por un tubo de tela y de cuero *e* la pólvora que se debe granar, la cual cae en la primera criba de madera *A* con orificios de 3-4 mm. Los trozos más gruesos van siendo aplastados por un disco de madera *c* de 700 gr de peso. Los granos pasan a una segunda criba *B* de mallas metálicas, separada 3 a 4 cm de las cribas superior (*A*) e inferior (*C*); ésta es de crines y recibe y retiene los granos de la magnitud preestablecida, dejando pasar a su través, a *D*, sólo el polvillo, el cual se descarga, por el tubo de cuero *g*, en el barril *p*, mientras la pólvora de granulación homogénea se descarga por el tubo *f* en el barril *q*.

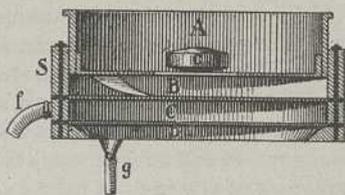


Fig. 32

Hoy día se emplea más comúnmente para el granaje de la pólvora la máquina de cilindros acanalados propuesta por vez primera en 1819 por el coronel inglés *Congrev* y perfeccionada sucesivamente en diversas ocasiones. El granador *Congrev* (fig. 33) está formado por varios pares de cilindros de bronce, *A*, *B*, *C*, acanalados longitudinal y transversalmente; la pólvora en fragmentos, procedente del triturador *D*, es elevada por la tela continua hasta *E*, de donde cae a los primeros cilindros *A* provistos de dientes en forma de pequeñas pirámides de 10 mm de altura; pasa luego

a los cilindros *B* de dientes más finos (3 mm de altura) y luego a los *C*, lisos, que dan a la pólvora el aspecto de escamitas brillantes. Los cilindros pueden aproximarse más o menos, y un cepillo los mantiene siempre limpios. La pólvora así granada cae sobre una serie de cedazos superpuestos *S*, que mediante

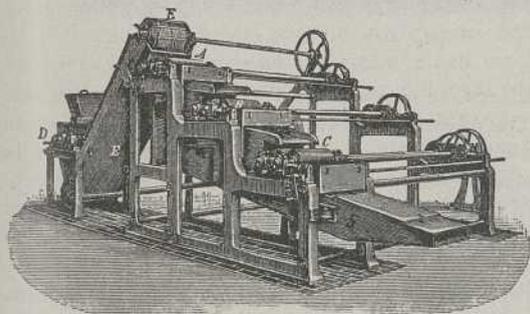


Fig. 33

un movimiento oscilatorio (150 oscilaciones por minuto) permiten separar las pólvoras de diverso tamaño, descargándose por *m* el polvillo restante. La pólvora de mina, de granos como guisantes, no se hace pasar a través del último par de cilindros lisos. Cambiando oportunamente las redes de los cedazos se obtienen los tamaños de granos que se desean. El granador *Congrev* da una producción 4 ó 5 veces superior al de *Lefèvre* (en igualdad de consumo de fuerza) y produce menos polvillo.

(1) Puede verse la descripción en *La industria molinera* por *Siber Millot Malavasi* (G. Gili, editor).

Este y los desechos de todas las operaciones se incorporan a las mezclas ternarias antes de la compresión.

**Desecación.** La pólvora granada se deseca a veces esparciéndola al aire y al sol, sobre eras de cemento, en capas de 5 cm y revolviéndola de vez en cuando con rastrillos, hasta que la humedad se ha reducido a 3 %.

Pero es más común proceder a la desecación artificial, por ser independiente de las condiciones atmosféricas. En los primeros tiempos se desecaba la pólvora en sartenes de cobre calentadas a fuego directo moderado, pero ocurrieron muchas explosiones; más tarde se extendió sobre bastidores en cámaras calentadas por una estufa situada en el centro, pero se produjeron muchos incendios y los peligros siguieron siendo graves aun situando la estufa exteriormente a la cámara. Hoy se ha generalizado la desecación (usada por vez primera en Inglaterra en 1780) con aire calentado por tubos de vapor con nervaduras e inyectado en una cámara donde la pólvora está extendida sobre bastidores, en capas de 5 a 15 cm y se remueve cada dos horas con rastrillos de madera. El aire atraviesa la pólvora de abajo arriba y sale por una chimenea que parte del techo. La desecación dura de 8 a 10 horas. El hogar del generador de vapor dista al menos 100 m del desecador.

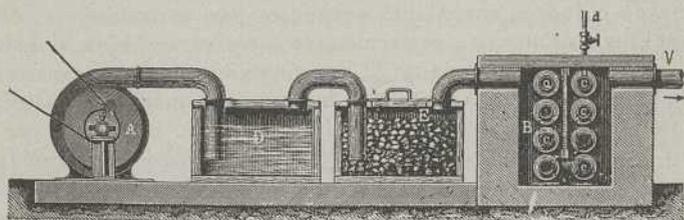


Fig. 34

Cuando la pólvora está seca, se rompe al comprimirla entre los dedos, produciendo un polvo gris claro; éste es en cambio obscuro y la pólvora se adhiere a los dedos cuando no está seca. En algunas fábricas se seca la pólvora con aire previamente desecado (frío, si la pólvora tiende a producir eflorescencias de nitro y caliente en caso contrario), insuflándolo con un ventilador *A* (fig. 34) a través de cloruro de calcio esponjoso o ácido sulfúrico concentrado, contenido en un recipiente de plomo *D*, de donde pasa a la caja *E* llena de trozos de cal viva que retienen las salpicaduras de ácido, y luego pasa a los desecadores o entra en una cámara de albañilería *B* donde se calienta por una batería de tubos con nervaduras *c* en los cuales circula el vapor procedente de *d*; el aire caliente y seco sale por el tubo *V* y va a los desecadores.

También se ha propuesto desecar las pólvoras en el vacío, en caliente, pero se obtiene poca producción y el procedimiento es demasiado costoso. No es preciso que la desecación sea completa, porque la pólvora debe sufrir todavía el alisado.

**Alisadura.** Los granos desecados son toscos, angulosos y muy porosos; para dar un aspecto más brillante a la pólvora y volverla más homogé-

nea y más densa y menos higroscópica, se pasa a *toneles alisadores* de madera (*toneles Champy* análogos a los de las mezclas binarias) después de haberla tamizado para purgarla del polvillo adherente. Las paredes internas del tonel se humedecen primero y luego se introduce la pólvora, mientras el tonel gira lentamente, hasta una carga de 300 Kg aproximadamente; entonces se comunica al tonel una velocidad de 12 a 14 vueltas por minuto. Cuanto más fino es el granaje, más rápidamente se hace girar el cilindro. La masa de pólvora se calienta de este modo hasta 50°, y así se va abrigando; pero debe atenderse a que no se caliente más, y hacia el fin conviene reducir la velocidad. A veces, al final, se añade un poco de grafito para hacer a la pólvora menos higroscópica y abrillantarla más, facilitando el redondeo ( $\frac{1}{4}$  de Kg de grafito por 100 Kg de pólvora). La duración de la alisadura es de 4 a 5 horas para las pólvoras de mina y de 15-20 horas para las pólvoras de caza.

El brillo es producido por el roce de los granos entre sí, durante la rotación. Cuando la pólvora está bruñida, se deseca completamente en los desecadores de costumbre; o bien se abre la portezuela de los toneles hasta que ha salido el aire húmedo y caliente.

La *limpia* y la *selección* se hacen después de la alisadura y la desecación, para eliminar los últimos vestigios de polvillo y para separar los diversos tamaños de granos. La operación se hace en una batería de cedazos semejantes a los del granador Lefèvre o Congrev. El polvillo contiene aproximadamente 75 % de carbón. El tamizado se repite varias veces.

**Pólvora prismática para cañones.** En 1852 el conde *San Robert* ya había demostrado que en los cañones se obtenía mayor efecto cargándolos con cartuchos comprimidos de forma regular, y el general americano *Rodman* en 1860 propuso dar directamente formas regulares a los granos gruesos; el general *Doremus* difundió este uso en Rusia, y lo adoptaron pronto otras naciones, aunque mejores resultados que con las pólvoras de guerra daba con las pólvoras de mina. En Inglaterra *Armstrong* obtuvo éxito con granos en forma de avellanas, aun hoy día usados. En 1879 *Wischnegradsky* preparó, con prensas hidráulicas especiales que actúan de arriba abajo, las primeras pólvoras prismáticas, dejando seis o siete agujeros en cada prisma (fig. 35) para rebajar la presión inicial sobre el cañón y para conseguir una combustión más homogénea. Cada prisma de pólvora ternaria tiene 25 mm de altura, 40 mm de diámetro, y 40 gr de peso; su densidad es de 1,66 y lleva la marca comercial C. 66. Usase para los cañones de calibre 15-26 cm; para cañones mayores se emplean prismas del mismo volumen, pero de densidad 1,75 (marca C. 75). La pólvora parda, prismática, de *Rottweil*, de Hamburgo, tiene un peso específico de 1,86 (C. 86) y sirve para cañones pesados, porque arde lentamente, da poco humo y se conserva muy bien y largo tiempo inalterada; prepárase con carbón de paja de centeno y contiene 78 % de nitrato potásico, 3 % de azufre y 19 % de carbón pardo.



Fig. 35

Las pólvoras se **embalan** en sacos de 50 Kg encerrados en barriles o en cajas revestidas interiormente de cartón y exteriormente de tela.

Las cajas llevan etiquetas de color diverso, según contengan pólvora para fusiles, para cañones, etc. La pólvora de caza se pone en cajas de hojalata de 100, 200, 500, 1000 ó 2000 gr, las cuales se transportan en cajas de 25 Kg.

La pólvora para fusilería se transforma directamente en cartuchos que se conservan en cajas entre serrín, estopa o algodón en rama.

**Caracteres y propiedades de la pólvora negra.** Tiene un color gris de pizarra; el ser demasiado negra se debe a la humedad o a que contiene demasiado carbón. Ciertas pólvoras de guerra son de color pardo, por haber sido preparadas con carbón de madera pardo rojizo. Si se hace correr por una hoja de papel, no debe ensuciarla: lo contrario indicaría que la pólvora contenía polvillo o estaba húmeda. Un montoncito de pólvora encendido sobre una hoja de papel blanco, debe arder rápidamente, sin dejar residuo y sin quemar el papel; si quedan manchas muy negras, la pólvora contiene exceso de carbón; si las manchas son amarillas, exceso de azufre. La buena pólvora, expuesta al aire, absorbe sólo 1,5 a 2 % de humedad. La pólvora mala absorbe hasta 14 %. Si la humedad de la pólvora es sólo de 5 %, se puede desecar sin que pierda eficacia; pero si está más húmeda, no se puede regenerar la potencia primitiva sin que los granos se cubran con una costra de nitro. La pólvora es tanto más higroscópica cuanto más fina y rica en carbón.

La temperatura de encendido es la misma que la de explosión y uno y otro fenómeno se pueden producir con un hierro candente o un cuerpo encendido, y más difícilmente por percusión, choque o estallido. Es más difícil que estalle golpeándola entre hierro y cobre o entre cobre y cobre que golpeándola entre hierro y hierro, o hierro y latón, o latón y latón, etc. Con chispas o con hierros candentes la pólvora se enciende más fácilmente que con una llama de gas. El algodón fulminante arde sobre la pólvora sin encenderla. Las diversas pólvoras se encienden entre 270° y 320°, según la forma de los granos.

## 2. Nitroglicerinas y dinamitas

Impropiamente se ha dado el nombre de *nitroglicerinas* a los ésteres nitroglucéricos, porque éstos no contienen verdaderos nitrogrupos ( $\text{NO}_2$ ) unidos directamente al carbono, como se observan a menudo en los derivados del bencol; en las nitroglicerinas existe un átomo de oxígeno intermedio, y por lo tanto mejor deberían llamarse estos ésteres *nitratos de glicerina*.

Como alcohol trivalente, la glicerina puede dar tres ésteres, de los cuales hasta estos últimos tiempos sólo fué bien conocida y tuvo una grandísima importancia práctica, la trinitroglicerina, con 18,5 % de nitrógeno combinado.

En 1903, *Mikolajczak* preparó la **dinitroglicerina** pura  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH}(\text{ONO}_2)_2$ , con 15,4 % de nitrógeno combinado, y propuso su empleo como explosivo, porque goza de todas las ventajas balísticas de la trinitroglicerina y no se

congela fácilmente; pero es muy higroscópica y muy soluble en el agua y en los ácidos; en 1904 propuso mezclarla con la trinitroglicerina para hacer a ésta más resistente a la helada, y a partir de entonces se fabricó en escala industrial en Costrop (Alemania). Pero Wohl desde 1890 (D. R. P. 58957) había descrito algunas propiedades de la mono y binitroglicerina, comprendida la de rebajar el punto de congelación de la trinitroglicerina. En 1906, Will demostró que a veces la binitro eleva, en vez de rebajarlo, el punto de congelación de la trinitroglicerina.

La preparación de la dinitroglicerina se practica nitrando 100 partes de glicerina con 400 partes de mezcla nítricosulfúrica, que contenga 8-12 % de  $H_2O$ , 60-70 % de  $H_2SO_4$  y 15-32 % de  $HNO_3$ ; al final de la reacción se vierte en un volumen igual de agua, se neutraliza el ácido con carbonato de calcio y entonces la dinitroglicerina se separa en forma de aceite denso, flotante. Durante la reacción se mantiene la temperatura a 18-20°, enfriando con hielo.

Fórmase también dinitroglicerina disolviendo la trinitroglicerina en ácido sulfúrico y diluyendo con un poco de agua.

De cualquier modo que se prepare la dinitroglicerina (p. ej. tratando una parte de glicerina con 2 partes de ácido sulfúrico, separando con cal el ácido glicerindisulfúrico formado y tratando este ácido con ácido nítrico, según *Escales y Novak*, 1906), siempre se obtiene una mezcla de los dos isómeros posibles: *dinitroglicerina K* (o sea  $\alpha\alpha'$ ):  $CH_2NO_2 - CHO - CH_2NO_2$  y *dinitroglicerina F* (o sea  $\alpha\beta$ ):  $CH_2NO_2 - CHNO_2 - CH_2OH$ , estudiadas por W. Will en 1908. La mezcla de los dos isómeros se presenta como un aceite ligeramente amarillento o casi incoloro, de peso específico 1,47 a 15° que sólo se congela por debajo de  $-30^\circ$  en forma de una masa vítrea, y que a presión reducida (15 mm) destila casi sin descomponerse a 146°; a 15° es soluble en la proporción de 8 % en agua y a 50° en la proporción de 10 %.

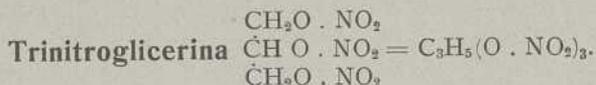
En ácido sulfúrico o nítrico diluidos, se disuelve en todas proporciones; con ácido sulfúrico (hasta 70 %) se transforma en *mononitroglicerina* y después también en glicerina. Es muy higroscópica, pero cuando está *seca* disuelve o gelatiniza muy bien a la nitrocelulosa (algodón fulminante y algodón colodión).

Pueden separarse los dos isómeros, porque al aire la dinitroglicerina *F* absorbe 3 % de agua y se transforma en un hidrato cristalino  $3(C_3H_5O_7N_2) + H_2O$ , mientras la otra queda líquida. La dinitroglicerina del tipo *F* da un nitrobenzoílderivado que funde a 81°, mientras que la del tipo *K* funde a una temperatura más elevada (94°). Cuando no contienen agua, las dinitroglicerinas son explosivos que valen casi tanto como la trinitroglicerina, pero si se humedecen valen mucho menos. Una mezcla de 50 % de nitro y 50 % de trinitroglicerina se congela por debajo de  $-20^\circ$ .

De la *mononitroglicerina*  $C_3H_5(OH)_2.NO_2$  se conocen los dos isómeros  $\alpha$  y  $\beta$  (W. Will, 1908), que no son verdaderos explosivos y se disuelven hasta la proporción de 70 % en el agua; el tipo  $\alpha$  funde a 58° y hierve a 155-160° a la presión de 15 mm.

Como *explosivos incongelables* se han propuesto también la *nitroclorhi-*

drina  $C_3H_5Cl(NO_3)_2$  y la *tetranitrodiglicerina* (tomo I, pág. 331); mejor todavía resultan a dicho fin las *nitroacetinas* de *V. Vender* (1).



Fué descubierta en febrero 1847 por *Ascanio Sobrero* (2), el cual la llamó *piroglicerina* y evidenció su potencia explosiva, pero creía demasiado peligrosa su fabricación industrial. La composición química fué establecida por *Williamson* en 1854. Al principio se empleó sólo en pequeñas dosis, como medicinal, por su marcada propiedad de provocar la dilatación de los vasos sanguíneos y en seguida, especialmente los médicos americanos, la usaron bajo el nombre de *glonoina* en solución alcohólica al 1% suministrándola a dosis de 1 gr de solución por vez, para combatir las neural-

(1) La *dinitromonoclorhidrina* se obtiene según *F. Roewer* (1906) nitrando la *monoclorhidrina* del mismo modo que se nitra la *glicerina* y separándola luego rápidamente de la mezcla nítricosulfúrica en estado de aceite que fácilmente se estabiliza con lociones con agua y sosa. Forma así un aceite débilmente amarillo, movable, de olor aromático, de peso específico 1,541 a 15°, soluble en alcohol, éter, acetona, cloroformo; insoluble en agua y en ácidos; a 180° da vapores amarillos y a 190° hierve sin detonación o deflagración, sólo con una mínima descomposición; a la presión de 15 mm destila sin alteración a 121-123°, como aceite casi incoloro. Es mucho más estable a la presión que la *nitroglicerina*, con todo y poseer la misma potencia de explosión; no se congela ni aun a -30°; no es higroscópica; disuelve la *nitrocelulosa* formando *gelatinas explosivas*; se mezcla fácilmente con *nitroglicerina* y después se obtienen *dinamitas incongelables* (con 5-20% de *nitroclorhidrina*; D. R. P. 183400), y en tal caso se preparan nitrando directamente una mezcla de *glicerina* y *clorhidrina*. Para saturar el ácido *clorhídrico* que se forma en la explosión de la *nitroclorhidrina*, se agrega *nitrato potásico* a las *dinamitas*, sal que se transforma en *carbonato* y neutraliza el *ClH*, sin causar molestias a los mineros.

**Dinitroacetilglicerina**  $C_3H_5(ONO_2)_2(CO_2CH_3)$ . Se nitra la *monoacetina* en los mismos aparatos que la *nitroglicerina*, pero empleando una mezcla ácida que contenga en preponderancia ácido nítrico, formada por 65%  $HNO_3$  y 35%  $H_2SO_4$ ; siendo la *dinitroacetilglicerina* algo soluble en agua se pierde una pequeña porción en las lociones. Forma un aceite ligeramente amarillento de peso específico 1,45 a 15°, soluble en alcohol, acetona, éter, *nitroglicerina* y ácido nítrico; poco o nada soluble en agua, benzol y sulfuro de carbono. Contiene 12,5% de nitrógeno y si se une con doble peso de *nitroglicerina* da un producto con 16,5% de nitrógeno que tiene un punto de congelación muy bajo (menos de -20°), especialmente si se compara con las mezclas preparadas según otras proporciones. Puede utilizarse en la preparación de *dinamitas incongelables*, y como disuelve a la *nitrocelulosa*, se presta para *gelatinizar* las pólvoras sin humo.

La **dinitroforminglicerina**  $C_3H_5(ONO_2)_2 \cdot (OCHO)$  se prepara de modo semejante a la anterior, o bien se obtiene mezclada con *nitroglicerina* nitrando el producto que resulta calentando 2 partes de *glicerina* con 1 parte de ácido oxálico durante 20 horas a 140°. La *nitroformina* y la *nitroacetina* tienen un poder explosivo ligeramente inferior al de la *nitroglicerina*.

(2) *Ascanio Sobrero* nació en *Casalmonterrato* en 12 octubre 1812. Estudió primero *Medicina* y después *Química*. En 1840 perfeccionó sus estudios químicos en el laboratorio del célebre *Pelouze*, en *París*, durante dos años, y en 1843 trabajó en el laboratorio de *Liebig*, en *Giessen*. En 1845 fué profesor de *Química aplicada* en *Turín*, donde enseñó hasta 1883. Murió en 26 mayo 1888, después de haber vivido modestamente y haber desempeñado diversos cargos sociales honoríficos. Se sometió siempre al principio moral de que la *Ciencia* no debía servir de pretexto o de medio para empresas inmorales o para especulaciones financieras.

gias de corazón, los desórdenes nerviosos, la hemigrania, el hipo, y ahora también el mareo. Más tarde, después de numerosas tentativas y no pocos fracasos, *Alfredo Nobel* logró aplicarla industrialmente y en 1863 instaló dos fábricas de nitroglicerina una en Estocolmo y la otra en Lauenburg, cerca de Hamburgo; la primera voló en 1864 y luego ocurrió lo mismo al buque *European*, que transportaba el producto, en la rada de Colón. Después en Inglaterra, en Sidney, en San Francisco, etc., tuvieron que deplorarse varias explosiones terribles que condujeron casi al abandono y a la prohibición de aquel producto. Pero la fortuna quiso que en aquel preciso momento el mismo Nobel encontrase una felicísima solución para el problema, eliminando para siempre el peligro, mezclando la nitroglicerina con sustancias inertes (*kieselgur* o *tierra de infusorios*) y obteniendo así la *dinamita*, que aun hoy día, aunque con otra composición, es el explosivo más usado en la industria.

**Propiedades.** Cuando es pura, se presenta en forma de un líquido denso, casi incoloro o ligeramente amarillento, de peso específico 1,6 a 15°, (ó 1,604 a 11° ó 1,58 a 25°) y al congelarse la densidad aumenta casi en  $\frac{1}{10}$ . Es inodora y de sabor dulzaino ardiente. Es casi insoluble en agua (sólo 0,16 a 0,20 % a 15°), no es higroscópica, es muy soluble en alcohol concentrado, éter, benzol, cloroformo, ácido acético glacial, toluol, nitrobenzol, acetona, aceite de olivas, ácido sulfúrico concentrado (p. esp. 1,845) menos soluble en ácido nítrico y menos aún en ácido clorhídrico; en cambio es insoluble en sulfuro de carbono, glicerina, petróleo, vaselina, trementina, bencina y tetracloruro de carbono y en la mezcla nítricosulfúrica con que se fabrica. En solución, no presenta peligro alguno de explosión. Espontáneamente y en pequeñas cantidades se evapora ya a 50° y si se calienta gradualmente a 109°, se descompone desprendiendo vapores nitrosos pardos.

Tiene un calor específico de 0,356 y un calor de solidificación de 23 a 24 calorías. Al calor rojo se evapora sin descomponerse, pero si al calentarla comienza a hervir vivamente, hay peligro de explosión. La nitroglicerina pura (según *Champion*), en pequeñas porciones, hierve a 185° dando vapores amarillos, a 194° se evapora lentamente, a 200° se evapora rápidamente, a 218° arde vivamente; a 241° detona con dificultad, a 257° detona violentamente, a 267° detona débilmente, a 287° detona débilmente dando llama (porque toma el estado esferoidal).

En pequeña cantidad, en la llama de Bunsen, arde sin estallar, y extendida en delgada capa sobre papel, se enciende difícilmente y arde sólo en parte. La explosión de la nitroglicerina se puede provocar calentándola a 250° y con una percusión violenta o con una detonación energética (p. ej. con la explosión del fulminato de mercurio).

La nitroglicerina se puede refrigerar fácilmente algo por debajo de la temperatura de congelación: *Kast* (1905) demostró que presenta un caso de alotropia monotrópica (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 290), es decir, tiene dos puntos de congelación, a + 2°,1 y a + 13°,5 con forma cristalina distinta (1).

(1) Tanto la nitroglicerina como las dinamitas y las pólvoras sin humo que con ella se preparan, están expuestas a congelarse, y aunque en tal estado sean más estables, resultan bastante peligrosas durante el deshielo; si éste no se prac-

El calor de transformación de 1 gr de nitroglicerina líquida en la forma sólida lábil es de 5,2 calorías, y de ésta en la forma isómera sólida estable es de 28 calorías, lo que se consigue con un cristalito de la forma estable y mezclando a 0° (*H. Hibbert y P. Fuller, 1913*).

La nitroglicerina helada estalla más difícilmente que la líquida. La nitroglicerina pura no enrojece al papel azul de tornasol ni azulea al de engrudo de almidón al yoduro potásico, si no contiene ácidos libres o compuestos nitrosos procedentes de la descomposición parcial.

Un producto impuro se descompone con facilidad; en cambio, si es purísimo, se conserva indefinidamente. La fábrica Nobel de Avigliana conserva una muestra de nitroglicerina (200 gramos, debajo del agua) preparada por Sobrero en 1847.

La nitroglicerina en descomposición toma una coloración verde por formarse  $N_2O$  y  $N_2O_3$  y sucesivamente da  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $N$  y  $O$ .

Un litro de nitroglicerina al estallar produce 1298 litros de gas, que a la temperatura de explosión ocupan un espacio de 10400 litros.

La nitroglicerina en fuertes dosis es venenosa y sus vapores producen dolor de cabeza (especialmente en la parte posterior de la cabeza), vértigos y vómito. Estos disturbios se producen también al manipular o tocar

---

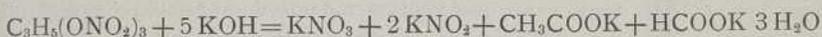
tica con grandes precauciones, ocurren en la práctica frecuentes casos fatales de explosiones imprevistas, que hasta pueden ser debidas al roce entre los cristales durante la manipulación. Más adelante indicaremos las precauciones que se toman en los almacenes, para evitar la congelación; ahora sólo vamos a señalar las tentativas hechas para hacer a la *nitroglicerina incongelable*. Ya hacia 1895 se había propuesto la adición de nitrobencina a la nitroglicerina, para rebajar el punto de congelación y más tarde se aconsejó la adición de ortonitrotoluoil; pero los resultados prácticos no fueron muy satisfactorios ni con el primero ni con el segundo producto, porque el descenso del punto de congelación no era bastante notable. Necesitábanse substancias de poder explosivo casi igual al de la nitroglicerina, insolubles en agua, buenos disolventes de la nitrocelulosa (para preparar pólvoras sin humo) y resistentes al calor. Satisfacen a estas condiciones las *nitroforminas* y las *nitroacetinas*, ensayadas ya por Nobel en 1875, pero no introducidas en la práctica hasta 1906 por *V. Vender*. Fué especialmente la *dinitro-monoacetina* la que dió mejores resultados y que se obtiene preparando primero la *monoacetina* de la glicerina por el proceso ordinario de eterificación de los alcoholes con ácidos: 40 partes de monoacetina se introducen lentamente en una mezcla formada por 100 partes de ácido nítrico (peso específico 1,530) y 25 partes de oleum (al 25 % de  $SO_3$  libre: v. *Quím. inorg.*) enfriando de manera que la masa no pase de 25°; luego se vierte todo en el agua, se lava con sosa diluída y fría, y después con sosa diluída caliente (70°). Así se obtiene un aceite de peso específico 1,45 con 12,5 % de nitrógeno, insoluble en el agua, en  $CS_2$ , en bencina; soluble en cambio sin alteración en ácido nítrico, en nitroglicerina, en los alcoholes metílico y etílico, en acetona, acetina, etc. Tiene gran potencia disolvente y gelatinizante, aun en frío, para el algodón colodió y para el algodón fulminante (con 13,4 % de N) y las gelatinas explosivas que resultan no se congelan ni aun a -20°.

*Naukhoff* (1908) ha propuesto agregar nitrometano o nitroetano a la dinamita, para rebajar la temperatura de congelación. La mononitro- y la dinitroglicerina dieron también buenos resultados (págs. 114 y 115). *A. E. Rudberg* en Suecia ya había patentado en 1866 la adición de nitrobenzol para obtener dinamitas incongelables. En 1903 *Leroux* en la fábrica de Arendonck (Bélgica) empleó el *binitrotolueno* líquido con éxito para volver incongelable la dinamita. *Mikolajczak* en 1906 (pág. 114) usó para este fin la dinitroglicerina.

El empleo de las dinamitas incongelables ha reducido a la mitad el número de los accidentes.

simplemente la nitroglicerina y se curan con compresas frías sobre la cabeza, respirando aire fresco y puro, bebiendo café y tomando dosis convenientes de acetato de morfina. Los obreros que trabajan directamente con las manos la masa de la nitroglicerina para fabricar las diversas dinamitas, se habitúan en dos o tres días a semejante manipulación sin tener que lamentar ninguna consecuencia desagradable.

La nitroglicerina se descompone bastante fácilmente con potasa cáustica alcohólica y esta reacción o saponificación se utiliza para destruir o hacer inofensivas, cuando es preciso, pequeñas cantidades de nitroglicerina, y por la misma razón se emplean soluciones de sosa cáustica para lavar mesas o suelos por los cuales se haya esparcido nitroglicerina:



pero se forma también un poco de amoníaco. Con reductores da amoníaco y glicerina; con ácido sulfúrico concentrado da  $\text{HNO}_3$  + ácido glicero-sulfúrico (1).

**Reacciones características.** Descúbrese pequeñas cantidades de nitroglicerina, según *Weber*, mediante anilina y ácido sulfúrico concentrado; tíñese primero de rojo púrpura y luego con agua se vuelve verde. Para establecer la *pureza* y la conservabilidad se determina sólo el nitrógeno y se practica la prueba del calor, de *Abel*, porque si es buena, 2 cm<sup>3</sup> resisten 20 y hasta 30 minutos a 82° sin dar vapores nitrosos, reconocibles por el papel de almidón yodurado.

Pero la nitroglicerina se conserva prolongadamente sólo a temperaturas inferiores a 45°; de otra suerte, a los pocos días da la reacción del yoduro potásico.

**Preparación.** Obtiénese de la glicerina con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico, según la siguiente ecuación:



Como productos intermedios de esta eterificación, es probable que se formen también la mono y la dinitroglicerina.

La presencia de ácido sulfúrico, que aparentemente no toma parte en la reacción, se considera generalmente necesaria para mantener siempre la elevada concentración del ácido nítrico, es decir, para descomponer los hidratos que el ácido nítrico forma con el agua de reacción ( $\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hasta 3  $\text{H}_2\text{O}$ ) y regenerar siempre el ácido nítrico monohidratado que reacciona sobre la glicerina (*Kullgren*, 1908); si la función del ácido sulfú-

(1) En algunos casos prácticos pueden también tener algún interés las siguientes reacciones: La nitroglicerina puede permanecer largo tiempo en contacto, sin sufrir alteración, con las siguientes sales: nitratos de Ca, Co, Na, Ba, K, cloruros de Ca, Ba, Fe, sulfatos de K, Na, Ca, carbonato de Ca. Con nitrato de plata da un precipitado negro de  $\text{AgO}$ . El cloruro estannoso da un precipitado de peróxido de estaño y se forma un espejo en la superficie; el bicromato potásico es en parte reducido a cromato; el sulfato de cobre da un débil precipitado de óxido de cobre; el sulfato de hierro da un precipitado voluminoso y vapores nitrosos. Los sulfuros y el ácido sulfhídrico descomponen lentamente la nitroglicerina, separando azufre y glicerina.

rico fuese sólo la de fijar directamente el agua, podría usarse en su lugar el anhídrido fosfórico, pero está demostrado que en este caso no se formaría nitroglicerina (v. nota siguiente).

El exceso de mezcla nitrosulfúrica que siempre se emplea contribuye además a producir la separación bastante completa de la nitroglicerina, que tiene una densidad ligeramente inferior, y así resulta posible la recuperación de los ácidos empleados. La nitroglicerina, con todo y ser soluble separadamente en ácido sulfúrico y en ácido nítrico, no es soluble en la mezcla de ambos ácidos. Si uno de estos dos ácidos se halla en fuerte exceso, se producen mayores pérdidas de nitroglicerina disuelta. En la operación de la nitración no se puede verter toda la glicerina de una vez, porque desarrollaría tanto calor que produciría la descomposición y explosión de la nitroglicerina recién formada. Tampoco conviene invertir la operación, es decir, agregar gradualmente la mezcla ácida a la glicerina, porque siendo ésta muy densa no es fácil producir la mezcla rápida y homogénea; por lo tanto, se prefiere en la práctica verter lentamente la glicerina en la mezcla ácida, mantenida enérgica y continuamente removida y enfriada.

**Fabricación.** La proporción teórica entre las sustancias que reaccionan (1) sería de 100 partes en peso de glicerina por 205,43 de ácido nítrico puro, con una producción teórica de 246,74 partes de trinitroglicerina. Pero cuando se trabaja en grande no todo el ácido nítrico llega en seguida a ponerse en contacto con toda la glicerina, y por lo tanto se prefiere usar un ligero exceso de ácido nítrico (hasta 240 y aun más) y la cantidad de ácido sulfúrico que se usa en la mezcla es siempre superior a la del ácido nítrico (aproximadamente vez y media). En las fábricas modernas se emplea la siguiente proporción: por 100 Kg de glicerina, 240-260 Kg de ácido nítrico (al 96 %) y 340-360 Kg de ácido sulfúrico (96 % y en parte oleum).

El *rendimiento práctico* en las mejores fábricas era de 200-210 Kg de nitroglicerina por 100 Kg de glicerina. Pero en 1900 en Francia se empezó a emplear mezclas ácidas muy concentradas (en vez de 5-6 % de agua se redujo a 2-3 % empleando oleum en vez de ácido sulfúrico de 66° Bé, para mezclar con ácido nítrico muy concentrado); más tarde *Nathan y Rintoul* usaron mezclas con sólo 1-1 1/2 % de agua y los rendimientos en nitroglicerina se elevaron a 225-228 %. Todavía se elevaron los rendimientos

(1) Las materias primas que se utilizan en la fabricación de la trinitroglicerina deben ser puras y rigurosamente examinadas: la *glicerina* debe ser pura y destilada y satisfacer a los requisitos indicados en la página 337 del tomo I. El *ácido nítrico* debe tener un peso específico de 1,500 (= 48° Bé, o sea 95 % de HNO<sub>3</sub>) y no debe contener más de 1 % de ácido nitroso, es decir, no debe ser amarillo porque de otra suerte en la nitración se desarrolla más calor y se disminuye el rendimiento. El *ácido sulfúrico* debe ser puro, con un peso específico de 1,8405 (o sea, por lo menos, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) rechazando el ácido que contuviere más de 1 % de arsénico y evitando las impurezas de plomo o de hierro, que podrían provocar reducciones. Para nitrar con mezclas nitrosulfúricas casi privadas de agua (1-2 %), en vez del ácido sulfúrico se usa el *oleum* (*Quim. inorg.* tomo I, página 446), o sea ácido sulfúrico que tiene en disolución 20 y más % de SO<sub>3</sub>.

Según *Markownikoff* (1899), el ácido sulfúrico en la mezcla con ácido nitroso forma primero  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$  como producto intermedio.

a 232 °/o usando mezclas exentas de agua, de las cuales la nitroglicerina se separa mejor por la menor solubilidad o la mayor diferencia de densidad. Enfriando la mezcla ácida durante la nitración mediante soluciones incongelables de las máquinas de hielo con objeto de mantener la temperatura de reacción alrededor de los 10° se obtienen mejores rendimientos y se reduce a la mitad la duración de la nitración.

Parece que los mejores rendimientos se obtienen con una mezcla ácida que contenga 46 °/o  $\text{HNO}_3$  y 54 °/o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (F. Holcoimmer 1912).

La gran diferencia, con respecto al rendimiento teórico (246,7), se explica por el hecho de que hacia el fin de la reacción hay poquísimo ácido nítrico libre y la última glicerina que se añade a la mezcla difícilmente se nitra, y queda disuelta en el ácido sulfúrico.

La mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, que se prepara aparte, se obtiene vertiendo lentamente el ácido sulfúrico en el ácido nítrico (y no al contrario) contenido en un depósito de hierro, enfriando y agitando fuertemente. Así no existe peligro alguno de proyecciones ácidas, y no hay producción de vapores nitrosos, porque el desarrollo de calor es más gradual. Al fin, por medio de montalíquidos o pulsómetros de aire comprimido (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 428), se impulsa la mezcla y se conduce a los recipientes que deben alimentar los aparatos de plomo en que la glicerina se somete a la nitración.

En estos últimos años, en diversas fábricas de ácido sulfúrico y de explosivos, se ha difundido el uso del *emulsor de Kuhlmann* (o *bomba Mammot*) para elevar los líquidos concentrados, aligerándolos mediante emulsionamiento con el aire (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 430).

La mezcla nitrosulfúrica recogida en los recipientes superiores se deja entrar, en la cantidad requerida, en el aparato de plomo de nitración de la glicerina, representado en la figura 36. Dicho aparato está rodeado por una envoltura de madera y en el espacio intermedio circula agua; en el interior se desarrollan periféricamente tupidos serpentines de plomo, por los cuales circula continuamente agua fría en abundancia; los tubos C que llegan hasta el fondo, conducen aire comprimido desecado, que se hace burbujear a través de la masa en reacción para mantenerla enérgicamente mezclada; los dos tubos D conducen el agua a los serpentines de refrigeración. El tubo F sirve para el escape del aire y el tiro de los vapores ácidos nitrosos que se desprenden a veces de la masa en reacción y que se observan a través del ventanillo con cristal J; estos vapores se recuperan luego

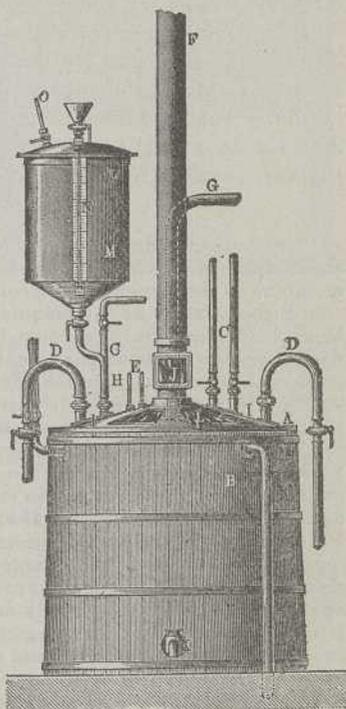


Fig. 36

en unas torrecillas de condensación, regadas con un poco de agua; la mezcla ácida y fría llega al aparato conducida por el tubo *G*. La glicerina a 20-25° (más fría, sería menos fluida) se mide en el recipiente *M* y por medio del aire comprimido que llega por el tubo *O* se hace pasar lentamente por el tubo *H* a un tubo circular taladrado que se encuentra en el fondo del aparato. Dos termómetros *E* indican, en todo instante, la temperatura de la masa en reacción.

El fondo plano del aparato está ligeramente inclinado y en el punto más bajo va provisto de una gran espita de grés *K*, con macho de ebonita que lleva un agujero de 5 cm por lo menos; es conveniente que existan dos de estos grifos para poder descargar más rápidamente, en caso de peligro, toda la masa en una cuba de agua que se encuentra bajo el aparato (*anegamiento* de la nitroglicerina). En estos aparatos se produce siempre la misma cantidad de nitroglicerina, y para hacer reaccionar 100 Kg de glicerina se emplea menos de media hora (1). En América se elaboran hasta 2000 Kg de nitroglicerina por vez, en aparatos abiertos provistos de agitadores; pero se comprende que el riesgo en caso de explosión ha de ser

(1) Antes de iniciar la reacción se enfría a 15-18° la mezcla ácida contenida en el aparato, haciendo burbujear una corriente de aire (a ser posible seco) mientras en los serpentines circula agua fría. Haciendo circular salmuera (solución incongelable) de las máquinas de hielo, se puede rebajar la temperatura hasta 8-10°. Durante la reacción la temperatura no debe exceder de 25-30° y se puede regular haciendo pasar más o menos rápidamente el agua por los serpentines, y si es preciso, también por la envoltura de madera que rodea al aparato; una corriente más fuerte de aire sirve también para rebajar la temperatura. Cuando ésta se eleva demasiado se corre peligro de inmediata descomposición y explosión de la nitroglicerina, con desprendimiento de muchos vapores nitrosos. Estas elevaciones de temperatura eran debidas principalmente al empleo de gliceras impuras; hoy día son en ciertos casos causadas por pequeños escapes del agua de los serpentines, la cual al mezclarse con la masa ácida la calienta súbita y fuertemente. Para prevenir estos graves peligros se compulsa la ausencia de fugas en el aparato y en los serpentines: por lo menos una vez al día y precisamente por la tarde, cuando el aparato está vacío, se envía agua a presión a los aparatos y serpentines, y por la mañana siguiente se puede observar fácilmente si existe alguna fuga y corregirla. Mas como los aparatos de plomo, aunque se construyen con chapas de mucho espesor, con el tiempo se corroen, se han hecho pruebas con aparatos de aluminio (como propuso *Güttler*), pero sin gran éxito. En algunas fábricas se emplean ahora grandes aparatos de hierro o de fundición, más sólidos y más fácilmente enfriables.

*Boutmy* y *Faucher* eliminan el peligro de reacciones violentas disolviendo primero p. ej. 100 partes de glicerina en 320 partes de ácido sulfúrico y vertiendo la mezcla en otra previamente preparada de 280 partes de ácido nítrico y 280 partes de ácido sulfúrico. Al cabo de 12 horas de reposo la reacción queda terminada con un rendimiento de 190 % de la glicerina. El procedimiento no dió buenos resultados en Inglaterra, y en cambio fué aplicado en Francia. No obstante se trata de un método irracional, entre otras cosas porque durando 12 horas la operación, queda demasiado prolongado el tiempo de contacto del ácido con la nitroglicerina, es decir, queda aumentada la duración del peligro. En efecto, el método fué abandonado cuando voló una fábrica que trabajaba con este sistema.

*Kurtz* aumentó el rendimiento y aceleró la reacción haciendo llegar la glicerina emulsionada con aire bajo la mezcla ácida, con la cual se mezcla así más íntimamente.

*R. Evers* (D. R. P. 183183 de 1902) en vez de mezclar con corriente de aire, que siempre se lleva algo de ácido, hace entrar simultáneamente, a través de un pulverizador, la mezcla ácida y la glicerina.

mayor. Terminada la operación (si se enfría a 12-13° el rendimiento es mayor) la nitroglicerina (peso específico 1,6) flota sobre la mezcla ácida (peso específico 1,7) y se separa mediante un aparato especial de decantación (fig. 37) al cual se hace llegar toda la masa hasta el fondo mediante el tubo *K*. El aparato está formado por un cajón de plomo de fondo inclinado hacia el centro y sostenido por armaduras de madera; la tapa *C* está provista de traviesas de madera *B*. El tubo *D* con ventanillo de vidrio *E* sirve para dar salida a los gases que eventualmente se desprendan: en *t* penetra un termómetro. El tubo que se encuentra en el fondo, en el centro del aparato, comunica con dos o tres llaves *H* y lleva también una ventana de vidrio *F*.

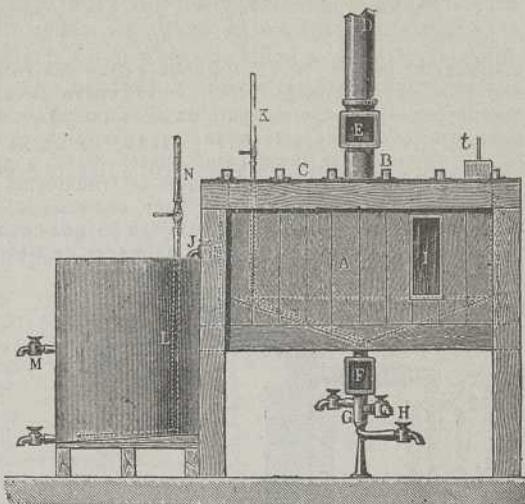


Fig. 37

En este depósito, la nitroglicerina se separa al cabo de media hora formando una capa bien distinta, y la separación puede observarse por la gran ventana *I*. La línea de separación de las dos capas coincide sensiblemente con el grifo *J* y la nitroglicerina se puede luego descargar casi completamente por el tubo *J*, en el receptáculo *L* de madera, revestido de plomo (1). El ácido que queda se descarga por uno de los grifos *H*, observando por la ventana *F* la aparición de una capa turbia, que es la que separa el ácido de la nitroglicerina y contiene diversos nitroproductos e impurezas (2).

(1) A veces la nitroglicerina causa la formación de espumas coloides de ácido silícico, se separa muy lentamente de los ácidos y puede llegar a requerir 2-3 horas para llegar a separarse bien; pero como el peligro de descomposición de la nitroglicerina es mucho mayor cuando permanece largo tiempo en contacto con mezclas ácidas, hicieronse diversos estudios para prevenir esas separaciones lentas que a menudo dependen de la mala calidad de la glicerina y de las impurezas de los ácidos. Ha dado buen resultado la adición (antes de descargar la masa en el separador) de pequeñas cantidades de fluosilicato sódico, con lo que se desprenden burbujitas de ácido fluosilícico que provocan la rápida separación de la nitroglicerina. *F. Reese* (pat. ingl. 20310 de 1905) agrega desde el principio de la reacción, aprox. 0,002 % de fluoruro sódico, sobre el peso de la glicerina. Según la D. R. P. 249579 de 1911, se puede usar también 0,02-0,05 % de talco o caolín finamente pulverizados (referidos al peso de la glicerina) agregándolo al ácido antes de iniciar la reacción.

(2) El ácido separado de la nitroglicerina, que contiene aproximadamente 70-73 %  $H_2SO_4$  + 9-10 %  $HNO_3$  + 15-16 %  $H_2O$  + 3 % nitroglicerina disuelta, se recoge en varios recipientes de plomo en los cuales se mantiene en reposo uno o dos días y así abandona todavía en la superficie una pequeña cantidad de ni-

Entonces se cierra la llave *H* y por otros grifos se hace pasar el líquido a vasijas de loción y decantación. La nitroglicerina se lava en *L* con agua que llega por un tubo y se agita haciendo burbujear

trogligerina (aprox.  $\frac{1}{2}$  %). Algunos evitan los peligros de la *separación lenta* renunciando a la nitroglicerina que se separa al cabo de 4 ó 5 horas y descomponiendo también una buena porción de la que ha quedado disuelta (para evitar todo peligro en la siguiente desnitración) agregando cautamente 4 a 5 % de agua con objeto de elevar la temperatura hasta 35-40° y removiendo la masa con aire (así, parte de la trinitroglicerina se transforma en binitroglicerina soluble). Estos ácidos recuperados se utilizan sometiéndolos primero a desnitrificación en el aparato representado en la figura 38, que consiste en un cilindro *A* de 4-5 m de altura, formada por 6-7 anillos de piedra de Volvic, de una sola pieza, encaja-

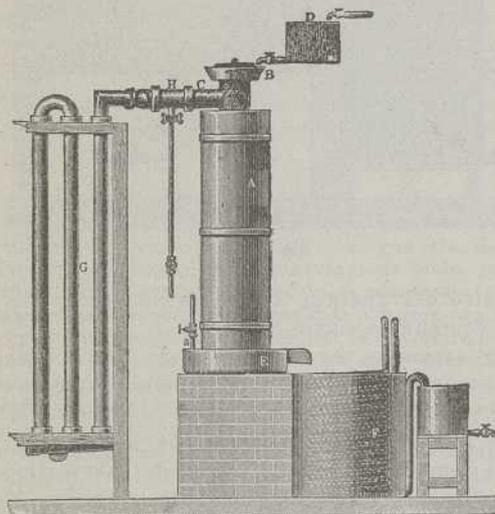


Fig. 38

dos unos en otros y masticados con polvo de amianto y con un poco de silicato sódico; estos anillos son de gruesas paredes (diám. interior 30-40 cm, diám. exterior 50-65 cm) y están rodeados de anillos de fundición bien ajustados. Interiormente la torre está llena de fragmentos de cuarzo o de vidrio o de grés, sostenidos por una parrilla de Volvic o de grés y que reciben por arriba una lluvia de la mezcla ácida que desnitrar, procedente del recipiente *D* mientras recorre la misma torre en sentido ascendente una corriente de vapor, procedente del tubo con llave *a*, convenientemente regulado y recalentado a unos 350°, mezclado con un poco de aire caliente (400°) alimentando con el ácido de modo que en la base de la torre se recoja el ácido sulfúrico a unos 150° y que los vapores de ácido nítrico que escapan por el tubo *c* tengan una temperatura de 110-120°. Introduciendo en la torre la mezcla caliente, se economiza vapor y el ácido nítrico que se condensa en los tubos de grés *g* es más concentrado (de ordinario 60-65 %, pero se puede con especiales disposiciones llegar a 85 %) y si el aire es suficiente contiene poco ácido nitroso (3-5 %); después de la condensación en los tubos, los gases restantes se condensan completamente en las comunes torres de grés alimentadas con un poco de agua o ácido nítrico diluido (*Quím. inorg.*; tomo I, pág. 546) y se pasan de una a otra torre hasta tener un ácido de 32-36° Bé. El ácido sulfúrico llega hasta el fondo de la torre *A*, se recoge en el receptáculo *E* y se enfría al pasar por el serpentín de plomo *F* envuelto por agua fría que corre y se renueva continuamente. El ácido sulfúrico así recogido es oscuro, por las impurezas que contiene, y tiene una densidad de 56 a 58° Bé aproximadamente. Ordinariamente este ácido se concentra en aparatos *Kessler* o en las torres *Gaillard* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 438).

En algunas fábricas, en vez de recuperar y concentrar separadamente el ácido sulfúrico y el nítrico, se prefiere a veces enviar directamente, pero con precauciones, la mezcla ácida, una vez descompuesta la nitroglicerina disuelta, a las calderas de fabricación del ácido nítrico que contienen ya la carga de nitrato sódico: otros prefieren aún *revivir* la mezcla ácida, es decir, regenerar la concentración primitiva, agregándole la cantidad de ácido nítrico y de ácido sulfúrico fumante que con arreglo a los análisis necesita para recuperar

durante un cuarto de hora el aire comprimido que penetra por el fondo mediante el tubo agujereado *N*; luego se deja posar la nitroglicerina y el agua se decanta por el grifo superior *M*. Se repite la loción con agua otras 2 ó 3 veces, recogiendo todas las aguas en un recipiente único (1). Por último, pasa la nitroglicerina a otra tina análoga a la anterior donde se verifica la *estabilización*, que consiste en lavar alternativamente con soluciones de sosa diluidísimas y con agua pura hasta que las aguas de loción ya no den reacción ácida al tornasol y la masa de nitroglicerina posea una debilísima reacción alcalina (0,01 de alcalinidad, que más tarde desaparece).

En la fábrica del gobierno inglés de Waltham-Abbey, por los técnicos *Nathan, Thomson* y *Rintoul* (patente inglesa 15983 de 1901 y 3020 de 1903)

se prepara la nitroglicerina en grandes aparatos de plomo (fig. 39 *a*) de fondo inclinado, en los cuales se tratan 300-500 Kg de glicerina con 267 Kg  $H_2SO_4$  + 243 Kg  $HNO_3$  por 100 Kg de gli-

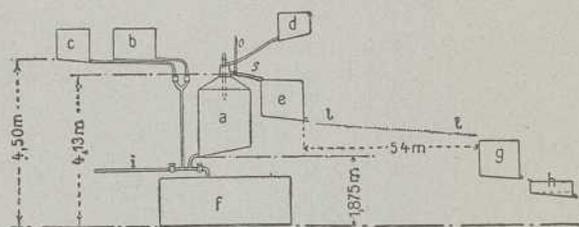


Fig. 39

cerina, y después de 50-60 minutos de reposo, se envía al fondo ácido recuperado de una operación anterior, que se encuentra en el recipiente alto *c*; así se eleva el nivel de la nitroglicerina hasta llenar toda la parte superior del aparato *a* y descargarla por el tubo *s* en la cuba de lavado *e*, dando salida a los vapores por el tubo *o*; cuando toda la nitroglicerina ha sido desalojada, por el tubo *i* se toma un poco de mezcla ácida y a la restante se agrega lentamente, 2-3 % de agua mientras se agita con chorros de aire; de esta suerte la nitroglicerina disuelta se descompone y ya no se separa y quedan así suprimidos todos los recipientes y las peligrosas operaciones de la separación lenta; el ácido pasa directamente a la desnitración, después de haber separado la porción que ha de pasar al depó-

aquella concentración y la proporción primitiva utilizable para nueva producción de nitroglicerina. A tal fin se debe usar anhídrido sulfúrico u oleum, para verterlo primero lentamente en el ácido nítrico concentrado necesario y luego verter la mezcla en el ácido débil que se debe regenerar, sin peligro de excesivo calentamiento. Naturalmente para recurrir a este procedimiento de recuperación de los ácidos débiles (con el cual se gana casi 2 1/2 % de nitroglicerina disuelta en los ácidos) es preciso disponer de anhídrido sulfúrico u oleum baratos.

(1) Las *aguas de loción* recogidas en todas las operaciones anteriores se hacen pasar por una caja única llamada *laberinto*, inclinada y forrada de plomo y dividida en varias cámaras por paredes verticales de plomo que llevan orificios alternativamente arriba y abajo. Con una corriente lenta, las aguas de loción, antes de salir de la caja por la parte opuesta a aquella por donde han entrado, deben recorrer un trayecto largo, subiendo y bajando alternativamente, y durante ese paso van abandonando las gotitas de nitroglicerina emulsionadas o en suspensión en el agua. La nitroglicerina recogida en el fondo se descarga por grifos especiales para enviarla junto con la de nueva producción a los aparatos de loción antes descritos.

sito *c* para desalojar la nitroglicerina de la operación siguiente. En la citada figura 39, *b* representa el recipiente para la mezcla ácida nueva, *f* es la cuba de anegamiento, *g* la de estabilización y *h* el filtro de la nitroglicerina, muy distante de *e* para poder apartar la nitroglicerina en cuanto ha sufrido el primer lavado sumario. La sección del aparato

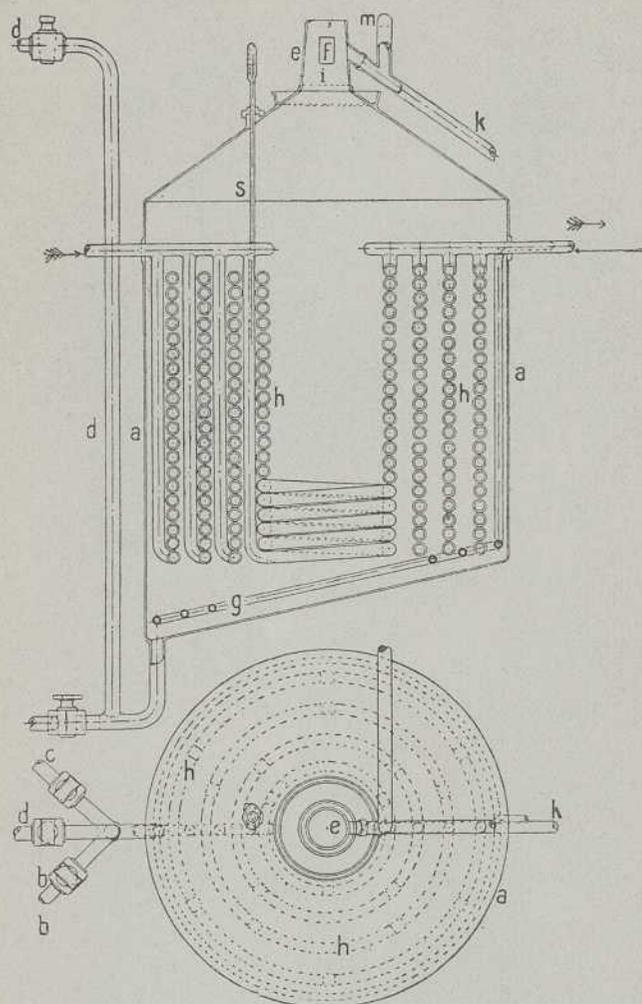


Fig. 40

nitrador puede verse en la figura 40. Con este procedimiento Nathan-Thomson se obtienen buenos rendimientos, pues alcanzan a 230 % y ha sido aplicado en todas las naciones.

**Filtración.** La nitroglicerina lavada se transporta con cubos de caucho endurecido o de ebonita a los filtros, que están formados por sim-

bles bastidores de madera cubiertos por paños de lana o fieltros, que retienen las impurezas, la espuma, el mucilago, etc. Cubriendo los filtros con una capa de sal desecada (NaCl) se puede retener también el agua emulsionada con la nitroglicerina. Estos paños se obstruyen rápidamente y se deben renovar con frecuencia. Para la filtración, especialmente en Inglaterra, se emplea el aparato representado por la figura 41. Está formado por una tina de madera *A* forrada de plomo y con el fondo inclinado. La tapa está atravesada por un cilindro de plomo *G* que lleva un fondo de tela metálica, sobre la cual está extendido un paño filtrante *N* cubierto por una capa de cloruro de sodio *O*, cubierta a su vez por otro paño filtrante mantenido tenso por un anillo de plomo *Q*; la porción libre del paño es plegada, tendida y fijada por un peso cónico de plomo *R*. En vez de sal, se emplea también esponja, para retener el agua. Algunos obtienen la separación completa del agua

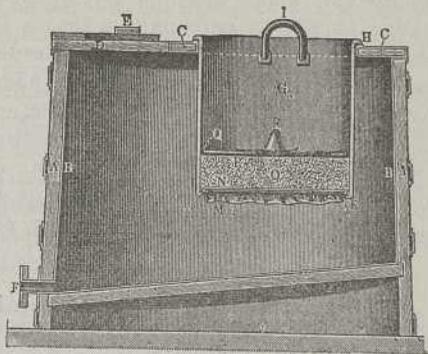


Fig. 41

de la nitroglicerina dejando a ésta en reposo durante un par de días en un sitio templado (30°) y decantando después; de este modo se permanece expuesto a los peligros derivados de la acumulación prolongada de grandes cantidades de nitroglicerina.

Los locales destinados a la elaboración de la nitroglicerina están en general separados para cada operación especial; los destinados a las operaciones de producción ocupan un lugar muy elevado en la fábrica, para que en las sucesivas operaciones la nitroglicerina fluya hacia locales siempre más bajos. Todos estos locales están contruídos de madera, para amenguar el peligro en caso de explosión. El pavimento de los locales donde se elabora la nitroglicerina aun líquida está cubierto de placas de plomo con los bordes realzados para poder recoger el material en caso de rotura de algún aparato. En los locales en que se trabaja la nitroglicerina ya amasada (para dinamitas) el pavimento es de madera, sin hendeduras.

Si se vierte inadvertidamente nitroglicerina, debe ser recogida sin demora y absorbida con esponjas.

Los canales por los cuales se hace fluir la nitroglicerina para conducirla de un local a otro, tienen la forma de canalera provista de tapa móvil, y en ella se encuentra un tubo longitudinal para la circulación del agua caliente, con objeto de evitar, durante el invierno, la congelación de la nitroglicerina, siempre causa de peligros. El inconveniente en el uso de tales canales que ponen en comunicación los diversos locales está en el hecho de que si en uno de ellos ocurre una explosión, ésta se propaga de unos a otros locales. Para evitarlo se toma la precaución de separar un trozo de canal entre cada dos locales, cuando no fluye por ellos la nitroglicerina. En muchas fábricas se prefiere transportar la nitroglicerina con cubos de caucho.

Los cristales de las ventanas están tiznados de blanco, porque si en alguno de ellos existieran regiones curvas, éstas podrían actuar como lentes y concentrar los rayos sobre la materia explosiva, determinando su explosión.

**Usos de la nitroglicerina.** Úsanse a veces mínimas porciones en medicina para producir la dilatación de los vasos sanguíneos; pero puede decirse que la casi totalidad se emplea como explosivo. En América se usó mucho en estado puro para trabajos de minería; *Mowbray* la expedía en grandes cantidades sobre trenes, desde la fábrica al lugar de consumo, haciéndola congelar antes, porque admitía que en este estado debía ser menos sensible, lo cual no se admite generalmente. También en algunos casos se ha transportado sin peligro disuelta en alcohol metílico o etílico, reprecipitándola con agua en el lugar de consumo. La casi totalidad de la nitroglicerina se usa en la fabricación de los diversos tipos de dinamitas, dinamitogomas, gelatinas explosivas, pólvoras sin humo, etc.

### Dinamitas

Con este nombre genérico se designan los explosivos obtenidos haciendo gelatinizar o absorber la nitroglicerina por otras diversas sustancias. Ya hemos indicado que *Alfredo Nobel*, el inventor de las dinamitas, observó desde 1860 a 1864 diversos casos de explosión de nitroglicerina, aun de la regenerada de las soluciones alcohólicas que empleaba para el transporte. En 1866, *Nobel*, al tratar de disminuir los peligros de la nitroglicerina diluyéndola en sustancias inertes, descubrió que era absorbida en notable cantidad por la *kieselgur* (1) (*tierra de infusorios*) hasta la proporción de 81 %, sin perder mucho en potencia y resultando al mismo tiempo más segura en la manipulación y en los transportes. Descubrió además que esta *dinamita* estallaba sólo mediante cebos de fulminato de mercurio.

Si las sustancias absorbentes de la nitroglicerina son inertes, como la sílice de infusorios (*kieselgur*), el serrín de madera, la celulosa, etc., se obtienen las *dinamitas de bases inertes* que contienen 72-75 % de nitroglicerina, 24,5 % de *kieselgur* y 0,5 % de sosa para el tipo N. 1, ó menos nitroglicerina (hasta 50 %) para los tipos N. 2 y N. 3.

Los nuevos tipos de dinamitas contienen como materias sólidas sustancias activas que también toman parte en la explosión, p. ej., nitrocelulosa, etc., y así se obtienen las *dinamitas de bases activas*, las cuales se dividen en *bases nitradas u oxidantes inorgánicas* y *bases nitradas orgánicas* (algodón colodión, etc.).

(1) La *kieselgur* se halla muy pura en la campiña de Lüneburg, cerca de Unterlüs, en Hannover, en Oberohe cerca de Ebsdorf (Prusia), en Tütelwiese (cerca de Berlín), en Bilin (Bohemia), y de calidad inferior se encuentra en Escocia, Noruega y también en Italia (Monte Amiata). Está formada casi exclusivamente por sílice de residuos de diatomáceas con vestigios de hierro y sustancias orgánicas. Es perjudicial que contenga sulfato de alumina. Las partículas de ese material están en forma de tubitos agujereados en todos sentidos y por lo tanto

I. **Fabricación de las dinamitas de bases inertes.** La kieselgur debe sufrir una preparación preliminar. Se extiende primero en cámaras de hornos especiales, donde se calcina superficialmente para eliminar la humedad y las sustancias orgánicas; luego se calcina fuertemente en hornos de reverbero o de mufla, pero evitando una temperatura excesiva que le haría perder la potencia absorbente. Se pulveriza finamente y se tamiza. La harina de infusorios obtenida no debe contener más de 1 % de humedad y se ensaca y consume el mismo día, pues de otra suerte absorbería otra vez humedad. Está constituida por sílice pura, con vestigios de hierro o de alúmina.

La nitroglicerina se pesa en cubos o cajas de caucho endurecido o de madera barnizada y se lleva con precaución al local de *amasadura*, donde se vierte en cajas de madera revestidas de plomo (*artesas*) que contienen la materia absorbente. Operarios expertos mezclan rápidamente la masa con las manos cubiertas por guantes de goma; pero generalmente los operarios prefieren hacerlo sin guantes, pues a los dos o tres días ya están habituados a la acción de la nitroglicerina.

capaces de acumular mucha nitroglicerina, lo cual explica la gran potencia absorbente de la kieselgur. Vista al microscopio se presenta en la forma representada en la figura 42. Mas hoy día las dinamitas a base de kieselgur han sido casi abandonadas y substituidas por nuevos tipos (gomas o gelatinas, descritas más adelante). La harina fósil italiana de Monte Amiata (en Gagnolo y Castel del

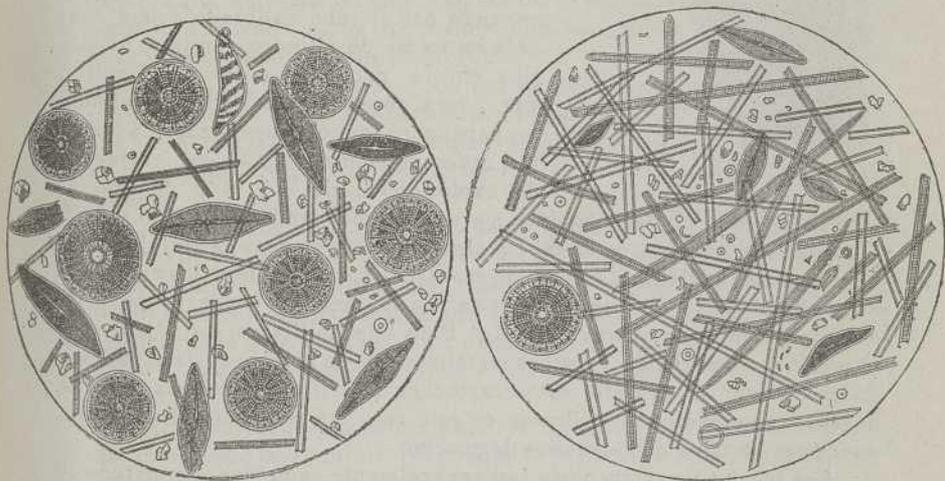


Fig. 42

Piano, cerca de S. Fiora, se llama también *terra de S. Fiora*) tiene una composición semejante a la de California, y en 1912 la producción fué de 3000 t.

La harina fósil de *Argelia* (Orán) forma uno de los más ricos yacimientos conocidos, de composición bastante constante, como viene revelado por el análisis de dos muestras (1911):

	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	NaCl	CaCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> Mg	impurezas
tipo Orán. . .	5,7	72,6	0,3	14,8	2,2	4,2
tipo Chercell .	6,1	80,4	0,2	4,4	1,6	8,1

En 1914 en *Chile* se descubrió un yacimiento de un millón de toneladas.

Es de importancia la obtención de una mezcla homogénea, de modo que no quede la más pequeña porción de harina sin embeber de nitroglicerina. Después se pasa la masa por cedazos de hilo de algodón (2 a 3 mallas por  $\text{cm}^2$ ) apoyados en mesas y dispuestos sobre cubos revestidos de plomo; la pasta se lleva al cedazo mediante palas de madera y se exprime con las manos a través de las mallas del cedazo: también aquí prefieren los operarios trabajar sin guantes. En los cubos la dinamita se encuentra en forma de granos que no deben ser demasiado secos ni demasiado grasos. La excesiva sequedad se corrige pasándola de nuevo por los cedazos o amasándola de nuevo con nitroglicerina; y si es demasiado grasa, se amasa con más

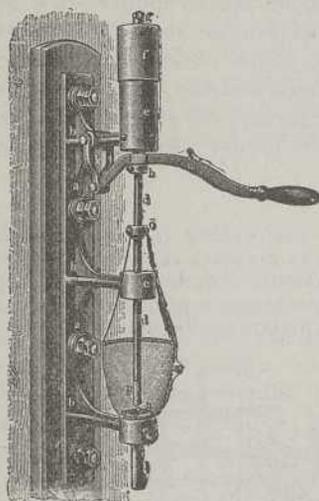


Fig. 43

harina. La dinamita así preparada se distribuye en pequeñas porciones en sacos de caucho o en cajitas de maderas forradas de zinc y se traslada al local de preparación de cartuchos, los cuales deben servir especialmente para trabajos mineros. En el nuevo local la dinamita, por medio de simples prensas, se transforma en cilindros de 19, 23 ó 26 mm de diámetro. La figura 43 representa la sencillísima prensa de *O. Guttman*. La dinamita en pasta introducida en el aparato es impelida por las espiras *g* fijadas al árbol *f* movido por la manivela *l*, pasando por el tubo calibrado *d*, del cual sale en forma de cilindro continuo al que una obrera parte en trozos de longitud fija, y otra obrera los envuelve en seguida en papel pergamino o parafinado. La longitud ordinariamente es de 10 cm (cartuchos de explosión) o de 2  $\frac{1}{2}$  a 5 cm (cartu-

chos para cebos). Estas máquinas para cartuchos también pueden ser accionadas por poleas y motores. En algunos casos se usan las salchicheras descritas más adelante. Después de envolverlos, se disponen los cartuchos en paquetes de 2,5 Kg, en cajas de cartón envueltas y atadas y con 10 de estas cajas se llenan otras de 25 Kg. Para fines militares, los cilindros se ponen directamente en estuches metálicos con un orificio en la tapa para poder adaptar la cápsula; estos cartuchos sirven también para trabajos bajo el agua, pudiendo utilizarse en este caso las salchichas de dinamita envueltas en tripa o en saquitos de caucho.

Los locales de cartuchería son generalmente pequeños, con paredes y techo ligeros y en ellos trabajan solamente dos o tres obreras, separadas entre sí por grandes tabiques de tierra (trincheras) para atenuar los eventuales efectos de una explosión.

La dinamita que contiene 70-75 % de nitroglicerina lleva el nombre comercial de *dinamita N. 1*; la que contiene 50 % de nitroglicerina lleva el de *dinamita N. 2* y la que contiene 30 % lleva el *N. 3*.

Actualmente, en vez de kieselgur se adoptan otras diversas materias absorbentes, p. ej. harina de madera (*celulosa*) mezclada con sales minerales inertes (carbonato de calcio, bicarbonato sódico, etc.).

En América y luego en Austria, se había fabricado la *fulgorita* con 60 % de nitroglicerina y 40 % entre harina de trigo y carbonato de magnesia. Müller, en Colonia, preparó una *Wetterdinamit* (dinamita de seguridad, para las minas con grisú) formada por 10 partes de dinamita común, mezclada con 7 partes de carbonato sódico cristalino. El vapor de agua que se forma en la explosión envuelve a la llama y a los gases producidos, de manera que evita la inflamación del grisú. Existen también muchas variedades de estas dinamitas, más o menos empleadas en la práctica, por ejemplo la *carbodinamita*, con 90 % de nitroglicerina y 10 % de corcho carbonizado; la *sebastina*, la *litoclastita*, la *carbonita*, etc. (v. más adelante Explosivos diversos).

**Propiedades de la dinamita de base inerte.** Forma una masa pastosa, de color amarillo rojizo, o rosado, o gris, según la calidad de la tierra de infusorios usada; y para obtener en general un color único, se agrega 0,25 % de tierra de ocre calcinada. Es inodora; tiene por peso específico 1,4, consistencia pastosa, como de arcilla húmeda para trabajos de alfarería. No debe ceder nitroglicerina al papel que envuelve los cartuchos (trasudación). Es mucho menos sensible que la nitroglicerina a la presión y a la percusión. En pequeñas porciones puede hasta encenderse y quemarse sin explosión.

En cambio, puede hacerse estallar mediante fuerte percusión o por detonación, o bien con metales candentes, o por calentamiento rápido a temperatura elevada, o por calentamiento prolongado a 70 u 80°. La dinamita se congela a temperatura inferior a + 8° y entonces se hace menos sensible; pero antes de usarla, conviene deshelarla cautamente en estufas de agua caliente, cuya temperatura no exceda de 60°; sin arriesgarse jamás a deshelarla en hornos o estufas de planchas calientes. Durante el deshielo trasuda un poco de nitroglicerina, y por lo tanto debe usarse con prudencia.

La mayor parte sirve como explosivo de minas y de armas de fuego; en cambio no se ha podido emplear en los cañones, por los peligros de congelación y deshielo, que la hacen trasudar, y además porque para usos militares se necesitan explosivos aún más seguros para el transporte, y menos sensibles a los choques y los disparos (explosión por influencia).

Sobre las *dinamitas incongelables* v. nota de la página 117.

**II. Dinamitas de bases activas.** A. *Dinamitas pulverulentas a base de nitrocompuestos inorgánicos.* En cuanto se inventó la dinamita a base de sílice, surgió la idea de substituir la substancia inactiva, que disminuye la fuerza de la nitroglicerina, por substancias activas, es decir, que contribuyan a aumentar la potencia explosiva de la dinamita, tomando parte activa en la explosión.

En América se preparan a menudo semejantes dinamitas con 40 % de nitroglicerina, 45 % de nitrato sódico, 14 % de celulosa de madera y 1 % de carbonato de magnesia; esta dinamita sirve para minas en que no se requiera gran potencia, pero sí mucha seguridad. En Europa se preparan mezclas de nitroglicerina con nitrato amónico, serrín fino de madera, nitrato sódico, carbón, etc.; p. ej.: 20 % de nitroglicerina, 36 % de nitrato

sódico, 25 % de nitrato amónico, 18,5 % de harina de centeno tostada y 0,05 % de sosa.

En 1867, *Trauzl*, en Austria, preparó una mezcla pastosa de nitroglicerina con algodón fulminante, que no se alteraba en el agua y sólo estallaba con cebo de fulminante de mercurio. Pero este producto no tuvo éxito, como tampoco lo alcanzaron otros productos semejantes y mejor preparados.

*Abel*, en Inglaterra, preparó en la misma época la *glioxilina*, dinamita formada por algodón fulminante desfibrado y nitrato potásico, embebidos de nitroglicerina. Pero tampoco este producto alcanzó gran éxito.

B. *Dinamitas-gomas y gelatinas explosivas*. Como contienen nitrocelulosa, hablaremos de ellas más adelante (v. *Pólvoras sin humo*), después de haber descrito la preparación de la nitrocelulosa.

**Estadística** de las dinamitas. Se hallará al final del capítulo de los explosivos.

En diversas ocasiones se ha tratado de emplear como explosivos ciertos nitroderivados de los hidratos de carbono, pero sin éxito práctico. Citaremos entre ellos: la **nitromanita** descubierta casi simultáneamente a principios de 1847 por *Flores Domont* y *Ménard* y por *Ascanio Sobrero*, que propuso su empleo como explosivo con el nombre de *manita fulminante* y lo obtuvo de modo semejante a la nitroglicerina. Está formada preponderantemente por *exanitromanita*  $C_6H_8(ONO_2)_6$  constituida por cristales blancos que funden a 112-113°, mientras el producto bruto que contiene tetra- y pentamanita funde a 80°; disuélvese algo en alcohol (1 : 35) y mejor en éter (1 : 24); tiene una densidad de 1,6, pero comprimida llega a 1,8.

Es un explosivo triturante, muy sensible al choque.

El **nitroalmidón** no se podía obtener bastante nitrado, pero con el método de *A. Hough*, de New-York (D. R. P. 172549 de 1903 perfeccionado más tarde) se obtiene el *octonitroalmidón*  $C_{12}H_{12}O_{10}(NO_2)_8$  con casi 16,5 % de nitrógeno, tratando el almidón con una mezcla de 3 partes de ácido nítrico al 95 % y 2 partes de ácido sulfúrico al 98 % y tanto  $SO_3$  como sea necesario para obtener una mezcla anhidra con 2 % de  $SO_3$  libre, agregando durante la nitración más oleum con 2 % de  $SO_3$  libre. Parece ser que el nitroalmidón se ensayó como explosivo de guerra en los Estados Unidos de América, antes de la guerra europea de 1914-1918.

### 3. Nitrocelulosa

(*Algodón fulminante; piroxilina; algodón colodión; algodón pólvora*)

**Constitución de la nitrocelulosa** (1). Dada la proporción  $C_n H_{2m} O_m$  de los componentes de la celulosa, expresada por la fórmula más sencilla

(1) En 1833, *Braconnot* había observado que tratando el almidón y la madera con ácido nítrico concentrado se formaba una especie de solución mucilaginoso, la cual con adición de agua se transformaba en un polvo blanco, soluble en una

$(C_6H_{10}O_5)_n$ , se ha hallado que la máxima proporción de nitración es de 3 residuos de ácido nítrico por cada molécula de  $C_6H_{10}O_5$  y por esto se llamó al algodón fulminante *trinitrocelulosa*, representándolo por la fórmula  $C_6H_7O_5(NO_2)_3$ . Y como con ácidos más diluidos se obtenía menor cantidad de residuos nítricos combinados, se supuso que se formaba también una *mononitro-* y una *binthrocelulosa* (tomo I. págs. 851 y siguientes).

Más tarde, *Eder* ha descubierto que existen nitrocelulosas de composición intermedia entre la trinitro- y la dinitrocelulosa y otras situadas entre la mono- y la dinitrocelulosa, de suerte que se debe admitir que la

mezcla de alcohol y éter, que ardía vivamente y que llamó *xiloidina*. En 1837, *Pelouze*, observó que la celulosa (lino, algodón, papel etc.) si se sumerge en ácido nítrico concentrado, no hasta disolución, sino extrayéndola a los pocos instantes y lavándola inmediatamente con agua, conserva la forma fibrosa primitiva, es muy inflamable y estalla por percusión; creyó que sería la *xiloidina*, (mientras se trataba de algodón fulminante) la cual fué por él aconsejada para fabricar fuegos artificiales. En 1846 *Schönbein* en Basilea y algunos meses más tarde, pero independientemente, *Böttger* en Frankfurt, descubrieron que la nitración de la celulosa se verificaba mucho más fácil y completamente haciendo reaccionar el algodón con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados (industrialmente tal sistema fué usado en 1846 por Hofmann y por Muspratt). Para utilizar industrialmente el *algodón fulminante* así obtenido, los dos descubridores se asociaron y mantuvieron secreto su descubrimiento. A las primeras dificultades para hacer aceptar en la práctica este nuevo explosivo, sucedió un verdadero entusiasmo por la extraordinaria potencia del algodón fulminante, que tan grandes ventajas presentaba sobre la pólvora negra. Pero en cuanto principió a generalizarse el uso en las diversas naciones, marcando un verdadero triunfo para los inventores, una numerosa serie de terribles y mortíferas explosiones *espontáneas*, en las fábricas y almacenes de *algodón fulminante*, que arrasaron establecimientos enteros, dió origen a tal terror que en todas partes se abandonó la fabricación. Por otra parte, el proceso de la nitración era ya conocido por *Knop* y *Karmarsch* y por otros que fabricaban con la misma facilidad el algodón pólvora. El mismo *Sobrero* en 1846 se servía de la mezcla nitrosulfúrica para preparar la nitroglicerina (glicerina fulminante).

En 1853 el capitán austriaco *von Lenk* descubrió el modo de hacer el fulminato seguro y exento de peligro. El Gobierno austriaco adquirió de *Schönbein* y *Böttger* el procedimiento de fabricación (dijose que por 30000 florines) y hasta 1862 se mantuvo secreto el modo de evitar la descomposición espontánea del algodón pólvora. Luego *von Lenk* comunicó el secreto al Gobierno francés y al inglés y patentó el procedimiento en América en 1864. Mientras en América se emprendía la fabricación del algodón fulminante en vasta escala, en Austria y en Inglaterra se suspendía nuevamente por otras terribles explosiones ocurridas en las mismas fábricas y que los ingleses explicaron por el hecho de que *von Lenk* no purificaba suficientemente la nitrocelulosa. *Abel* en 1865 halló la manera de hacer a la nitrocelulosa enteramente segura y conservable, utilizando ante todo el procedimiento de lavado propuesto en 1862 por el inglés *J. Tonkin* y que consistía en la simple loción completa con agua abundante y desfibradura del algodón nitrado con las mismas *máquinas holandesas* usadas en las fábricas de papel, con objeto de obtener una pulpa que se sometía, todavía húmeda, a fuerte presión. Desde este momento se extendió esa fabricación por todas las naciones, a pesar de que una fábrica inglesa había volado en 1871 (parece ser que por una acción criminal). En estos últimos años la fabricación de algodón fulminante ha adquirido nueva y mayor importancia después del descubrimiento de las pólvoras sin humo.

El procedimiento aun hoy día usado en la fabricación del algodón fulminante continúa siendo el indicado por *Abel*. Antes del descubrimiento de las pólvoras sin humo, el algodón fulminante tenía un uso limitado y no se había adoptado en las minas, porque de la manera como se preparaba tenía una excesiva potencia detonante, y en las minas se requieren generalmente explosivos progresivos.

celulosa tiene una fórmula por lo menos doble de la sencilla antes señalada, para poder explicar la existencia de aquellas variadas nitrocelulosas; pero hasta ahora no se ha logrado preparar la mononitrocelulosa de esta doble fórmula  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , o sea  $(C_6H_{10}O_5)_2$ .

Más tarde, *Vieille*, estudiando cuidadosamente las nitrocelulosas preparadas con ácidos de diversa concentración, consiguió preparar 8 tipos distintos de nitrocelulosas, lo cual significaba que la fórmula de Eder, que sólo permitía prever 6, no se podía admitir, y *Vieille* propuso para la celulosa una fórmula doble de la de Eder, a saber  $C_{24}H_{40}O_{20}$ , o sea  $(C_6H_{10}O_5)_4$ , con lo cual resultaban teóricamente posibles 12 nitrocelulosas, y 8 de éstas habían sido realmente preparadas, de la endecanitrocelulosa a la tetranitrocelulosa. Habiendo hallado *Mendelejeff* también nitrocelulosas intermedias entre aquellas 12, o bien iguales, pero solubles en alcohol-éter, a diferencia de las estudiadas por *Vieille*, propuso duplicar la fórmula de *Vieille*, y así la celulosa resultó ser  $C_{48}H_{80}O_{40}$ , o sea  $(C_6H_{10}O_5)_8$ ; esta opinión estaba revalidada por el hecho de que se obtenían productos poco nitrados, menos explosivos y solubles. Pero hoy se cree que estas diferencias son debidas a mezclas mecánicas de las diversas nitrocelulosas mejor que a verdaderas combinaciones químicas especiales, y se cree también que la nitración es gradual y va de las formas más simples a las más complejas.

Habíase creído que las nitrocelulosas con más de 12,83 % de nitrógeno debían ser insolubles en una mezcla de alcohol y éter, pero Abel demostró que existían nitrocelulosas con 13,2 % de N todavía solubles en aquella mezcla, mientras que otras con sólo 12,8 % eran insolubles en ella; y esto dependía del modo de preparación, es decir, de la duración de la acción de la mezcla ácida, de las proporciones de los ácidos, de su concentración, de la temperatura a la cual reaccionaban, y hasta de la naturaleza del algodón, de su pureza y desecación. Sólo ateniéndose exactamente a determinadas prescripciones se podía obtener un tanto por ciento de nitrógeno constante y una solubilidad o insolubilidad completas en la mezcla de alcohol y éter.

Creíase también que el algodón fulminante era un *nitrocompuesto* en el verdadero sentido de la palabra, es decir, con los grupos  $NO_2$  directamente unidos al carbono; pero *Béchamp* primero y otros después, demostraron que se trataba de un verdadero éter nítrico que se puede saponificar, regenerando la celulosa mediante álcalis o sales amónicas o sulfuros alcalinos o  $FeCl_2$ . También se ha demostrado que con el máximo de nitrógeno se obtiene una oxinitrocelulosa [la oxixelulosa es  $(C_6H_{10}O_5)_3 + (C_6H_{10}O_5)_n$ ], y por lo tanto la nitrocelulosa sería  $C_6H_7(NO_2)_3O_5 + C_6H_7(NO_2)_3O_6$  y ésta con  $FeCl_2$  regenera la oxixelulosa (mientras en casos análogos, por ejemplo para la nitromanita, se regenera la manita y no una oximanita).

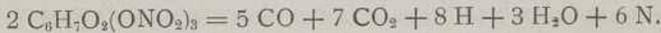
**Propiedades del algodón fulminante.** El aspecto microscópico de la nitrocelulosa es igual al del algodón común, pero con la luz polarizada aparece iridiscente. Impregnada de una solución de yodo en IK y bañada en  $H_2SO_4$ , la nitrocelulosa se tiñe de amarillo, mientras que la celulosa se volvería azul. Tiene un aspecto algo menos blanco que el algodón,

al tacto es algo menos suave, cruje al comprimirla entre los dedos, por el frotamiento se electriza fuertemente y entonces fosforece en la obscuridad. Es soluble en éter acético, en nitrobenzina, en benzol, en acetona, etc., y es insoluble en agua, en alcohol, en éter, en ácido acético, en nitroglicerina; pero una mezcla de nitroglicerina y nitrocelulosa es soluble en acetona formando una gelatina (*cordita*).

Resiste a la acción de los ácidos diluïdos, pero con ácido sulfúrico concentrado se descompone lentamente, y hace lo mismo con los álcalis, en caliente; se disuelve completamente en sulfuro sódico, en caliente. La descomposición también se produce con hierro y ácido acético, o bien con sulfuro amónico o con cloruro ferroso (*Béchamp*).

El algodón fulminante en copos tiene un peso específico de 0,1; en polvo tiene un peso específico de 0,3 y estalla por el choque o la percusión sólo en el punto que ha recibido el golpe sin que la explosión se propague al resto de la masa. Con una llama arde tan rápidamente, que si se pone sobre pólvora negra, ésta no se enciende.

Cuando está hilado, arde más lentamente y puede servir como mecha rápida. Húmedo o comprimido, tiene un peso específico que puede variar entre 1 y 1,3 (el peso específico absoluto es 1,5) y entonces arde lentamente y no estalla ni por percusión ni por detonadores comunes, pudiendo sólo hacerle estallar la detonación de un poco de algodón fulminante seco, hecho estallar a su vez con una cápsula de fulminato de mercurio. La descomposición se verifica con arreglo a esta ecuación:



El algodón fulminante menos comprimido forma mucho más CO y H en comparación del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y por lo tanto da menor efecto, porque se desprende menos calor. Por la explosión no da cenizas ni humo y 1 Kg de algodón fulminante produce 741 litros de gas (midiendo el H<sub>2</sub>O líquida; o 982 litros de gas midiendo el H<sub>2</sub>O como vapor) que son a su vez inflamables y venenosos por la presencia de CO. La temperatura de combustión se ha evaluado en 6000° (es decir, 1071 calorías desarrolladas por 1 Kg de algodón fulminante); prácticamente excede de 4000° y puede producir una presión de 15000 atmósferas.

Si el algodón fulminante no fué preparado con cuidado, con el tiempo se altera y hasta puede estallar espontáneamente, especialmente expuesto a la luz; a esto deben probablemente atribuirse las grandes explosiones que se lamentaron antes (1848-1862). El algodón fulminante seco y granulado se hace también inofensivo sumergiéndolo momentáneamente en éter acético, porque se reviste de una capa gelatinosa que luego se deseca y lo preserva, si está húmedo, de ulterior evaporación.

El algodón fulminante se expide húmedo en grandes cantidades en cajas de madera colocadas en otras de zinc herméticamente cerradas para retener la humedad. Consérvase en almacenes construídos al menos a 150 m (mejor 500 m) de toda vivienda y no rodeados de obstáculos rígidos, porque éstos no prestan servicio alguno y en caso de explosión agravan los efectos a causa de las proyecciones y por esto es preferible emplear como defensas simples terraplenes.

**Fabricación del algodón fulminante.** Empléanse residuos de algodón ya limpio y purgado de impurezas. Este algodón destinado a las fábricas de nitrocelulosa debe llenar determinados requisitos (1).

En algunos casos, por conveniencias económicas, se emplea en vez de algodón papel de filtro, papel sin cola, papel vitela, celulosa para papel, pero estas substancias son más incómodas que el algodón porque se desfilen fácilmente en una masa casi pulverulenta, que da lugar a pérdidas y requiere distintas condiciones de nitración.

El algodón puro, que llega a la fábrica, se coloca en carritos que lo conducen a un desecador de aire calentado con tubos de aletas por los que circula vapor, hasta que contenga menos de 0,5 % de humedad y se hace enfriar luego durante 12-15 horas en cajas herméticamente cerradas. Cuando no es purísimo, el algodón debe desengrasarse haciéndolo hervir durante 2 a 3 minutos en una solución al 2 % de sosa cáustica; se lava con agua, y si conviene se trata con ácido nítrico diluídísimo, en caliente. Algunos también lo blanquean con una solución débil de hipoclorito, enjuagándolo luego a fondo con agua y desecándolo después a 110-115° con aire caliente en los desecadores citados. Cuando está casi seco se carda, se deseca completamente, y aun caliente se pasa a cajas que se cierran herméticamente para que no reabsorba humedad.

La verdadera nitración se efectúa luego con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico concentrados, de la manera siguiente: El ácido sulfúrico debe ser muy puro y de peso específico 1,840 (95,6 %) y el ácido nítrico puro debe tener un peso específico de 1,500 (95 %). Se mezcla 1 parte de ácido nítrico con 3 de ácido sulfúrico, obteniéndose la mezcla íntima

---

(1) El algodón *hidrófilo* para nitrocelulosa debe ser blanco puro, no debe contener polvillo ni filamentos de yute, cáñamo, lino, detritos leñosos o cápsulas de algodón: en conjunto, estas impurezas separadas de 200 gr de algodón, no deben exceder a 0,5 gr. Las fibras no deben ser demasiado cortas, pues de otro modo durante la nitración forman una pasta. No debe tener olor alguno, debe ser completamente hidrófilo, es decir, un copo echado al agua debe inmergirse y hundirse en 2 minutos. No debe contener más de 0,9 % de substancias solubles en éter (grasas, etc.); en muchas fábricas no se tolera más de 0,5 %. En Inglaterra se tolera 1,1 % de grasa separada a las 4 horas de extracción con éter en el aparato de *Soxhlet*. La humedad, determinada calentando una porción del algodón en estufa a 100° hasta peso constante, no debe exceder de 6 %; el excedente se descuenta del precio del algodón, restando además el mayor gasto de desecación.

Bañando el algodón con algunas gotas de agua, ésta debe conservar reacción neutra.

Las cenizas, obtenidas calcinando algunos gramos de algodón en cápsula de platino, hasta quedar blancas y con peso constante, no deben exceder de 0,3 %.

En casi todas las fábricas se emplean por economía los desperdicios de algodón, especialmente de las peínaduras, de peor calidad que los de las filaturas; el mejor algodón es el llamado *linters*, especialmente usado en Francia y en Inglaterra. Por consuetud se tolera actualmente el empleo de desperdicios del algodón blanqueados al cloro (hipocloritos), pero ese blanqueo sirve más bien para enmascarar impurezas vegetales diversas que serían más visibles sobre algodón bien purgado, pero no blanqueado. Obsérvese además que con el blanqueo al cloro se forma oxixelulosa, la cual da nitroderivados más inestables; así también el algodón que contiene hidrocélulosa (derivada p. ej. de algodón mercerizado) se nitra con distinta velocidad que el algodón puro, y las impurezas vegetales del algodón dan nitroderivados inestables.

e instantánea, sin necesidad de agitadores, si se vierte el ácido sulfúrico en el ácido nítrico (y no viceversa). Así se obtiene una mezcla que contiene unos 72 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 23,5 %  $\text{HNO}_3$  + 4,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Si la mezcla ácida contiene mucho ácido nitroso se puede formar *nitrito de celulosa* que contiene sólo 2,5 % de nitrógeno, es insoluble en acetona y es menos estable que la nitrocelulosa ordinaria (P. Nicolardot y G. Chertier 1910). Mediante montalíquidos se envía esta mezcla a los aparatos de nitración, los cuales están formados por recipientes de fundición A (fig. 44) sumergidos en una cuba mayor G por la cual corre el agua fría que penetra por H y sale por J. El algodón se introduce por pequeñas porciones (300-800 gr) en el baño ácido y se agita con una horca de hierro. En Inglaterra se pone 1 Kg de algodón por 160 Kg de mezcla ácida, mientras que en Alemania se pone 1 Kg de algodón cada vez por 40 Kg de ácidos, y al cabo de poco tiempo se extrae con horcas de hierro el algodón nitrado; déjase escurrir sobre una reja de fundición B y C dispuesta a un lado, sobre el mismo recipiente; antes de separarlo, se exprime con un disco de fundición F unido a una palanca DE.

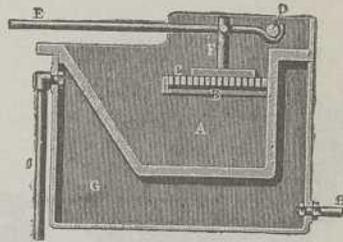


Fig. 44

La mezcla ácida líquida se renueva completamente cuando ha sido tratada una cantidad de algodón correspondiente a 30-50 % de su peso; pero cada vez que se saca el algodón del baño se agrega una cantidad de mezcla ácida nueva, 10 veces superior al peso del algodón extraído, porque esa es la porción de mezcla que se substraerá por absorción y por combinación. Claro está que la mezcla ácida, con el sistema alemán (es decir, con menos ácido) debe renovarse más a menudo. Sobre todas las cubas en que se practica la nitración existe una campana con fuertes aspiradores para alejar los vapores nitrosos que siempre se desprenden. La elevación excesiva de la temperatura conduce a un algodón pólvora menos rico en nitrógeno y no completamente insoluble en alcohol y éter, como la práctica requiere.

En algunas fábricas se realiza la nitración en numerosos y pequeños recipientes de fundición, semiesféricos, profundos y estrechos, montados sobre vagonetas. Uno tras otro se cargan con una determinada cantidad de mezcla ácida (30-50 Kg) y con cierta cantidad de algodón seco (2-4 Kg), se agita bien, y uno tras otro se conducen a una cámara oblonga, forrada de plomo, con tantas portezuelas como vagonetas. Un fuerte aspirador de grés envía a una chimenea de madera los vapores nitrosos que se desprenden. Se trabaja con una batería de cubetas de manera que cuando la última está cargada, en la cámara, la primera haya terminado ya de reaccionar (30-40 minutos), y como se trata de cubetas metálicas relativamente pequeñas, en locales con fuerte corriente de aire, el calor que se desprende en la reacción se disipa fácilmente. Una tras otra se quitan las cubetas de la cámara y se conducen a la centrífuga inmediata en la cual se vierte su contenido, operación facilitada por estar montadas las cubetas con dos pernos sobre la vagoneta, y poder por lo tanto volcarse. Las centrífugas son análogas a las usadas en las azucareras; tienen el cesto gira-

torio de acero o acero plumbado. Se han ensayado también las de aluminio, pero sin gran éxito. En pocos minutos de centrifugación, a la velocidad de 1000 revoluciones por minuto, se separa la mayor parte del ácido del algodón fulminante; éste se conduce en seguida a las cubas de loción y el ácido recuperado se regenera de la manera descrita en la página 123 (1). Si durante la centrifugación caen sobre el algodón algunas gotas de agua o de aceite lubricante de las transmisiones, la masa de algodón se descompone a veces instantáneamente, encendiéndose y formando una densa nube de vapores pardos, lo cual no constituye un grave peligro, porque generalmente no se produce explosión.

Actualmente, en casi todas las fábricas de algodón fulminante se verifica la nitración directamente en las centrifugas, y a tal fin se utilizan las cen-

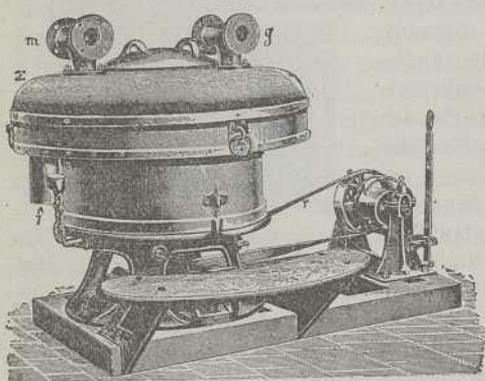


Fig. 45

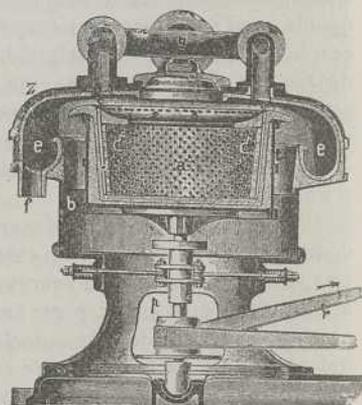


Fig. 46

trífugas de acero desnudo o fuertemente plumbado y aun las de grés, aunque más pesadas y más frágiles, como están representadas en las figuras 45 y 46. Estas últimas están formadas por un cesto de grés, de dobles paredes, de las cuales la interior *da* está agujereada, y la exterior no lo está, pero hallándose algo separada de la primera deja un anillo vacío *c* con salida superior por varios orificios *s* en el borde del cesto. El conjunto está reforzado por aros de acero *t* para evitar peligros de proyecciones en caso de rotura. El algodón seco (7 a 8 y más Kg) está dispuesto periféricamente en el interior del cesto taladrado y por el tubo *m* llega la mezcla ácida mientras el cesto rodeado por la camisa *b* y por la tapa *z*, todo de grés, está puesto en movimiento por el árbol *p* accionado por la correa *r*. Por la fuerza centrífuga, el ácido atraviesa homogéneamente al algodón, asciende por el anillo periférico *c*, sale por los orificios *s* y se descarga en

(1) No se debe olvidar que cuando los ácidos recuperados se reutilizan varias veces, previa adición de la cantidad necesaria de oleum y de ácido nítrico concentrado para devolverles la composición requerida, se enriquecen en sustancias sacarinas nitradas, algunas de las cuales, como demostró *W. Will*, son muy inestables. En la fábrica inglesa de Waltham Abbey se ha hallado que el ácido nítrico obtenido desnitrando los ácidos recuperados no se debe emplear en la fabricación de la nitroglicerina, porque ésta entonces resulta inestable.

el canal periférico *e*, y luego, por el tubo *f*, pasa a un montalíquidos que lo vuelve a poner en circulación. La operación es de duración breve y los vapores rojos escapan por el tubo *g*. Durante la nitración la velocidad del tambor es relativamente pequeña, pero una vez terminada la operación la velocidad aumenta y así se puede desde luego separar el algodón nitrado para ser lavado.

Però de preferencia se emplean las centrifugas de acero propuestas por *Selwig y Lange* de Brunswick con circulación de ácido, con cesto giratorio taladrado *d* (fig. 47), tapa de aluminio con charnela montada sobre la camisa fija que envuelve el cesto y provista de un grueso tubo *o* comunicante con el tubo de un aspirador *n*. Pónese el cesto en movimiento lento y se conduce a su interior la mezcla nítrico-sulfúrica (p. ej., 70 %

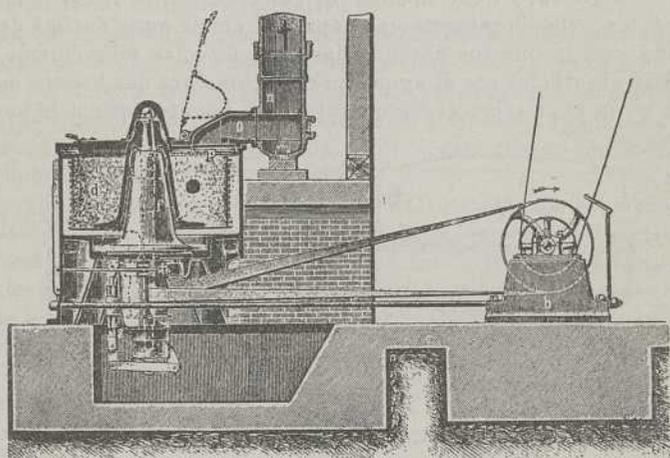


Fig. 47

$\text{H}_2\text{SO}_4$  + 23 % ácido nítrico + 7 % de agua) hasta el borde superior; luego se introduce el algodón en paquetes (1 Kg de algodón por cada 40-50 Kg de mezcla ácida) se empapa y se comprime con pequeñas horcas de aluminio y se da una velocidad de 20 a 30 vueltas por minuto. Con semejante movimiento, el ácido está obligado a circular atravesando continuamente el algodón, y así en media hora queda terminada la nitración de 6 a 8 Kg de algodón; se descargan entonces los ácidos y se aumenta la velocidad de la centrifuga para expulsar la máxima cantidad de líquido; después se quita el algodón y se lava como de ordinario. Hoy se usan centrifugas de 1-1,10 m de diámetro y se nitran hasta 14-18 Kg de algodón cada vez.

Ocurre a veces, especialmente en verano, la descomposición de la nitrocelulosa en la misma centrifuga, produciendo enormes columnas de vapores pardo-rojizos, y generalmente se trata de deflagraciones, muy rara vez de explosiones. Esas descomposiciones ocurren más fácilmente hacia el fin de la centrifugación, especialmente si se centrifuga demasiado rato o con demasiada velocidad; la causa es debida a menudo a alguna salpicadura de agua o de lubricante que cae dentro de la centrifuga, a veces

a impurezas contenidas en el algodón, y otras veces a algún obrero mal intencionado que escupe sencillamente en la centrifuga.

Desde agosto de 1905, en la gran fábrica inglesa de Waltham Abbey (en la cual se producen 2000 t de algodón pólvora al año), se prepara el algodón fulminante por el método de desalojamiento de los hermanos J. M. y W. Thomson perfeccionado por Nathan, que vamos a describir (D. R. P. 172499 de 1904).

A las cubas de grés, provistas de tapa de aluminio (fig. 48), enlazadas cuatro a cuatro mediante tubos de plomo y comunicantes con un aspirador G, se envían 600 litros de mezcla sulfonítrica y se inmergen por pequeñas porciones unos 10-12 Kg de algodón por cuba, que luego se comprimen mediante discos de grés agujereados, de manera que el ácido cubra exactamente el algodón, y llene apenas los orificios de los discos, y entonces se hace llegar cuidadosamente una capa de 1 cm de agua encima del disco perforado, con lo que los dos líquidos no se mezclan y los humos son en gran parte absorbidos por el agua. La nitración dura dos horas y media, y al fin se envía agua sobre el disco agujereado mientras por debajo se des-

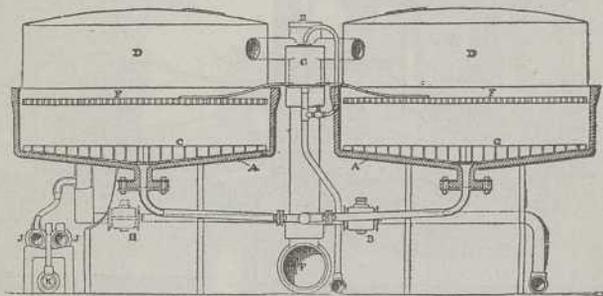


Fig. 48

carga progresivamente la correspondiente cantidad de ácido, desalojado por el peso de la columna de agua. El desalojamiento completo dura 3 horas. Los ácidos recuperados que se recogen por 90 %, con concentración constante (abandonándose al fin la última porción más diluida) se refuerzan de nuevo con oleum y ácido nítrico concentrado; después de esto se centrifuga, se lava, se estabiliza, se pulpa, etc.

Debiendo tener el algodón fulminante una proporción de nitrógeno determinada y distinta de la del algodón colodión que sirve para gelatinizar la nitroglicerina, se sigue atentamente el proceso de nitración con análisis rápidos y numerosos, hasta que se han encontrado las condiciones para tener un algodón de tipo constante y entonces basta la comprobación final. Se ha propuesto seguir el grado de nitración de la celulosa, teniendo en cuenta su acción sobre la luz polarizada a medida que la nitración avanza. En estos últimos años se ha demostrado que se llega a tipos de algodón más constantes en la proporción de nitrógeno y mucho más fácilmente estabilizados renovando la mezcla ácida para cada nitración; estos últimos procedimientos descritos son los que deben preferirse.

Se ha discutido por largo tiempo si es más conveniente la nitración en las centrifugas o en las cubetas Nathan-Thomson, y los pareceres siguen

siendo discordantes. Así muchos afirmaban que para el algodón colodión eran mejores las centrifugas y para el fulmialgodón las cubetas, pero hubo también fábricas que substituyeron una instalación por otra por motivos opuestos. Hoy parece estar demostrado que también en las cubetas, estudiando oportuna y rigurosamente las condiciones de reacción, de temperatura, de duración, de concentración y composición de los ácidos, se puede indiferentemente preparar fulmialgodón o algodón colodión. La instalación de una fábrica con centrifugas es más costosa, requiere mayor gasto de manutención e impurifica el aire con humos ácidos.

El nitroalgodón obtenido con el método Thomson es más estable, porque al desalojar el ácido con el agua se produce un ligero caldeo que permite la descomposición de los productos secundarios inestables y la eliminación de las celulosas sulfonítricas.

Para que el método Thomson resulte económico es indispensable usar cubetas de grés de buena calidad para evitar roturas, pero hoy día se obtienen fácilmente; con el sistema de las centrifugas se recupera ácido concentrado, pero se pierde una parte de él, y en cambio con las cubetas se recupera todo el ácido, pero aprox. el 25 % está diluido con 20-25 % de agua y debe ser desnitrado.

El grado de nitración y la estabilidad del nitroalgodón se pueden también establecer por la viscosidad de sus soluciones, puesto que las *nitrooxicelulosas* dan soluciones más fluidas que las de la nitrocelulosa, y por consiguiente preparando dos soluciones igualmente concentradas de dos clases de nitroalgodón, se puede reconocer cuál es la que contiene mayor cantidad de nitrooxicelulosa mediante la determinación de la viscosidad. La nitrooxicelulosa es poco estable y proviene de algodón fuertemente blanqueado con cloro antes de la nitración (*C. Picst, 1913*).

El rendimiento teórico del algodón fulminante seco debería ser de 185 Kg por 100 Kg de algodón seco, pero prácticamente oscila entre 170 y 175 Kg.

**Lavado.** La nitrocelulosa pasa en seguida de las centrifugas a las cubas de lavado de forma oblonga (fig. 49) con un tabique longitudinal en medio (semejantes a las máquinas holandesas de las fábricas de papel), en las cuales una rueda de paletas agita la masa durante dos o tres horas con continua renovación del agua, hasta que la reacción ácida ha desaparecido, ensayando sobre el papel de tornasol. El algodón pólvora así lavado y nuevamente centrifugado, o puesto a escurrir en cestos de madera, aunque no dé reacción ácida, contiene todavía ácido en los pequeños canales de sus fibras, como demostró en 1862 *J. Tonkin*, y *Abel* en 1865 (en Inglaterra), o más bien, contiene éteres sulfúricos inestables.

Para separar también esos vestigios de ácido, la nitrocelulosa se *estabiliza* por el sistema *Robertson* haciéndola hervir 2 veces durante 12 horas consecutivas con agua común en cubas de madera o tinas de doble fondo a las cuales llega el vapor (una tina puede contener hasta más de 1000 Kg de algodón), y aun se verifica una tercera, una cuarta, una quinta y una sexta ebullición de 4 horas cada una con agua sola (en otro tiempo se hervía también una o dos veces con carbonato de calcio), y por último se verifican otras dos o tres ebulliciones, cada vez con nueva agua común,

de a dos horas. Este sistema de lavado, que dura conjuntamente 36-48 horas, debe preferirse al de hervores breves al principio y largos después, y aun más al que intercala hervores con sosa, con los cuales se hidroliza la nitrocelulosa y se transforma una porción en algodón colodión, pobre en nitrógeno y soluble en alcohol y en éter. En Francia se hacían cocciones de 60-80 y hasta de 100 horas.

Se puede ahorrar algún hervor si se somete la celulosa a vaporación (es decir, a tratamiento con vapor) en tinas cerradas.

A. *Baschieri* en 1911 simplificó el sistema *Robertson* haciendo hervir por dos horas la nitrocelulosa (ligeramente lavada y centrifugada) en un baño al 0,5 ‰ de ácido sulfúrico; siguen dos lociones en agua fría, luego dos horas de ebullición con solución al 1 ‰ de carbonato sódico, finalmente



Fig. 49

otras dos lociones con agua fría, y así el nitroalgodón queda pronto para la pulpación, con la mínima pérdida de nitrógeno y la máxima estabilidad a 70° y 35 minutos ó a 135° con el ensayo *Abel*. El baño ácido sirve especialmente para eliminar las celulosas sulfonítricas poco estables y solubles.

**Pulpación.** A pesar de todos los lavados y de todos los hervores, queda retenido siempre por el algodón fulminante un vestigio de ácido, y para purgarlo perfectamente de él se somete a un desfibrado radical (*pulpación*), como propusieron *Tonkin* y *Abel* en 1865. Esta operación se practica en cubas *holandesas* semejantes a las del lavado anterior e idénticas a las usadas en la fabricación de la celulosa para papel (v. el correspondiente capítulo), con las cuales las fibras de nitroalgodón son obligadas a pasar entre las láminas cortantes fijadas en el fondo y las láminas montadas sobre el tambor giratorio, que se pueden aproximar a las primeras hasta casi tocarlas, bajando cuidadosamente el tambor.

La *pulpación* dura de 6 a 12 horas, según la finura que se quiere obtener, pero si es incompleta, se presentan más tarde inconvenientes para la subsiguiente compresión, porque no se puede conseguir la densidad requerida, y si la *pulpación* se adelanta demasiado, se presentan también otros inconvenientes para la compresión. *Guttmann* propuso realizar la

pulpación en las holandesas con agua caliente y obtuvo diversas ventajas, además de la economía de tiempo. En las grandes holandesas se pueden lavar hasta 600-800 Kg de algodón pólvora cada vez. Algunos añaden al algodón fulminante un poco de carbonato de calcio, para que se conserve mejor y para neutralizar la existencia posible de algunos restos de ácidos; esta adición de carbonato en polvo se hace en las mismas holandesas algo antes de terminar la pulpación, pero no es de recomendar porque lentamente contribuye a una débil descomposición de la nitrocelulosa.

**Estabilización.** El algodón fulminante así preparado no resiste todavía a la rigurosa prueba de verificación (ensayos de estabilidad), y se debe proceder a su *estabilización*, es decir, a hacerlo hervir de nuevo con agua en grandes cubas de madera con chorros de vapor y de aire para mantener removida la masa, durante 8-12 horas; de tal modo, mezclando el nitroalgodón proveniente de diversas nitraciones, se obtiene una masa perfectamente homogénea, incluso en la riqueza en nitrógeno, lo que difícilmente se conseguiría de otro modo. Para separarlo del agua, se envía la masa a centrifugas especiales, con tambor de tela metálica fina, revestida a veces de tela; otros separan el agua, como en las fábricas de papel, enviando la masa a cámaras con pavimento de ladrillos agujereados, cubierto de tela; la pulpa se escurre lentamente y por último se pueden centrifugar. Las aguas separadas de la pulpa se dejan posar en cubas especiales para hacer sedimentar las fibras más finas que hubieren arrastrado. La pulpa, una vez centrifugada, contiene aproximadamente 25-30 % de agua y en este estado puede conservarse sin peligro, poniéndola en cajas de zinc, en las cuales se puede también expedir, después de comprimirla ligeramente y soldar la tapa; en cajas de madera húmeda o revestidas de papel, el algodón se cubre fácilmente de moho. El algodón fulminante bien preparado no debe contener más de 3,5 a 4 % de algodón colodión (soluble en una mezcla de alcohol y éter), pero en Inglaterra se tolera hasta 7 y 8 %. La prolongación excesiva de la ebullición aumenta el tanto por ciento de la parte soluble y rebaja algo el título en nitrógeno; la excesiva acción de los ácidos produce un poco de hidronitrocelulosa.

**Compresión del algodón fulminante.** Para fines militares, es decir, para petardos o para discos de algodón fulminante destinados a la carga de torpedos, el algodón fulminante, húmedo todavía, se comprime fuertemente para volverlo más seguro y más potente, con el aumento de la densidad de carga, ya que con presiones de 500 a 1000 atmósferas se alcanza un peso específico de 1,2. En la figura 50 se ve la sección de la prensa hidráulica *Taylor y Challen*, usada a tal fin y montada en local aislado y regulable a distancia, para prevenir graves daños en caso de explosión, la cual podría especialmente ocurrir durante la compresión, si junto con el algodón pólvora se encontrase algún cuerpo extraño duro.

Para obtener la máxima densidad, la pulpa se baña primero en agua caliente, y se comprime ligeramente por medio de la palanca *h* en un molde *d*, aspirando fuertemente el agua bajo el fondo perforado *c* (cubierto también por red de acero), mediante una bomba unida al tubo *b*. Levantando las compuertas *l*, se hace pasar el molde a través de una aber-

tura practicada en el grueso muro *M* (que sirve de protección para el personal) y se coloca sobre la plataforma *n* de la prensa hidráulica, plataforma mantenida horizontal por las 4 columnas *S'*, y elevada por el movimiento del émbolo *t* de la prensa, de manera que el molde con el algodón es empujado contra el dado *r* fijado en la cubierta *q*. Esta cubierta no puede elevarse por mantenerla sujeta las cuatro columnas y así el dado penetrando en el molde, comprime el algodón hasta 800 a 1000 Kg por cm<sup>2</sup>. El grado de humedad que resta después de la compresión, oscila alrededor de 12-14 %, y se prepara en cada compresión un bloque de 1 Kg de algodón fulminante de forma diversa, adaptable a la forma del proyectil. El

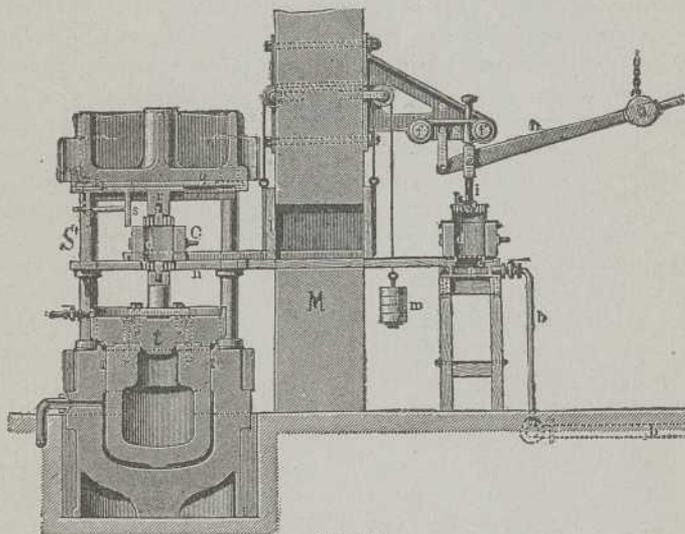


Fig. 50

algodón pólvora así comprimido es tan duro y compacto que se puede trabajar sin peligro alguno, así al cepillo, como a la sierra y a la barrena, aunque tomando la precaución de enviar un chorro de agua fino y continuo al punto en que se está produciendo el corte. Para conservar el algodón fulminante comprimido, sin que pierda humedad y sin que se enmohezca, se sumerge en parafina fundida, de manera que ésta forme una especie de barniz; mejor aún resulta la inmersión por un solo instante del algodón fulminante comprimido en éter acético (o aun en acetona), el cual disuelve un poco de nitrocelulosa en la superficie y forma una suerte de barniz impermeable.

Desde 1898 en algunas grandes fábricas se prepararon cargas de una sola pieza, ya para granadas, ya para torpedos, etc., usando la potente prensa propuesta por *Hollings* (pat. ingl. 23449 de 1899).

**Usos del algodón fulminante.** En la carga de los torpedos hasta 1890, el algodón fulminante comprimido y húmedo había desterrado a los demás explosivos y se había adoptado también para la carga de granadas explosivas, vertiendo luego encima parafina fundida con objeto de formar un solo cuerpo entre la granada y el explosivo; la explosión se provocaba con un

detonador de algodón fulminante seco. También se preparaban cartuchos para trabajos de mina, dejando en ellos un hueco para la cápsula del detonante y la mecha.

Desde 1890, el algodón fulminante, como explosivo rompedor, para usos militares, ha sido poco a poco y ventajosamente substituído por ácido pícrico y trinitrotolueno fundidos y colados directamente en los proyectiles, en las granadas, en las minas, etc. Durante la guerra europea se consumieron todos los antiguos residuos de fulmialgodón como explosivo rompedor, y en el porvenir para tal objeto se usarán exclusivamente aquellos nitroderivados aromáticos y mezclas varias de los mismos.

Bajo el nombre de *tonita*, *potentita*, etc., se entregan al comercio mezclas de algodón pólvora granulado y nitratos. El mismo *Abel* obtuvo bellísimos efectos pirotécnicos impregnando el algodón fulminante con diversas sales minerales que tiñen de varios colores a la llama. Se emplea a veces para filtrar ácidos concentrados y soluciones de permanganato potásico, por ser bastante resistente a estos reactivos en frío. Se adopta a veces hasta como aislante eléctrico y para vendaje de llagas y heridas purulentas, impregnándolo antes de permanganato potásico.

**Algodón colodión para gelatinas explosivas, dinamitas y pólvoras sin humo.** En los últimos 50 años, otra nitrocelulosa menos nitrogenada adquirió extraordinaria importancia en la fabricación de explosivos sin humo: nos referimos al *algodón colodión*, y por otra parte el mismo algodón pólvora en estos últimos tiempos ha sido descartado especialmente para los usos de guerra y marina, y substituído por el *trinitrotolueno* cristalizado y comprimido, o bien fundido, y por el ác. pícrico. El algodón colodión se había considerado formado de dinitrocelulosa soluble en una mezcla de alcohol y éter, pero hoy está demostrado que se trata de una mezcla de varios nitrocompuestos solubles que se forman en condiciones distintas de las del algodón fulminante. El algodón colodión debe estar preparado con una proporción constante de nitrógeno, debe ser fácilmente soluble en una mezcla de alcohol y éter (2 partes de éter + 1 parte de alcohol), formando una solución densa y viscosa, pero se puede aumentar esta solubilidad calentando largo tiempo bajo presión con agua acidulada con ácido sulfúrico, lo que permite obtener de este algodón colodión hasta *seda artificial* mejor que la *Chardounet* (*Th. Chandelon*, D. R. P. 255067 de 1911-1912). El algodón colodión es soluble también en la *dichlorhidrina* (tomo I, pág. 386). Si cumple estos requisitos, posee también una buena potencia gelatinizante para la nitroglicerina y se disuelve completamente en ella; pero además se tiene en cuenta el tiempo empleado en conseguir aquella gelatinización.

Para las placas fotográficas se habían usado mucho las soluciones etéreo-alcohólicas de nitrocelulosa soluble (colodión); para este uso no es de gran valor la viscosidad y sí sólo el contenido de nitrocelulosa, que debe dar después una película elástica y de notable resistencia.

En este caso se efectúa la nitración de la nitrocelulosa a una temperatura de 40-50° por lo menos, y así el colodión resulta menos viscoso. La nitrocelulosa no se pulpa cuando está destinada a la preparación de colodión.

La nitración se verifica inmergiendo el algodón en una mezcla ácida formada por una parte de ácido sulfúrico al 95,5 % (peso específico 1,840) y una parte de ácido nítrico al 75 % (peso específico 1,442), cuya composición sería 48 %  $H_2SO_4$  + 37,5 %  $HNO_3$  + 14,5 %  $H_2O$ ; la operación dura de 60 a 90 minutos a una temperatura de unos 40°.

Cuanto más concentrado esté el ácido y más prolongada sea su acción, más elevada será la proporción de nitrógeno resultante sin que disminuya la viscosidad; y cuanto más elevada es la temperatura, menores resultan la proporción de nitrógeno y la viscosidad en el algodón colodión.

Más comúnmente se nitra en frío, con las mismas manipulaciones descritas para la fabricación del algodón fulminante y variando sólo la composición de la mezcla ácida: con un contenido de 22-25 % de ácido nítrico se llega a algodón fulminante si la mezcla ácida contiene menos de 10 % de agua y a algodón colodión si contiene más de 10 % de agua, y hasta 15-18 % según el título de nitrógeno y la solubilidad en alcohol-éter que se desea alcanzar.

A. W. Sapojenikow ha comunicado al Congreso internacional de Química aplicada de Londres en 1910 una serie de interesantísimos estudios (1906-1909) sobre las condiciones prácticas para establecer *a priori* el tipo de nitrocelulosa (% de nitrógeno y solubilidad) que se puede obtener variando la composición de las mezclas ácidas nitrantes con respecto al contenido de agua, ácido nítrico y ácido sulfúrico, o a la tensión de los vapores de ácido nítrico en las mismas; así ha podido trazar diagramas por el método de las coordenadas triangulares, que permiten establecer cuáles son las diversas mezclas (enlazadas por una curva) que dan un tipo determinado de nitrocelulosa.

Una vez nitrado, el algodón colodión destinado a la fabricación de gelatina explosiva sufre todas las operaciones de loción, pulpación y estabilización que describimos para el algodón fulminante.

La *deseccación* es necesaria para el algodón colodión que sirve para preparar gelatinas explosivas y pólvoras sin humo. Como la pulpa de algodón colodión centrifugada contiene todavía 30 % de agua, y por otra parte ya a 70° comienza la nitrocelulosa a descomponerse (y si está mal preparada ya se descompone a 50°), y el algodón fulminante seco es mucho más sensible a los choques y a la percusión, la operación de desecar el algodón colodión es la más peligrosa. Antes se desecaba con vapor indirecto; hoy se practica la desecación sobre chapas de hierro calentadas a 40-50° pero usando las debidas precauciones se puede desecar sobre telares en corriente de aire tibio. Cuando está seco, el algodón colodión a veces se electriza por el roce; este fenómeno explicaría los incendios espontáneos que con tanta frecuencia se habían producido en los desecadores. Guttman prefiere practicar la desecación sobre placas de cobre unidas a la tierra por alambres (con objeto de descargar la electricidad). Estas placas llevan orificios cónicos de  $\frac{1}{4}$  mm arriba y 1 mm abajo; además, con tiras de cuero se impide el roce de las partes metálicas entre sí. En estos desecadores, con placas de metal que llevan esparcida la pulpa, se envía mediante ventiladores aire caliente a 40° (en ciertos casos también seco: v. desecador para pólvora en la pág. 112) y en dos días la masa está seca y no contiene más de 0,1 % de humedad. Así desecada, se pasa

la masa con precaución a sacos de caucho y se conserva en cajas impermeables.

En los desecadores existen termómetros avisadores y de seguridad que permiten la regulación automática de la temperatura.

Los obreros deben llevar calzado de goma con clavos de cobre, y en la fábrica inglesa de Waltham Abbey, para evitar que las correas de cuero de las transmisiones se electricen, se impregnan con glicerina.

También se construyen desecadores al vacío (especialmente para el fulminato de mercurio), porque la desecación es más rápida y se efectúa a temperatura más baja y el peligro de explosión queda disminuído, porque falta el efecto de *taco* (pág. 101) debido a la presión atmosférica.

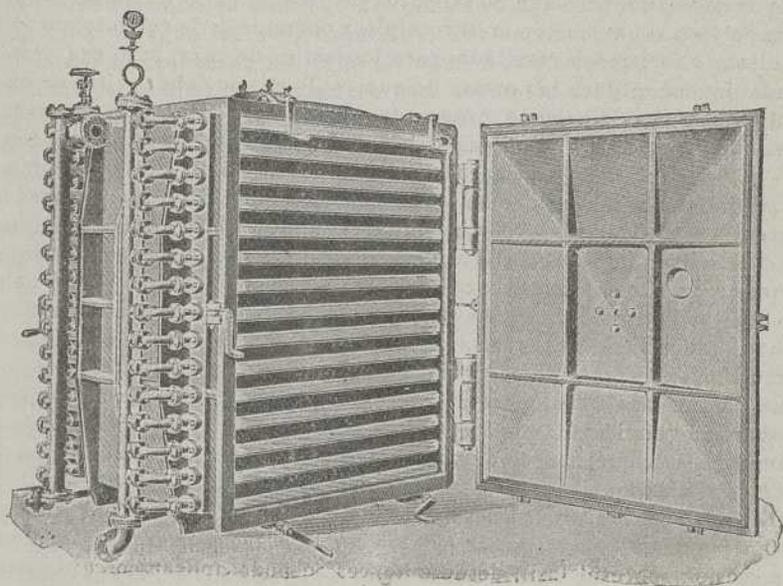


Fig. 51

La figura 51 representa uno de los más usados entre tantos desecadores de presión reducida como se conocen; tiene bastidores de dobles paredes para la circulación del vapor, o aire caliente, o agua caliente (v. pág. 151).

El algodón colodión que se emplea en la fabricación de la balistita debe contener de 11,75 a 11,95% de nitrógeno (pero en parte insoluble en alcohol y éter) mientras que el algodón colodión para gelatinas explosivas comunes contiene hasta 12% y es casi completamente soluble en alcohol y éter.

La distinción entre algodón colodión y fulmialgodón a base del diferente tanto por ciento de nitrógeno no es rigurosa, porque *H. Roscoe* ha demostrado (a propósito del proceso entre el gobierno inglés y *A. Nobel* por lesión de la patente de la balistita en 1893) que modificando convenientemente la cantidad de agua y la razón entre ácido nítrico y sulfúrico, en la mezcla ácida de nitración, se puede obtener nitroglicerina

soluble en alcohol-éter con 12,83 % de nitrógeno y nitrocelulosa insoluble con 12,73 %.

#### 4. Pólvoras sin humo

Ya desde hace más de 50 años, se trataba de disminuir el humo producido por la pólvora negra disminuyendo el contenido en azufre, pero las proporciones relativas de nitró, azufre y carbón no podían variarse mucho. Entonces se probó de substituir el nitrato potásico por el amónico, pero éste resultó ser demasiado higroscópico; ensayóse más tarde el picrato amónico con mejor éxito, pero aun no satisfizo. En 1864, *Schultze* había preparado una pólvora sin humo con la nitrocelulosa obtenida de la celulosa pura de madera. Dió buenos resultados para los fusiles de caza, pero era demasiado detonante para las armas de guerra; lo mismo debe decirse de una pólvora de caza sin humo preparada en 1882 por *Walter Reid*, granulando nitrocelulosa y gelatinizándola superficialmente con alcohol y éter.

El mérito de la verdadera solución de este importante problema corresponde a *Vieille*, quien en 1884 descubrió que se podía transformar la potencia *lacerante* del algodón pólvora en potencia *progresiva* (o *propulsiva*) haciéndole perder la estructura fibrosa mediante disolución conveniente. Para atenuar la rapidez de explosión del algodón fulminante se le debe comunicar la densidad más elevada que sea posible (teóricamente, la fibra sin intersticios tiene una densidad de 1,5), lo cual no puede conseguirse prácticamente con el algodón fibroso, aunque esté pulpado, más que con una presión de 4000 atmósferas, y esto no es práctico. *Vieille*, en cambio, disuelve o gelatiniza la nitrocelulosa y la recupera después por evaporación del disolvente; así se obtuvo la pólvora *B*, primera de las pólvoras de guerra sin humo. Con la pólvora sin humo preparada por *Vieille* en 1885, se obtuvo en los proyectiles para fusiles una velocidad superior en 100 m por segundo a la que se obtenía con la pólvora negra, en igualdad de presión sobre el fusil; desde entonces se pudo aplicar con gran ventaja el fusil de pequeño calibre.

Este descubrimiento produjo una verdadera revolución, aun en el campo de la balística, porque además de las ventajas de no dar humo, ni cenizas, permitió el uso de armas de pequeño calibre. La gelatinización se obtiene con los disolventes de la nitrocelulosa, es decir, con éter, acetona, éter acético, nitroacetinglicerina, tetra y pentacloretano, etc. (tomo I, pág. 186).

**Pólvoras sin humo de nitrocelulosa pura. Pólvora B.** La pólvora *B* se aplicó en Francia como pólvora de guerra en 1886 y fué usada exclusivamente como pólvora de propulsión hasta que comenzó la guerra europea. Durante esa, Francia, Italia, Inglaterra y América fabricaron la pólvora *B*, pero siempre con el mismo procedimiento usado en Francia y que aquí vamos a resumir: Se prepara una mezcla íntima con una máquina especial «desmenuzadora» de 66-70 partes de fulmialgodón (que en Francia se designa con las letras CP<sub>1</sub>) y 30,34 partes de algodón colodión (llamado CP<sub>2</sub>) húmedos (unos 25-30 % humedad). La humedad en vez de

eliminarla por desecación en estufas, lo cual sería peligroso, se expulsa mediante alcohol al 95 % (sistema *Messier* de 1892) en especiales prensas hidráulicas de campana; en cada campana se pone una carga de nitrocelulosa mixta, de unos 27 Kg *calculados* secos y sostenidos por un disco perforado metálico colocado en el fondo de la campana; con el pistón se comprime un poco el algodón húmedo, luego a éste se le superponen unos 18 Kg de alcohol y con el pistón que ajusta perfectamente con las paredes se comprime lentamente la capa de alcohol, con lo que se le obliga a atravesar la masa de algodón húmedo, expulsando gradualmente el agua contenida en el algodón, la cual se descarga a través de los orificios del fondo, y es seguida por alcohol diluido y después por alcohol concentrado; cuando este último alcanza la densidad del puro situado sobre el algodón indica que toda el agua ha sido expulsada. Dos tercios aprox. del alcohol empleado se recuperan en forma de alcohol diluido al 50 % aprox. y se rectifica por destilación en caldera para separarlo del algodón que lleva en suspensión y de parte del agua, con objeto de devolverle la graduación de 95 %, utilizándolo para nuevas operaciones (en todas estas operaciones se pierde en conjunto aprox. 5 % y más del alcohol recuperado).

El nitroalgodón que queda en la campana de la prensa se extrae con un contrapistón que trabaja de abajo arriba y se obtiene en forma de hogazas comprimidas embebidas con 10-11 Kg de alcohol (por cada 27 Kg de nitroalgodón calculado seco).

La operación en cada campana dura 5 minutos.

Estas prensas hidráulicas para la *deshidratación* de múltiples campanas y funcionamiento continuo automático pueden producir de 12 a 15 t de nitroalgodón deshidratado al día y el mejor tipo ha sido construido por la casa *Champigneul* de París. Claro está que la deshidratación se puede lograr con prensas de una sola campana, semejantes a la empleada en la fabricación de pastas alimenticias, pero la producción es lenta y el desperdicio de alcohol es mayor.

En varias fábricas de pólvoras *B* en vez de la prensa *Champigneul* (que antes de la guerra costaba unos 40000 francos y durante la guerra hasta 150000 francos) se procedía a la deshidratación mediante centrifugas hidroextractoras, distribuyendo sobre el nitroalgodón, mientras la centrifuga estaba en movimiento, una lluvia de alcohol al 95 %. Cada centrifuga con un tambor perforado de 1 m de diámetro a la velocidad final de 1100 vueltas por minuto, da una producción de 1600 Kg de nitroalgodón deshidratado en 24 horas. Pero con las centrifugas se consume casi doble cantidad de alcohol para la deshidratación con respecto a la prensa *Champigneul*, y también es superior la proporción de las pérdidas; la mitad del alcohol recuperado es al 68 % aprox. y la otra mitad al 40-50 % aprox.; este último se pasa como de ordinario a la destilación y rectificación, y en cambio el alcohol al 68 % sirve para el primer tratamiento en una nueva operación y sale entonces a 40-50 %, mientras con el subsiguiente tratamiento del nitroalgodón con alcohol al 95 % se obtiene alcohol al 68 %.

La *gelatinización* del nitroalgodón se obtiene más completa y más rápida mediante una mezcla formada con 64 % de éter y 34 % de alcohol (mezcla llamada por los franceses simplemente éter de 55° Bé), es decir, 2 vol. de éter y 1 vol. de alcohol (en la proporción de 135 Kg de mezcla

por cada 100 Kg de nitroalgodón calculado seco). La gelatinización se practica en amasaderas cerradas (análogas a la abierta representada en el capítulo de la margarina), pero en Francia se emplea preferentemente una amasadera muy sencilla y de gran producción, formada por un cilindro horizontal de 1 m aprox. de diámetro y 1 m aprox. de longitud, cerrado por un extremo mediante una puerta con charnela y superiormente provista de una boca para la carga; horizontalmente en el centro penetra un eje enroscado, que lleva en el extremo interno un vástago de sección cuadrada con travesaños cortantes a lo largo de todo el diámetro del cilindro. Una vez cargado el algodón deshidratado y agregada la mezcla de alcohol y éter (que teniendo en cuenta la cantidad de alcohol contenida en el nitroalgodón dé la proporción arriba indicada) se pone en movimiento el árbol de modo que el vástago vaya lentamente y alternativamente de uno a otro extremo del cilindro, cortando y desliendo la masa hasta formar en una hora y media una pasta gelatinosa homogénea. Entonces se descarga por la puerta grande toda la masa en vasijas de zinc, que se cierran luego herméticamente y se deja todo en reposo por 24 horas para completar la gelatinización.

La pasta se carga luego en campanas de prensas hidráulicas perfectamente semejantes a las de las pastas alimenticias, para obtener cintas de 3 a 6 cm de ancho según el tipo de pólvora, y de 1 mm aprox. de espesor. Estas cintas se cortan a la longitud de un par de metros, se dejan tendidas en palos y se introducen en galerías cerradas o en cajones por los que pasa una ligera corriente de aire a 40° para la recuperación de los vapores de alcohol y de éter, mediante máquinas frigoríficas, como se ha descrito en la nota del tomo I, página 350.

Las cintas entran con el 100 % aprox. en peso de disolvente y se sacan con el 25 %; entonces se pasan a las cortadoras semejantes a las usadas para la balistita (v. más adelante pág. 155) que dan simultáneamente tiras de la anchura y longitud deseada (de ordinario de 15 a 20 cm de longitud). Estas tiras tendidas sobre bastidores de tela de latón se llevan a un desecador durante 5-6 horas a la temperatura de 55-60°, donde circula ligeramente una corriente de aire, de la cual se podría recuperar todavía un poco del disolvente.

En algunas fábricas esta desecación se practica en desecadores a presión reducida (fig. 51) y con aparatos especiales para la recuperación del disolvente como se comprende fácilmente por el examen de la disposición representada en la figura 52, donde *P* representa la bomba que practica el vacío en la cámara de condensación del disolvente *C* que está en comunicación con la estufa *E*. Los vapores que salen por el gran tubo en lo alto de la estufa se condensan en *C* mediante un haz tubular por el cual circula agua proveniente de la bomba *A*; el agua que sale tibia de lo alto del condensador pasa a calentarse en la caja de serpentines *R*, y así caliente circula en la estufa. En *S* se recoge el disolvente condensado para someterlo a rectificación.

Después de esta primera desecación las tiras contienen aprox. 10 % de disolvente y son recogidas en mazos compactos que se colocan verticalmente en cajas que se sumergen en recipientes llenos de agua a 50° durante 8-9 horas; el agua que se descarga del baño a cada operación con-

tiene 3-4 % de alcohol y es abandonada. Habiéndolas dejado escurrir, las tiras sueltas se llevan a un segundo desecador donde se tienen algunos días hasta que en la masa no quede más que 1,3-1,8 % de disolvente (agua, alcohol y vestigios de éter). Finalmente se exponen al aire bajo techumbre durante varios días, con lo que adquieren una composición estable y constante, aun conservadas largo tiempo en los almacenes.

Para tener partidas de pólvora *B* homogéneas se mezclan bien las tiras provenientes de diversas elaboraciones, y así se presenta translúcida y de color ligeramente amarillo pardusco.

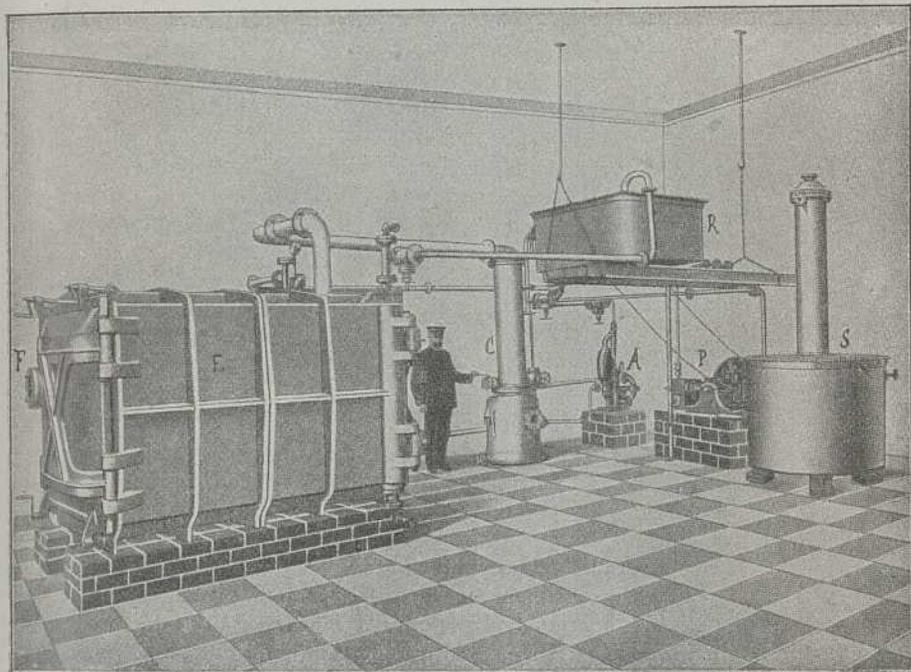


Fig. 52

Los desperdicios de pólvora *B* son reutilizados reblandeciéndolos en recipientes con 150 % de alcohol éter y luego se agregan en pequeñas porciones a la masa que se elabora en las amasaderas ordinarias.

La pólvora *B* antes de ser expedida se verifica con los ensayos usuales de estabilidad (v. más adelante).

Durante la guerra europea en la fábrica de Angulema en Francia se producían unos 120000 Kg de pólvora al día con un consumo de algunas decenas de toneladas de alcohol y de éter. En Italia la fábrica de Ferrania, de la Sociedad Italiana de Productos Explosivos, producía 15000 Kg diarios.

### Dinamitas-gelatinas y pólvoras sin humo a base de nitrogelatina.

A. *Gomas y gelatinas explosivas.* Ya hemos visto, al exponer la teoría de los explosivos, que en la explosión de la nitroglicerina se pone en libertad oxígeno, inutilizado; por otra parte, sabemos también que el algodón pólvora no contiene bastante oxígeno para dar lugar a la combustión completa del carbono y del hidrógeno contenidos en la molécula de nitrocelulosa.

A. *Nobel* en 1875 tuvo la feliz idea de asociar ambas substancias, disolviendo en la nitroglicerina cierta cantidad de nitrocelulosa soluble, es decir, de la que ya se usaba en las fábricas de colodión. Así obtuvo gelatinas de consistencia varia según la cantidad de nitrocelulosa disuelta (algodón colodión). Las *gelatinas explosivas* se preparan con 90-93 % de nitroglicerina y 7-10 % de algodón colodión seco; las *gomas explosivas*, en cambio, se obtienen con 97 % de nitroglicerina, 3 % de algodón colodión, y 2 % de alcohol y cuando están amasadas con  $\frac{1}{3}$  aproximadamente en peso de substancias absorbentes (harina de madera, de centeno, nitrato sódico y amónico) forman las *gelatinas dinamitas* que son también plásticas, pero menos que las precedentes y son también menos potentes, y por lo tanto se prestan para los trabajos de mina. Un tipo común de gelatina se obtiene p. ej. con 62,5 % de nitroglicerina, 2,5 % de algodón colodión, 25,5 % de nitrato sódico, 8,75 % de harina de madera y 0,75 % de carbonato sódico; tiene una densidad de 1,5 y estalla con una cápsula de fulminato N. 3 y en Austria se vende por dinamita I, mientras la *gelnigita* se vende por dinamita II y contiene 45-50 % de goma explosiva y aproximadamente 50 % de materias absorbentes.

En *Cristiania* se fabrica una *dinamita goma* incongelable, formada por goma explosiva, un poco de nitrobenzina y nitrato amónico; tiene una densidad de 1,49 y da menos efecto que las gelatinas dinamitas.

Para usos de guerra (torpedos, cañones, etc.) en Italia, Austria y Suiza se acostumbra agregar también hasta 4 % de alcanfor; entonces esas gomas resultan insensibles y de gran seguridad y requieren cebos especiales (p. ej. una mezcla de 60 % de nitroglicerina y 40 % de algodón colodión, o bien cebos de algodón pólvora comprimido).

En algunos productos comerciales se halla substituído el algodón colodión por madera o paja nitradas, y en vez de nitroglicerina se usa también nitrobenzina, nitrotolueno (especialmente binitrotolueno líquido), etc. (1).

(1) Hoy día es casi imposible confrontar las diversas marcas comerciales de dinamitas de naciones diversas y aun de las dinamitas de una misma nación: tal es la variedad de tipos y de proporciones de los componentes aun estando designadas con el mismo nombre comercial. Así, la *dinamita al amontaco N. 1* (francesa) contiene 40 % de nitroglicerina, 45 % de nitrato amónico (cuando éste es puro y refinado no es higroscópico), 5 % de nitrato sódico y 10 % de harina de madera o de trigo; el N. 2 de la misma marca contiene 20 % de nitroglicerina, 75 % de nitrato amónico y 5 % de harina de madera. En *Alemania* se llaman *dinamitas gelatinas* todas las mezclas que se obtienen de *goma explosiva* (96 % de nitroglicerina gelatinizada con 4 % de algodón colodión) con un absorbente a base de nitro; en *Inglaterra* las *dinamitas gelatinas N. 2* se llaman en cambio *gelnigitas* y están a menudo formadas por 65 % de goma y 35 % de absorbentes (constituídos por 75 % de nitro, 24 % de *harina de madera*, es decir, pasta mecá-

La dinamita gelatina y la dinamita goma tienen el aspecto de una masa plástica y especialmente la segunda es córnea y translúcida, de peso específico 1,6. La dinamita goma trasuda a veces un poco de nitroglicerina y pierde potencia rompedora; calentada largo tiempo a 70°, se hincha, se vuelve esponjosa y se descompone, emitiendo vapores rojos nitrosos, o se enciende en las cajas de palastro expuestas al sol. Es menos sensible que la dinamita (unas 6 veces menos) a la percusión y para hacerla estallar se necesitan cebos especiales de dinamita gelatina. Préstase por consiguiente para usos de guerra, por ser insensible a los disparos, y para hacerla todavía más insensible a las detonaciones por influencia se mezcla con un poco de alcanfor. Cuando se disuelve 20 % de algodón colodión en nitroglicerina, se obtiene una dinamita goma que no estalla ni aun con los cebos más poderosos. En efecto, la balistita, que contiene 30-50 % de algodón colodión, requiere detonadores especiales. Cuando se ha helado se

nica para papel desecada y 1 % de sosa). En *Austria* se prepara una *dinamita I* con 65,5 % de nitroglicerina, 2,1 % de algodón colodión, 7,41 % de harina de madera, 24,85 % de nitro y 0,26 % de sosa; la *dinamita II* contiene 46 % de nitroglicerina, etc.; la *dinamita II A* contiene 38 % de nitroglicerina, etc. En *Francia* las dinamitas gelatinas se llaman *gomas* y se preparan de tipos muy diversos, por ejemplo la *goma B* con 86 % de nitroglicerina, 5 % de algodón colodión, 4 % de nitrato potásico y 5 % de harina de madera; la *goma M B* con 74 % de nitroglicerina, la *goma D* con 69,5 %, la *goma E* con 49 % de nitroglicerina, y luego hay las *dinamitas gelatinas 1 y 2 a y 2 b y 2 c* (esta última con 43 % de nitroglicerina, etc.), etc., etc. En *Bélgica* las dinamitas gelatinas se llaman *forcitas* y así la *forcita extra* contiene 74 % de nitroglicerina, la *superforcita* 64 %, la *forcita N. 2* contiene 36 % etc. Para *España* véase en estadística.

En *Inglaterra* los tipos más comúnmente usados son la *dinamita N. 1* con 75 % de nitroglicerina, la *gelignita* con 65 % de nitroglicerina gelatinizada (al 97 % de nitroglicerina), 25 % de nitrato potásico y 10 % de harina de madera; *gelatina explosiva* con 93 % de nitroglicerina y 7 % de algodón colodión; *dinamita gelatina* con 80 % de nitroglicerina gelatinizada (con 3 % de algodón colodión), 15 % de nitrato potásico y 5 % de harina de madera.

En *Italia* se usa la *dinamita goma A* (o simplemente *goma A*, correspondiente a la *goma extra fuerte francesa*) formada por 92 % de nitroglicerina y 8 % de algodón colodión, la *goma B* (correspondiente a la *gomme à la soude francesa*) con 83 % de nitroglicerina, 5 % de algodón colodión, 8 % de nitrato sódico, 3,7 % de harina de madera y 0,3 % de carbonato de sodio o de calcio u ocre. Pero comercialmente no se da el valor en nitroglicerina, sino en *gelatina*, es decir, se supone que se parte de una *gelatina explosiva* formada gelatinizando 94 % de nitroglicerina con 6 % de algodón colodión, a la cual se agregan luego los diversos absorbentes, y así la *goma B* tiene un valor de 88 % de *gelatina* (que equivale a 83 % de nitroglicerina). Tampoco en *Italia* se usa la antigua dinamita a base de kieselgur y en cambio se fabrican extensamente las llamadas *gelatinas dinamitas*, con diversos números; p. ej. el *N. 0* con 74 % de nitroglicerina, 5 % de algodón colodión, 15,5 % de nitrato sódico, 5 % de harina de madera y 0,5 % de carbonatos; la *G. D. N. 1* con 70-72 % de nitroglicerina, etc.; la *G. D. N. 2* con 48 % aproximadamente de nitroglicerina y la *dinamita N. 3* con 25 % de nitroglicerina, 54 % de nitrato sódico, 19 % de harina de madera y celulosa y 2 % entre sosa y ocre amarillo. En estos últimos tiempos también se preparan en *Italia* las *gelatinas dinamitas* propuestas por el Dr. *Leroux*, substituyendo 8-10 % de nitroglicerina (en el *N. 1*) por igual porción de *binitrotolueno líquido*, que gelatiniza muy bien el algodón, da dinamitas incongelables, más económicas y de potencia casi igual y a veces superior a la de las correspondientes *gelatinas dinamitas*; sirven para trabajos de mina en descubierto, pero dan muchos humos desagradables que hacen poco cómodo su uso para trabajos en galerías, etc.

vuelve más sensible y peligrosa durante el deshielo, como la dinamita. Tiene una potencia lacerante superior a la de la dinamita y sirve mejor que ésta para trabajos bajo el agua, porque el agua difícilmente elimina la nitroglicerina. La trasudación de la nitroglicerina es más fácil que en la dinamita y cuando ocurre hay cierto peligro. Sirve de base para la preparación de la pólvora sin humo. La dinamita gelatina es de manipulación y conservación más seguras que la dinamita común y su uso se extiende rápidamente en substitución de ésta.

La *fabricación* de esas *dinamitas gelatinizadas* requiere disponer de algodón colodión muy bien preparado, que sea completamente soluble en una mezcla de alcohol y éter y aun con una proporción de nitrógeno relativamente alta. Cuando no está bien preparado, aun disolviéndose en alcohol y éter, no es completamente soluble en nitroglicerina, o bien no retiene a ésta largo tiempo y por completo. Depende también de la elección de un buen algodón y de la ejecución exacta de la nitración, de la duración de ésta, de la pureza de los ácidos y de la temperatura, la buena calidad del algodón colodión preparado.

Éste debe estar finamente dividido (*pulpado*) y seco, con objeto de poderlo pasar por un tamiz fino antes de mezclarlo con la nitroglicerina, en la cual no se disolvería bien si estuviese húmedo. Para esta operación de gelatinización y amasadura, la cantidad necesaria de nitroglicerina se

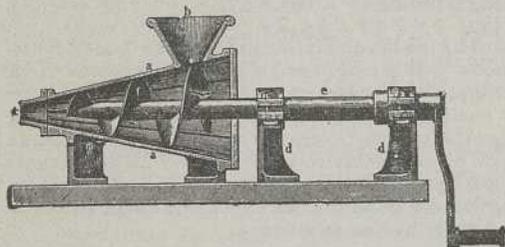


Fig. 53

vierte en cajas anchas y poco profundas de cobre o de plomo, calentadas exteriormente mediante circulación de agua caliente (50-60°). Se calienta durante 30-60 minutos, hasta que la masa ha alcanzado la temperatura de 45-50° y luego se agrega en porciones la cantidad requerida de algodón colodión seco en polvo, y se revuelve de vez en cuando con espátulas de madera, a mano; déjase después espesar durante un par de horas y luego se amasa a mano y muy bien, como si se tratara de pasta de pan, con objeto de obtener una especie de pasta blanda homogénea, que una vez enfriada forma una gelatina más o menos dura, elástica, translúcida, que constituye la gelatina o goma explosiva. Si en vez de algodón colodión solo, se empleasen también sustancias absorbentes, se obtendrían las *gelatinas dinamitas* que se transforman en cartuchos con las máquinas ya descritas (pág. 130). Para las gelatinas, cuando no están destinadas a producir balistita, la transformación en cartuchos se practica con las *salchicheras*, análogas a las empleadas por los tocineros para preparar embutidos (fig. 53).

La *mezcla* para obtener la gelatinización, especialmente si además de algodón colodión se agregan otras sustancias, puede lograrse con las amasaderas mecánicas tipo *Werner-Pfleiderers* semejantes a las empleadas en panificación (tomo I, pág. 596, fig. 213) o de otro tipo (fig. 54) montadas sobre un tablado de madera *b* que se puede elevar con tornillos y

engranajes *g e* y *d* apoyados en los soportes *a*; sobre este piso se encuentra un recipiente de cobre *i* de dobles paredes entre las cuales hay agua caliente, y puede correrse sobre guías. Arriba se hallan las poleas y engranajes que mueven a los agitadores *q r*. Se empieza la operación calentando la nitroglicerina a  $50^{\circ}$ , elevando la temperatura del agua entre las dobles paredes y elevando luego la caldera hasta sumergir en ella los agitadores; entonces se agregan los ingredientes necesarios para obtener el tipo de dinamita gelatina prefijado. En una hora la mezcla queda completa. Una vez fría, esta dinamita plástica y de aspecto translúcido y amarillento se separa de la amasadera para ser transformada en cartuchos, en locales especiales separados donde se encuentran las *salchicheras* (figs. 55 y 56), provistas de tornillos sin fin que impulsan hacia un tubo *B* la goma o la dinamita para transformarla en una salchicha de longitud ilimitada que se recoge en un estuche de papel pergamino o parafinado *C* cuya longitud se ha fijado previamente.

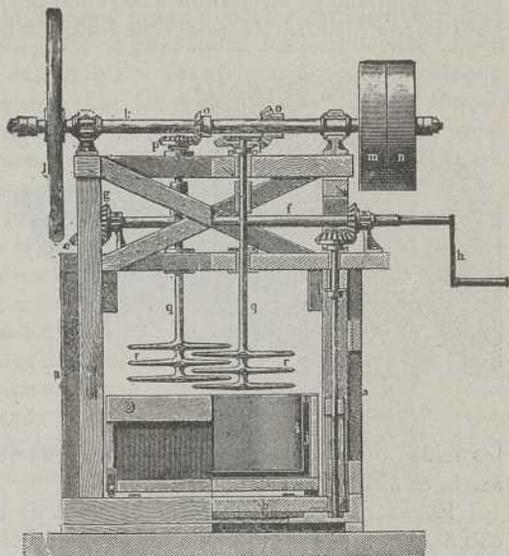


Fig. 54

de se encuentran las *salchicheras* (figs. 55 y 56), provistas de tornillos sin fin que impulsan hacia un tubo *B* la goma o la dinamita para transformarla en una salchicha de longitud ilimitada que se recoge en un estuche de papel pergamino o parafinado *C* cuya longitud se ha fijado previamente.



Fig. 55

*B. Pólvoras sin humo, de guerra.* Aproxímanse, como tipo, a la dinamita goma, pero contienen más algodón colodión, de modo que son más seguras para los choques y pueden ser empleadas como materias propulsivas (poco lacerantes).

El tipo más importante de estas pólvoras es la preparada por Nobel en 1888 con el nombre de *balistita* (después de haber obtenido desde 1878 la dinamita goma, gelatinizando la nitroglicerina con 6-10% de algodón colodión). La *balistita* está formada por 50% aproximadamen-

te de nitroglicerina y 50 % o más de algodón colodión (con 11,2-11,7 % de N). La nitroglicerina para balistita debe ser muy estable (*al menos* por 20 minutos a 80° en el ensayo Abel) y el algodón colodión debe tener una estabilidad de 25 minutos a 80° en el mismo ensayo. La balistita acabada puede alcanzar la estabilidad de 30 minutos a 80°. Para incorporar

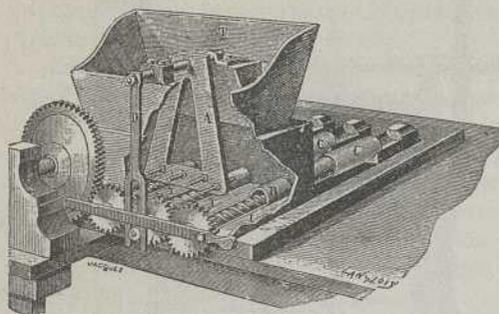


Fig. 56

los ácidos que podrían ponerse eventualmente en libertad, aumentando así la estabilidad de la balistita.

En un cilindro de chapa de plomo o de aluminio que contiene agua calentada a 60°, se introduce el algodón colodión pulpado con 30 % de agua, tal como sale de las centrifugas (después de la estabilización con 15 partes de agua caliente por 1 parte de nitroalgodón). Provócase una fuerte agitación con aire comprimido y se introduce la nitroglicerina finamente dividida por medio del inyector de aire comprimido. Continúase agitando con aire hasta que toda la nitroglicerina queda incorporada al algodón y no está ya en suspensión en el agua. Se descarga toda la masa en una caja subyacente que tiene el fondo y las paredes formadas por un tejido tupido de tela de latón fino o de seda. El agua fluye al exterior mientras la masa se deposita y cuando está bien escurrida

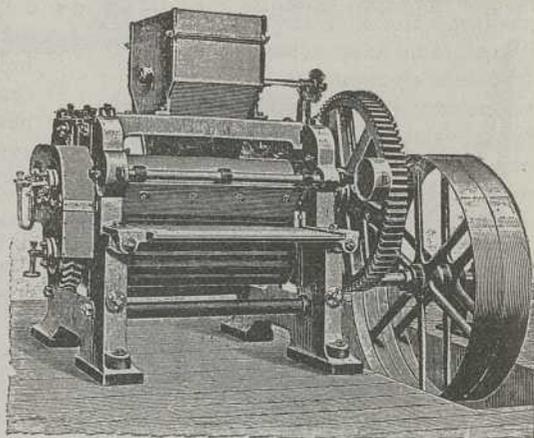


Fig. 57

se pasa a otros locales de depósito, en montones, donde queda algunas semanas madurando para completar la gelatinización, y en este estado lleva el nombre de *galleta*. La ulterior elaboración consiste en un basto cernido, en una subsiguiente centrifugación para eliminar el agua no incorporada, en una *primera laminación* distribuyéndola, por medio de

bien esas dos substancias, sin crear un peligro para la subsiguiente elaboración, se sigue el procedimiento de *Lundholm y Sayer* que consiste en provocar la unión de las dos substancias en presencia de un líquido en el cual ninguno de los dos productos se disuelva. Este líquido es simplemente el agua, pero se añade 0,5 a 1 % de anilina para fijar

una tolva, entre dos cilindros próximos en movimiento convergente, calentados a unos 50-60° con vapor interno (fig. 57). Así se obtiene en hojas de fuerte espesor pero no homogéneas. A la galleta empleada para formar estas primeras hojas se agrega una parte de retazos y desechos de balistita acabada, que se reblanecen inmergiéndolos por algunas horas en cubos con agua tibia. Las hojas se pasan a la *segunda laminación* en calandrias más exactamente calibradas y regulables (fig. 58) y calentadas para obtener hojas más delgadas de espesor exactamente determinado. Estas hojas se examinan luego en la superficie para eliminar, mediante pinzas, todos los cuerpos extraños (pedacitos de madera, papel, algodón, etc.) y se miran luego también por transparencia contra la luz para descubrir otros corpúsculos heterogéneos.

Después se preparan tiras más o menos largas y anchas y a veces se cortan ulteriormente para formar cuadrillos, todo esto mediante cuchillas iguales a las usadas para cortar los rollos de papel.

La balistita así terminada se deja madurar o estabilizar tendiéndola sobre telares por dos o tres semanas, con lo que queda pronta para los ensayos de disparo y para el almacenamiento, sin que sufra ninguna alteración.

La balistita tiene un color casi pardo, densidad de 1,63-1,65, es insensible a la humedad, se inflama a 180° sin estallar; los gases de explosión no contienen más que vestigios de vapores nitrosos y corroen poco las armas.

La corrosión de las armas es causada especialmente por la elevadísima temperatura producida por la explosión de la balistita y por el rozamiento de los gases calientes. Parece ser que con el tiempo una pequeñísima parte de nitroglicerina se evapora, alterando así el título y las propiedades de la balistita; por estas razones la balistita ha sido en parte substituída por la *solenita* y por la *cordita* que contienen menos nitroglicerina (1).

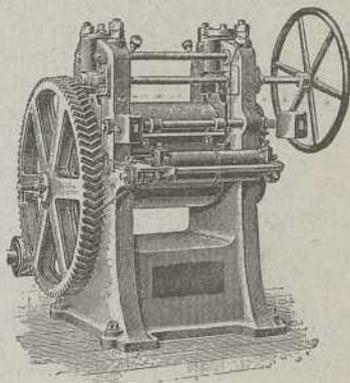


Fig. 58

(1) La *cordita*, preparada por F. Abel en 1889, es una pólvora sin humo en filamentos huecos, de forma análoga a los macarrones. Contiene 65% de algodón fulminante (no algodón colodión), 30% de nitroglicerina y a veces 5% de vaselina. El algodón fulminante, que es insoluble (por el 90%) en alcohol, en éter y también en nitroglicerina, puede ser gelatinizado por ésta si interviene la acción de un disolvente común, p. ej., la acetona, que da una solución coloide persistente hasta haber sido evaporado el disolvente. Se mezcla primero a mano el algodón fulminante seco con la nitroglicerina y luego se pasa la masa a la amasadera cerrada, de bronce, con dobles paredes para la circulación de agua fría; se agrega la acetona (20 Kg por cada 100 Kg de pasta) y se amasa durante 3 horas al menos; luego se añade la vaselina, y se trabaja otro tanto tiempo. La masa tiende a calentarse y se enfría desde el exterior con agua. Acabada la operación, se toman porciones de esta pasta, se les da toscamente la forma cilíndrica y se introducen en el cilindro de la hilera, semejante a las máquinas de hacer macarrones. Obtiénense así filamentos de diverso grueso y sección y varias

En algunas pólvoras sin humo se ha intentado la substitución de la nitrocelulosa por el almidón nitrado y la de los disolventes líquidos por los respectivos vapores. Pero hasta ahora no se han logrado ventajas. En cambio, se pueden también obtener gelatinas explosivas agregando nitratos metálicos (de bario, de potasio) al algodón colodión; estas pólvoras tienen menor potencia, pero son ventajosas por su fácil inflamabilidad. Recientemente se han preparado también mezclas de colodión y de nitropentaeritrita para uso de la artillería de grueso calibre.

**Propiedades de las pólvoras sin humo.** Las formadas de nitrocelulosa son duras; la balistita lo es menos, y hasta hallándose en forma de gruesas tiras, se puede en parte doblar y después romper, como ocurriría con una pasta muy dura. Resisten a la acción del agua, lo cual constituye una gran ventaja sobre las pólvoras negras, puesto que éstas son destruídas por el agua. Alcanzan además una densidad de 1,6 y aun mayor, con las ventajas señaladas en la página 97.

Con las pólvoras sin humo la velocidad de los proyectiles aumenta al aumentar la proporción de nitrógeno en el explosivo, pero en igualdad de velocidad, corroe menos el cañón del arma y es más seguro el explosivo que da menos presión.

La pólvora sin humo Vieille (gelatina de algodón fulminante) resiste a todas las temperaturas, ordinarias, cálidas y frías, a la sequedad y a la humedad; pero la balistita, si pasa repetidamente de ambientes secos a ambientes húmedos y viceversa, acaba por perder nitroglicerina y por alterarse; pero esas condiciones se presentan raramente en la práctica y la balistita se usa no sólo por la marina y el ejército italianos, sino también por otros gobiernos, y es en cierto modo superior a la cordita usada por el ejército inglés y en parte por el italiano; en 1906, la proporción de los componentes de la cordita fué modificada y se le dió forma de cinta en vez de la de cuerda, tomando el nombre de *axita*.

Las pólvoras sin humo resisten hasta el choque de un proyectil y requieren detonadores especiales, no sirviendo el fulminato de mercurio. La explosión se determina con detonadores de algodón fulminante comprimido, hecho estallar a su vez con fulminato de mercurio.

Si accidentalmente se encienden las pólvoras sin humo, no son peligrosas, porque no estallan, pero no se olvide que producen una elevadísima temperatura (más de 3000°) a la cual todos los cuerpos que las rodean entran en fusión (hierro, piedras, etc.).

---

longitudes, que se deben desecar a 40° durante 5-8 días o estabilizar al aire por algunas semanas (3-4).

De modo perfectamente análogo se prepara la *solenita* en forma de pequeños macarrones, usada en Italia como pólvora de guerra para fusiles y constituida por 36 % de nitroglicerina, 61 % de nitrocelulosa (mitad fulmialgodón y mitad algodón-colodión) y aprox. 3 % aceite mineral.

La *pólvora C<sub>2</sub>* fabricada en Inglaterra por la casa *Chilworth* y desde 1910 también por la sociedad Dinamitas Nobel de Avigliana, se asemeja a la cordita y está constituida por 70,5 % nitrocelulosa ( $\frac{2}{3}$  colodión y  $\frac{1}{3}$  fulmialgodón), 23,5 % nitroglicerina, 5 % vaselina y 1 % bicarbonato sódico; la gelatinización se facilita con acetona.

**Pólvoras sin humo y sin llama.** Ya constituyó un enorme progreso desde el punto de vista militar, la substitución de la pólvora negra con las pólvoras sin humo, porque además de no enturbiar la atmósfera durante los disparos de artillería, dejando de tal modo siempre clara la visión del tirador, se hace más difícil para el enemigo precisar la posición de las baterías. Sin embargo, todavía y especialmente de noche, y para los grandes cañones, era posible precisar su situación, porque a la salida de los proyectiles de la boca del cañón, los gases propulsivos caldeadísimos de la explosión se esparcían por la atmósfera produciendo llamas, como relámpagos, de 50 cm y hasta de 1 m de longitud. Pocos años antes de la guerra europea en algunas naciones (Alemania, Rumanía, etc.), se había conseguido eliminar casi completamente esas llamas rebajando la temperatura de aquellos gases mediante la adición al explosivo de ciertas substancias y especialmente de pequeñas cantidades de difenilamina, difenildimetilurea u oxalato neutro amónico etc. Así se explica probablemente cómo los grandes cañones alemanes pudieron disparar sobre Dunquerque o sobre París durante la guerra europea, a un centenar de Km de distancia, sin poder ser descubiertos, ya que con tales pólvoras se produce una pequeñísima llama en la embocadura o en el interior del cañón. A resultados análogos se ha llegado con los llamados explosivos de seguridad para minas (véase más adelante).

*Duttenhofer* en 1906 patentó la adición de bicarbonato potásico para rebajar la llama de las pólvoras sin humo, pero con resultados no muy satisfactorios.

**Estabilizadores de las pólvoras sin humo y dinamitas.** Para hacer tales explosivos más estables físicamente, es decir, menos sensibles a los choques, basta mezclarles íntimamente parafina, vaselina, alcanfor (véase celuloide), aceite mineral, aceite de ricino, etc., en mayor o menor proporción (1 a 10 %).

Para estabilizar los explosivos químicamente, retardando o impidiendo la espontánea descomposición, se les agregan diversas substancias. Así, cuando ocurrieron las primeras descomposiciones espontáneas de la pólvora B, *Vieille* propuso la adición de un poco de *alcohol amílico* (2-4 %) y obtuvo una estabilidad doble de la inicial; en 1896 se descubrió que la adición de 2 % de *difenilamina* a la pólvora B daba una estabilidad muy superior que con el alcohol amílico. También la *anilina* se comporta de un modo análogo, aunque menos eficazmente; y ha sido adicionada, en efecto, durante muchos años a la balistita. Estos últimos estabilizadores tienen la propiedad de fijar ávidamente los vestigios de ácido nitroso que pueden formarse en una lenta descomposición de la pólvora, impidiendo la elevación de temperatura y retardando así el proceso de descomposición. Naturalmente algunos han empleado esas substancias para enmascarar una incipiente descomposición en el momento de las entregas.

De los restantes numerosos estabilizadores propuestos hay que citar todavía los siguientes, que han dado buenos resultados: el oxalato amónico y sódico amónico, la urea, la nitroguanidina; el bicloruro de mercurio enmascara solamente las reacciones de verificación de la estabilidad.

## 5. Pólvoras rompedoras

### Nitroderivados aromáticos y picratos

**Ácido pícrico (melinita, shimosa, lidita, pertita).** Ya en el siglo xv un alquimista había obtenido una materia explosiva tratando una especie de alquitrán con agua regia; pero no adquirió semejante pólvora importancia alguna, en comparación con la pólvora negra. Las propiedades explosivas del ácido pícrico y de sus sales fueron estudiadas en la segunda mitad del siglo xix y adquirieron una grandísima importancia cuando Turpin, en 1885, obtuvo la *melinita*, formada por 70 % de ácido pícrico y 30 % de algodón colodión hecho soluble previamente con alcohol y éter, y usada durante algunos años en Francia, en lugar de la dinamita, como explosivo lacerante reglamentario de guerra. Hoy se usa directamente ácido pícrico fundido (122°, y peso específico 1,64-1,66) vertido líquido en las granadas provistas de un detonador de fulminato de mercurio y ácido pícrico en polvo.

La fabricación del ácido pícrico partiendo del ácido fénico, así como sus propiedades, se hallarán extensamente descritas en el capítulo de los Nitrofenoles.

En igualdad de peso, el ácido pícrico tiene una potencia inferior a la dinamita, pero en igualdad de volumen tiene potencia superior, porque el peso específico de la dinamita es 1,5. Tiene sobre la dinamita la ventaja de no ser congelable, porque de por sí ya es sólido.

A la melinita siguió en Inglaterra, en 1888, la *lidita*, formado por 87 % aproximadamente de ácido pícrico, 10 % de nitrobenzol y 3 % de vaselina; se funde y cuele en las granadas y estalla con detonadores de picrato amónico; es muy resistente al choque. Descompónese con relativa facilidad, produciendo gases venenosos. En efecto, los gases resultantes de la explosión del ácido pícrico contienen aprox. 61 % de óxido de carbono y 13 % de CO<sub>2</sub>. Por esto precisamente ni el ácido pícrico, ni el trinitrofenol ni los demás compuestos análogos pueden emplearse en los trabajos de minería en galerías, aunque sí al aire libre. La facilidad con que forma picratos en contacto con el hierro o con la cal, etc., ha causado muchos accidentes desgraciados, porque los picratos estallan fácilmente con el choque. Las granadas y los proyectiles que se cargan con ácido pícrico se barnizan interiormente y también se barnizan las cápsulas para el cebo. Para la fusión se emplean calderas de aluminio; a temperatura algo superior al punto de fusión, el ácido pícrico es más sensible y más peligroso. Durante la guerra europea se empleó en vastísima escala una mezcla obtenida fundiendo juntos 60 % de ácido pícrico y 40 % de *binitrofenol* (que funde a 111°,5; v. más adelante, cap. Nitrofenoles), la cual tiene una potencia como explosivo casi igual a la del ácido pícrico, es más estable y menos peligrosa en las manipulaciones, y sobre todo presenta la gran ventaja de tener un punto de fusión inferior a 90°, y por lo tanto es más cómoda y menos peligrosa al fundirla, comparada con el ácido pícrico, que funde a 122°, sin contar que para preparar esa mezcla se puede emplear

ácido pícrico húmedo, porque el agua se separa completamente y flota sobre la masa durante la fusión; de tal modo se han evitado también los no leves peligros de la desecación del ácido picrico.

**Trinitrotolueno**  $C_6H_2.CH_3(NO_2)_3$ . Ya algunos años antes de la guerra europea el ácido pícrico había sido substituído en Alemania por el trinitrotolueno, que funde a  $80^{\circ},5$  y tiene la misma potencia, pero presenta mayor estabilidad y mucho menos peligro en la fabricación y en las diversas manipulaciones, y además no se combina con los metales, mientras que el ácido pícrico forma con ellos picratos muy sensibles a los choques y de fácil explosión. En la página 86 se han descrito las propiedades y los métodos de fabricación de este producto, que durante la guerra europea fué usado en vastísima escala como explosivo rompedor por todas las naciones beligerantes.

Otra mezcla muy usada durante la guerra europea, económica, de fácil preparación, no peligrosa en las manipulaciones y de regular potencia fué la obtenida mezclando íntimamente 12 % de *binitronaftalina* (mezcla de diversos isómeros, v. más adelante) y 88 % de nitrato amónico, comprimiendo la mezcla, no excesivamente, directamente en el proyectil. Este producto había sido patentado en 1885 por *Favier* junto con otros semejantes, y en Francia durante la guerra llevó el nombre de *Schneiderita* por estar fabricado por el establecimiento Creusot de la casa Schneider, y en Italia se llamó *Siperita* por fabricarlo la Sociedad Italiana de Productos Explosivos (SIPE) de Cengio.

Otras diversas mezclas a base de nitroderivados aromáticos (nitrocresoles, etc.), se usaron durante la guerra europea.

## 6. Explosivos tipo Sprengel

*H. Sprengel*, en 1871, partiendo del concepto de que la explosión no es al fin y al cabo más que una combustión instantánea, pensó en preparar explosivos mezclando una substancia fácilmente combustible con otra ricamente comburente u oxidante; cada una de estas substancias no es por sí explosiva, mientras se mantiene separada de la otra. La mezcla se puede preparar en el momento en que debe usarse.

Pocos meses antes del descubrimiento de Sprengel, y precisamente en enero de 1871, *Silas R. Devine* había propuesto y usado una mezcla de clorato potásico y nitrobencina, pero mantuvo secreto el procedimiento; en 1880 preparó la pólvora *Rackarock* que se forma en el momento del empleo mezclando clorato potásico y nitrobenzol.

Esta idea fué desarrollada más tarde por *Hellhoff*, mezclando ácido nítrico con hidrocarburos nitrados, y más eficazmente por *Turpin* y por *R. Pictet* mezclando *hiponítrico* ( $N_2O_4$ ) con diversos compuestos orgánicos nitrados o aun con  $CS_2$  etc. (*panclastita*, *fulgorita*, etc.), pero estos productos nunca tuvieron aplicación en la práctica corriente.

Una clase de explosivos Sprengel, formada a base de nitrato amónico, ha adquirido gran importancia en estos últimos años y tiene una potencia 5-6 veces mayor que la de la pólvora negra.

El más importante de estos explosivos es la *pólvora Favier* (1885), que en sus diversas variedades está generalmente formada por una mezcla de nitrato amónico y de nitronaftalina, y a veces también de nitrato sódico y de aluminio etc. (véase más adelante la *pólvora Prometea*).

## 7. Pólvoras al clorato y perclorato

(en parte tipo Sprengel)

Las *pólvoras al clorato*, propuestas por primera vez por *Berthollet* en 1785, para obtener mayor potencia, substituyendo todo el nitrato de las pólvoras negras por una cantidad igual de clorato potásico, no alcanzaron gran éxito, porque hasta en tentativas posteriores, substituyendo sólo parte del nitro por el clorato, ocurrieron explosiones fortuitas, debidas a la excesiva sensibilidad de aquellos productos para el choque. En 1881 el americano *Devine* volvió a intentar el empleo del clorato potásico, eliminando sus peligros manteniendo separados los componentes de la *pólvora* hasta el momento de usarla (como se hacía con los explosivos Sprengel, página 161): así se obtuvo el *rakcarok* para minas, con 79 % de clorato y 21 % de nitrobenzol (líquido) mezclado a veces con ácido pícrico, azufre, etc. Se amengua su sensibilidad al choque mezclándolas con un poco de cera (p. ej. la *pólvora de Brank*). En 1896 *Jevler* en San Petersburgo preparó la *prometea*, formada por una parte sólida (90 p. de clorato potásico + 10 p. de bióxido de manganeso + un poco de óxido de hierro) y una parte líquida (55 p. de mononitrobenzeno + 18 p. de esencia de trementina + 27 p. de aceite de nafta); una fábrica de este explosivo se instaló en Italia, en 1895, pero fué destruída en 1909 por una terrible explosión de la cual resultaron 10 heridos y 5 muertos (entre ellos el director, ingeniero *Risso*, y el contramaestre *Colla*). En 1901, se entregó al comercio la *donnar*, formada por 56 % de clorato potásico y 24 % de permanganato potásico en la parte sólida, y 16 % de nitrobenzol y 4 % de trementina en la parte líquida. También se usó la nitronaftalina y luego el aceite de ricino (5 a 8 %) para hacer más estable la mezcla; p. ej.: la *quedita* y la *pierrita*: 80 % clorato + 12 % nitronaftalina + 6 % de aceite de ricino + 2 % de ácido pícrico (o mejor 2 % de dinitrotolueno), todo bien mezclado; esta *pólvora* tiene una potencia doble de la *pólvora* común de mina.

Como substitutivo de la dinamita se ha propuesto también (1912) la *miedziankita* constituída por 90 % de clorato y 10 % de petróleo.

Más ventajosas son las *pólvoras al perclorato potásico* (*pólvoras Nisser* en 1865: perclorato 10,5 %, nitrato 44,5, bicromato 2, prusiato amarillo 1,5, azufre 15,5, carbón 19,6 y substancias vegetales 6,5); y mejor aún las *pólvoras al perclorato amónico*, propuestas en estos últimos años por *U. Alvisi* (*manlianita*: 72 % perclorato, 14,75 % carbón, 13,25 % azufre; *pólvora Cannel*: 80 % perclorato, 20 % cannelcoal; *cremonita*: 48,85 % de perclorato amónico y 51,15 % de picrato amónico; *kratitas*: obtenidas mezclando el perclorato con nitroglicerina y nitrocelulosa). Las *pólvoras al perclorato* deben ser también usadas con prudencia, y para restarles sensibili-

dad, conservando su gran potencia detonante, se mezclan con urea, o con guanidina o con diciandiamidina, etc.; con adición de nitrato queda fijado el cloro y se obtienen explosiones ventajosas en las minas de estratos delgados y muy extensos; téngase también en cuenta que en la explosión se forma además algo de ácido clorhídrico:  $2 \text{ClO}_4\text{NH}_4 = 2 \text{HCl} + 2 \text{N} + 3 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}$  con una temperatura teórica de explosión de  $1084^\circ$  y el desarrollo de 1615 litros de gas por 1 Kg de explosivo.

En 1905 se patentó una pólvora formada por 47 % de nitrato amónico, 1 % de carbón, 30 % de ortotrinotrotoluol y 20 % de polvo finísimo de aluminio, todo comprimido a 5000 Kg por  $\text{cm}^2$  y luego impregnado de nitrotoluol en baño maría a  $67^\circ$ .

## 8. Explosivos de seguridad

Estos explosivos sirven para minas ricas en grisú (1). El grisú (tomo I, pág. 49) es una mezcla de metano y aire que se produce especialmente en ciertas minas de carbón. Arde a  $450^\circ$  y se inflama a  $650^\circ$ ; en presencia de esponja de platino arde ya a  $200^\circ$ . Para la inflamación se necesita cierto tiempo, por lo menos algunos segundos. Por ejemplo, a  $650^\circ$  se necesitan unos 10 segundos para encender la mezcla detonante; a  $1000^\circ$  la inflamación se realiza en 1 segundo. Así se explica que p. ej. los gases producidos a  $2000^\circ$  por los explosivos lacerantes, en algunos casos no produzcan la inflamación de la mezcla detonante, por ser grandísima (casi inmensurable) la rapidez de su explosión. El peligro de encendido será tanto menor cuanto más pequeña sea la cantidad de los gases producidos por el explosivo usado en la mina, es decir, cuanto menor sea la cantidad de explosivo empleado en cada carga; así, los gases muy calientes

(1) Los frecuentes casos de explosión en las minas han aguzado desde hace cuarenta años la inventiva de los técnicos para buscar el modo de disminuir el número y los efectos de esas terribles catástrofes. Se nombraron comisiones especiales de técnicos, primero en Francia (1880), luego en Rusia (1887), en Austria (1891), y en otras naciones. En Inglaterra se habían ya ocupado en este asunto *Macnab* (1876) y *Abel* (1886). en Francia *Mallard* y *Le Chatelier* (1883), *Watteyne*, etcétera, en Alemania *Winckhaus* (1895) y sistemáticamente *C. E. Bichel* y *Metegang*, que idearon también variados e ingeniosos aparatos de estudio y de verificación, *Beyling* (1903-1907), *Heise* (1898); en Austria *Siersch* (1896), *Böhm* (1886), *Mayer* (1889), *Hess* (1900).

Especialmente los estudios de *Bichel* han demostrado que en la seguridad de un explosivo para minas (especialmente minas de carbón) intervienen simultáneamente varios factores que no deben exceder de determinados límites, y que el exceso del uno no sirve para compensar la eventual deficiencia del otro; así, p. ej., la *pólvora negra*, que reúne casi todos los requisitos de un explosivo de seguridad, no puede usarse como a tal, sólo por ser de demasiada duración su llama, y por esto resulta peligrosa en las minas de carbón. Los principales factores para establecer la seguridad de un explosivo son: la velocidad de la explosión, la temperatura de los gases de la explosión, la longitud de la llama, la duración de la llama, la cantidad de explosivo para cada explosión. Los experimentos realizados en Inglaterra y en América hasta 1913 demostraron que también el diámetro de los cartuchos, la densidad de la carga, la granulación, la estopada, el grado de humedad del ambiente, tienen influencia sobre la mayor seguridad de los explosivos en las minas.

producidos, al dilatarse rápidamente se enfrían y ya no pueden provocar la inflamación del grisú. Además, si el calor de los gases de explosión está bien utilizado, al producir el máximo trabajo mecánico (rotura de las rocas) existirá menor peligro de inflamación del grisú; de aquí la necesidad de un buen taco en cada carga, para impedir que los gases salgan por la boca del orificio sin producir trabajo.

La explosión abierta es la más peligrosa para el encendido del grisú. En las minas conviene usar un fuerte cebo de la carga, para producir la explosión neta y rápida. En los explosivos para minas debe haber bastante oxígeno para producir  $\text{CO}_2$  y no  $\text{CO}$  venenoso.

En la práctica, en vez de calcular la temperatura y la duración de explosión de un explosivo, se prefiere realizar el experimento directo mediante cañoncillos dispuestos contra una roca en el fondo de un grande y largo tubo de hierro llamado *cámara de prueba* (20 m<sup>3</sup>) que contiene gas detonante. Los disparos con los cañoncillos no deben encender el gas detonante, si el explosivo es bueno y verdaderamente de seguridad. En Francia está prescrito por la ley que en los trabajos de mina se usen explosivos que den gases al máximo de oxidación, pero no gases inflamables (H, CO, o carburo sólido); además, la temperatura de detonación calculada no debe exceder de 1500° (y para algunos trabajos de perforación 1900°).

La pólvora negra, la dinamita y las gelatinas explosivas provocan en las minas fácilmente la inflamación y explosión del gas detonante (*grisú* o *schlagende Wetter*), porque su temperatura de explosión excede de 2200° (como demostraron *Maillard* y *Le Chatelier*) (1). Para satisfacer

(1) Si la dinamita y aun más la pólvora negra, se hace estallar sin taco, provocan ciertamente la inflamación del grisú y aun del polvillo de carbón que se encuentra en suspensión en el aire de las minas de carbón. Con el taco el peligro es menor, pero no queda eliminado y, por esto desde 1853 el inglés *Elliot* había propuesto substituir los explosivos con cal viva, introduciéndola en los barrenos con cargas fuertes y comprimidas y luego aplicando un tubo de bomba de agua a presión y por fin un buen taco. El agua al llegar al contacto de la cal, determina un aumento de 2 a 3 veces su volumen y con el vapor que se forma por el calor producido, se pueden obtener presiones de 500 atmósferas. En 1880 el uso de los cartuchos de cal era muy general en las minas, pero fué abandonándose por los deficientes resultados obtenidos. Tampoco tuvieron más éxito los cartuchos de cal viva, agua y ácido sulfúrico, ni los de polvo de aluminio y ácido sulfúrico (que desprenden hidrógeno), de cloro y amoníaco comprimidos separadamente y luego unidos, y más tarde se llegó hasta a proponer el empleo de la mezcla detonante de oxígeno e hidrógeno comprimidos. En 1876 el inglés *Macnab* propuso atacar las cargas de pólvora negra con agua, pero no siempre se evitó la explosión del grisú, mientras que el mismo sistema aplicado a la dinamita en 1886 por Abel, dió mejores resultados; otros, en vez de agua, usaron material húmedo (p. ej. arena, musgo, etc.) y en uno y otro caso los resultados prácticos fueron buenos.

En las minas que dan mucho polvillo de carbón se presenta el máximo peligro de desgracias cuando se preparan fuertes cargas (superiores a 100-150 gr por carga) y cuando el carbón contiene de 22 a 35 % de productos volátiles.

Aunque el grisú estalle a la temperatura de 650°, aún pueden usarse en las minas explosivos que tengan una temperatura de explosión algo inferior a 2200° (la *roburita* tiene 1616°; la *westfalita* 1806°; las *carbonitas* para minas de carbón 1820-1870°, etc.), porque los gases de la explosión se enfrían al dilatarse; pero también estos explosivos son peligrosos si las cargas son fuertes (superiores a 300 gr para la roburita y la westfalita y superiores a 1000 gr para las carbo-

a las exigencias de un explosivo de seguridad se han usado diversos procedimientos ingeniosos a fin de reducir la temperatura de los gases de explosión, hasta impedir que den llama (la cual podría provocar la explosión del grisú). Se han envuelto las cargas y preparado los tacos con agua o con gelatina que contenía hasta 98 % de agua (o con esponjas impregnadas de agua, etc.) Luego se han hecho los tacos con sales que contuvieran mucha agua de cristalización, pero sin buenos resultados, porque el taco era simplemente proyectado muy lejos, sin evaporación del agua. Más segura resultó la mezcla directa del explosivo con sales que contuvieran

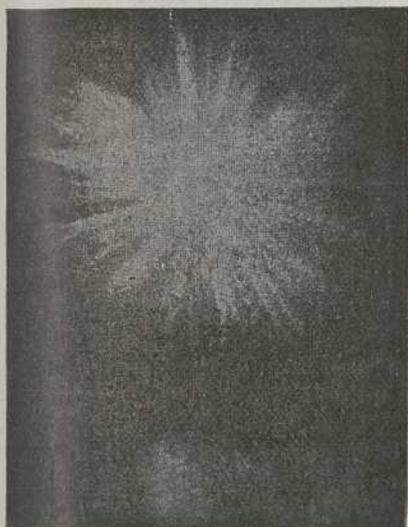


Fig. 59.—100 g de dinamita gelatina.

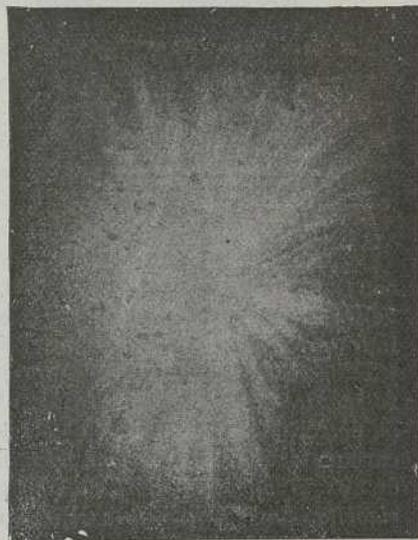


Fig. 60.—100 g de dinamita a la gur.

mucha agua de cristalización, porque ésta, en el momento de la explosión, absorbe mucho calor para evaporarse. Finalmente, se usaron explosivos a base de nitrato amónico, el cual al estallar da:  $\text{NO}_3\text{NH}_4 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ; y la temperatura de explosión del nitrato es sólo de  $1130^\circ$ . Pero como el nitrato amónico es poco explosivo y da poco efecto, conviene unirlo a

nitros, porque entonces se produce una presión instantánea contra la atmósfera (especialmente si la velocidad de reacción es grande) que puede producir una notable elevación de temperatura. Los explosivos que con una carga de 600-800 gr en la cámara de prueba no encienden a la mezcla detonante, se pueden usar con seguridad en las minas con grisú.

La longitud y la duración de la llama del explosivo son también datos importantísimos y, p. ej., la pólvora negra es muy peligrosa en las minas con grisú por la gran duración de la llama y su notable longitud. Son más peligrosos los explosivos que dan mayor dilatación del bloque de plomo (fig. 74) y los que como producto de la explosión dan CO y H, pero no oxígeno, porque aquellos gases para arder (rápidamente) roban oxígeno a la llama del explosivo y casi la sofocan. Un buen explosivo de seguridad deja de ser tal si no está siempre preparado con el mismo cuidado, la misma homogeneidad y los mismos materiales.

otras sustancias, p. ej. dinamita, o explosivo Favier. En algunos casos, además del nitrato, se mezcla cloruro amónico, que al disociarse en caliente absorbe calor de los gases de explosión.

Diversos tipos de estos explosivos han dado buenos resultados: p. ej. la *grisutita* formada por 44 % de nitroglicerina, 12 % de nitrocelulosa y 44 % de sulfato de magnesio cristalizado ( $\text{SO}_4\text{Mg} + 7 \text{H}_2\text{O}$ ); la *roburita*,



Fig. 61.—100 g de roburita.

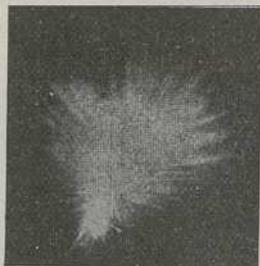


Fig. 62.—100 g de carbonita.

con 82 % de nitrato amónico y 18 % de dinitrobenzeno; la *wetterdinamita* de Nobel con 53 % de nitroglicerina, 14,3 % de kieselgur y 32,7 % de sulfato de magnesio; la *sicurita*, con 37 % de nitrato amónico, 34 % de  $\text{KNO}_3$  y 29 % de nitrobenzol; la *westfalita*, con 94 % de nitrato amónico y 6 % de resina; la *Kohlen-carbonita*, con 25 % de nitroglicerina, 40 % de harina de madera, 30,5 % de nitrato potásico, 4 % de nitrato de bario y 0,5 % de carbonato sódico; la *ammon-carbonita* con 82 % de nitrato amónico + 10 % de nitrato potásico + 4 % de nitroglicerina + 4 % de harina de trigo; la *vigorita*, con 30 % de nitroglicerina, 49 % de clorato potásico, 7 % de nitrato potásico, 9 % de pasta de madera y 5 % de carbonato de mag-



Fig. 63.—100 g de grisutita.



Fig. 64.—100 g de dinamita gelatina con taco de papel mojado.

nesio. Pero tampoco estas sustancias son seguras en el sentido absoluto de la palabra, y con la adición de semejantes materias inertes los explosivos aumentan en seguridad pero disminuyen en potencia.

En 1896, *Schönneweg* y luego *Siersch*, partiendo de la hipótesis de que un explosivo de seguridad será tanto mejor cuanto más corta sea la llama producida por la explosión, han fotografiado las llamas producidas por la explo-

sión libre de cartuchos de 100 gramos, en una noche oscura. La figura 59 corresponde a la llama de la dinamita gelatina; la figura 60, a la dinamita de kieselgur; la figura 61, a la roburita; la figura 62, a la carbonita; la figura 63, a la grisutita, y la figura 64, a la dinamita gelatina cuando se hace estallar con taco de papel humedecido. Como puede verse, estas llamas fotografiadas permiten una orientación, aunque ésta no tenga un valor absolutamente decisivo, porque sobre la placa fotográfica actúan también rayos no luminosos (ultravioletas). Por otra parte, en la figura 59 se ve una mancha luminosa destacada de la llama principal y debida a los gases circundantes, llevados a la incandescencia por el choque de la explosión, o a gases de la explosión que más tarde se han inflamado.

## 9. Explosivos detonantes y cebos

El **fulminato de mercurio** ( $C : N . O)_2 Hg$ , cuya composición y constitución química hemos estudiado en el capítulo correspondiente (tomo I, página 553), fué descubierto por *Howard* en 1799; su constitución fué estudiada por *Gay-Lussac*, *Liebig*, *Gerhardt*, *Kekulé*, etc. Las primeras cápsulas de fulminato de mercurio fueron fabricadas en 1815 por *Durs Egg*. La fabricación requiere muchas precauciones y una observancia exacta de las proporciones de los componentes. Mientras el fulminato de mercurio está húmedo no presenta peligros, pero se hace muy peligroso y requiere grandísima prudencia cuando se manipula en seco.

La preparación se lleva a cabo hoy por el procedimiento de *Chandelon*, que da excelentes resultados: en un matraz de vidrio, de unos 4 litros, se ponen 100 gr de mercurio, a los cuales se añaden 1 000 gr de ácido nítrico a 40° Bé (peso específico 1,383) y se agita hasta la disolución completa; el líquido verdoso resultante se deja enfriar a unos 20° y luego se vierte en un matraz de 5 litros por lo menos, que ya contiene 635 gr de alcohol de 90 %; no importa que el líquido dé sacudidas, humos, etc.: pronto comienza a hervir espontáneamente y a decolorarse, y desprende gases y muchos vapores blancos nocivos (CO, éteres nítrico y acético) y después vapores amarillos de  $NO_2$ .

La masa se oscurece ligeramente y cuando se ha llegado al máximo desprendimiento de humos, se agrega, en varias porciones, primero 80 gr de alcohol al 90 % y después otros 55 gr de alcohol, que atenúan un poco la ebullición. Se deja en reposo hasta que los vapores blancos han desaparecido y entretanto se recoge en el fondo un polvo blanquecino voluminoso: es el fulminato de mercurio. La operación dura en conjunto 15 a 20 minutos y debe verificarse bajo una chimenea con buen tiro o bien cerrar el matraz con un tapón atravesado por un tubo que conduzca los vapores a una chimenea. Terminada la operación, se pasa el producto a un filtro, se lava 10-15 veces con agua, hasta que el líquido filtrado no dé reacción ácida (1) y se extiende el filtro, con el fulminato,

(1) Todos los líquidos filtrados y de lavado se utilizan neutralizándolos primero con lechada de cal o sulfuro de calcio (o bien se descomponen con HCl); de los precipitados se recupera el mercurio; en los líquidos se forma nitrato de bario por adición de witherita, se destila, y del líquido destilado se recupera el alcohol.

al aire, pero no al sol, sobre un papel secante, hasta que esté seco (con 10 % aproximadamente de humedad). Para desecarlo completamente y con mucho menos peligro, en estos últimos tiempos se usan los desecadores al vacío, calentando a temperatura inferior a 40°.

La reacción entre alcohol y nitrato de mercurio comienza sólo en presencia (es decir, después de la formación) de óxido de nitrógeno, o sea cuando el alcohol se transforma en aldehído; en efecto, substituyendo el alcohol por aldehído acético la reacción marcha mejor y es más completa (*E Munroe, 1912*).

Teóricamente, de 100 gr de mercurio se deberían obtener 142 gr de fulminato, pero en la práctica se obtienen unos 125-128. Para preparar 1 Kg de fulminato se consumen 8 Kg de alcohol, que sólo en parte se recuperan, haciendo burbujear en una cuba de agua todos los vapores que se desprenden durante la reacción. En estado seco se vendía en la anteguerra a 12-15 pesetas el Kg; cuando no se consume inmediatamente, se conserva bajo el agua. Si se considera preciso, se puede purificar disolviéndolo en agua caliente (solubilidad 1 : 130) y dejándolo cristalizar en frío. Es blanquecino y a veces ligeramente amarillento (si al ácido nítrico con que se prepara se añade una pequeña cantidad de ácido clorhídrico o de NaCl y un poco de cobre, se obtienen cristales blancos); es venenoso y soluble también en alcohol (1).

Tiene una potencia rompedora extraordinaria a causa de su grandísima rapidez de explosión. Por el choque y por fuerte rozamiento estalla y da una presión de 27400 atmósferas. Calentado lentamente, estalla a 152°. Para manipularlo conviene usar sólo objetos de madera y no de hierro. Como casi nunca se emplea solo en la preparación de cápsulas explosivas, sino que se mezcla con otro tanto clorato potásico y aproximadamente 25 % de sulfuro de antimonio, para evitar peligros de explosión algunos lo amasan con soluciones densas de goma, vierten luego la cantidad deseada en las cápsulas de cobre (cada una vendrá a contener unos 15 a 20 mg de fulminato si se trata de cápsulas para escopetas de caza, o 1 a 1 1/2 gr si son cápsulas destinadas a fuertes explosiones con cartuchos de dinamita) y éstas se desecan con muchas precauciones en desecadores al vacío. Cuando se preparan aquellas mezclas en seco, para evitar explosiones se hace la mezcla en los aparatos representados por las figuras 65 y 66. Un recipiente de cuero *e* contiene un saquito de cuero flexible *f* sostenido por un anillo de gutapercha *g*, el cual está fijado al cuero por los apéndices *h*. El fondo del saquito va unido a algunos cordeles en los cuales están ensartados unos discos de caucho de varios tamaños alternados, cordeles que están fijados al anillo *g*, mientras con otro cordel *n* y mediante la palanca *Pqs* se eleva o se baja el fondo del saquito con objeto de producir fácilmente la mezcla cuando se han introducido los diversos ingre-

(1) **Análisis del fulminato de mercurio** (método de *Brownsdon*): se purifica primero el fulminato disolviéndolo en cianuro potásico y precipitándolo de nuevo con ácido nítrico diluido; se filtra, se deseca con precaución, se pesan 0,04-0,05 gr, se disuelven en 30 cm<sup>3</sup> de agua, se añade 1 gr de hiposulfito, se agita y se lleva con agua a 100 cm<sup>3</sup>; tómanse entonces 25 cm<sup>3</sup> y se valora el álcali puesto en libertad con una solución 1/10 normal de ácido sulfúrico, usando como indicador el anaranjado de metilo.

dientes. Terminada la mezcla, se levanta completamente el fondo del saquito de manera que la mezcla caiga en la envoltura única *d*, que a su vez la deja caer para conservarla en la caja *v*.

Por precaución, durante el trabajo, el operario se protege contra eventuales explosiones, detrás de una pared de palastro en semicírculo *t*. Cárganse después las cápsulas con gran cautela, comprimiendo la carga

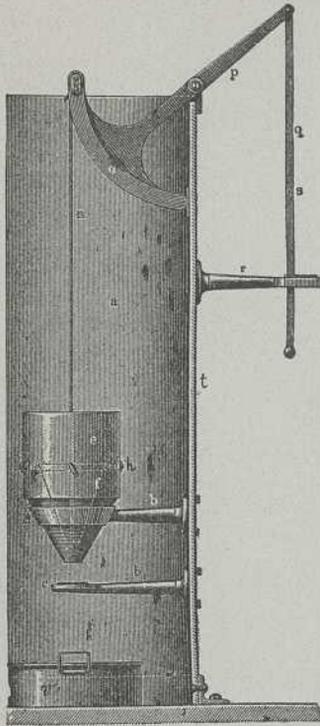


Fig. 65

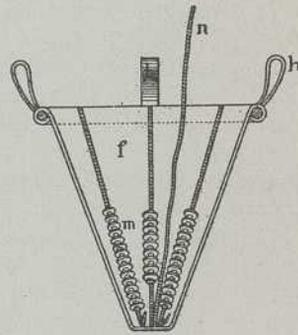
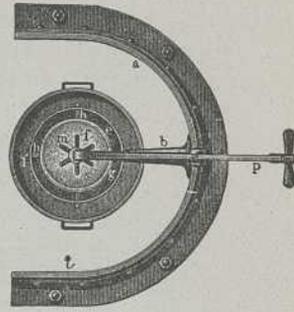


Fig. 66

con máquinas especiales o prensas de pistón que dan una presión gradual hasta 260 atmósferas (el fulminato puro resiste hasta 7000 atmósferas sin estallar, pero si contiene otras substancias, p. ej., arena o polvo de cok u otro cuerpo duro, estalla aun por la más débil presión). En esta operación peligrosa, el operario se halla siempre parapetado detrás de la pared de hierro.

**Cebos, detonadores, cápsulas, mechas.** Los cebos sirven para provocar la explosión de las substancias explosivas; para la pólvora negra basta producir una chispa en la masa mediante una mecha encendida, pero para los explosivos a base de nitroglicerina y de algodón fulminante, tanto las mechas como la misma pólvora negra son incapaces de provocar su explosión: cuando más, producen su encendimiento. En estos casos se recurre a las cápsulas de fulminato de mercurio, que estallan por simple percusión o por la acción del calor, produciendo la verdadera onda explosiva capaz

de provocar la descomposición instantánea, o sea la explosión hasta de grandes masas de explosivo con tal se elijan las convenientes magnitudes de las cápsulas (1), pues de no ser así, si se trata de economizar fulminante, la carga de explosivo deja de dar todo su efecto, y en parte no estalla. El algodón pólvora comprimido, húmedo o parafinado requiere cebos más poderosos y especiales, formados por algodón pólvora seco, que se hace estallar mediante detonadores de fulminato de mercurio.

Las cápsulas de inflamación contienen también un poco de clorato potásico, a diferencia de las cápsulas detonantes.

Las pólvoras sin humo exigen cápsulas de inflamación de llama muy caliente, lo que se obtiene agregando al fulminato una substancia combustible, o como hizo el Dr. *Brownsdon* y la *Kings-Norton Metal Company*, agregando un poco de polvo de aluminio.

*Bielefeld* en 1900 había hallado que bastaba poner una pequeña cantidad de fulminato de mercurio sobre el trinitrotolueno o sobre otros nitroderivados aromáticos para obtener un excelente detonante. En Alemania buena parte de las cápsulas son hoy a base de trinitrotolueno. También se fabrica hoy como detonante la *tetranitrometilnilina* (*tetrilo*).

*Wöhler* y *Matter* (1907) opinan que bastan pequeñas cantidades de acidas de plata para substituir el fulminato de mercurio.

En 1908 *Hyronimus* propuso la acida o nitridrato de plomo  $(N_3)_2Pb$  (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 530) como substitutivo del fulminato de mercurio, pero no siempre es ventajoso.

Mientras antiguamente para las dinamitas a base de kieselgur se usaban comúnmente cápsulas de fulminato N. 3 y sólo en casos excepcionales se empleaba el N. 5 (*double-force*), hoy en cambio, especialmente para los explosivos de seguridad, se usa comúnmente el N. 6 y a veces el N. 8 (2 gr de fulminato de mercurio) con objeto de obtener la explosión completa del explosivo.

La explosión de las cápsulas o cebos, y por lo tanto de los cartuchos o de las cargas de explosivos, en los trabajos de minería y para usos de guerra, se produce eléctricamente o con mechas.

Las *mechas* deben arder con determinada velocidad, para dar tiempo al minero de ponerse a salvo antes de que ocurra la explosión; satisfacen enteramente a esta exigencia las *mechas Bickford* (ideadas en 1831 por el

(1) Comercialmente se tienen las siguientes numeraciones de las cápsulas según la cantidad de fulminato que contienen:

Denominación comercial	Carga por un detonador en gramos	Dimensiones en mm		Precio de 1000 detonadores más comunes (en 1910)
		Longitud	Diámetro	
N.º 1	0,3	16	5,5	15,—
» 2	0,4	22	5,5	17,—
» 3	0,54	26	5,5	19,—
» 3 bis	0,54	28	6,—	19,—
» 4	0,65	30	5,5	21,—
» 5	0,8	35	6,—	23,5
» 6	1,—	35	6,—	25,—
» 7	1,5	40	6,—	27,—
» 8	2,—	45	6,—	27,5
» 8 bis	2,—	45	6,8	30,—

inglés Bickford) formadas por cuerdas compactas preparadas de un modo especial con filamentos de yute o de algodón superpuestos en espirales que se envuelven en sentidos opuestos e impermeabilizados si conviene con alquitrán y gutapercha. Estas mechas o cuerdas, de 5 mm de espesor, tienen un hueco central, que se llena con pólvora negra, finamente granada y comprimida. Una mecha así preparada arde con la velocidad de 1 m en 90 segundos. Para producir la explosión de una carga de pólvora negra basta que el extremo de la mecha se introduzca y fije en la masa de la pólvora, de modo que ésta arda en cuanto llegue a ella el fuego de la mecha.

Estas mechas Bickford adquirieron importancia práctica a partir de 1867 cuando para los trabajos de mina se comenzó a emplear la dinamita.



Fig. 67



Fig. 68

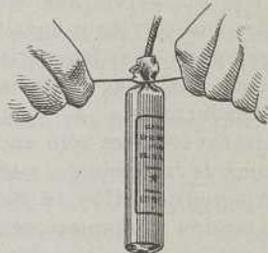


Fig. 69

Para las cargas de dinamita, gelatina-dinamita, gomas explosivas, o gelatinas explosivas, se necesita cebo al fulminato de mercurio que haga estallar un cartucho de dinamita, el cual hace estallar a su vez (sin cebo) a los demás cartuchos que lo rodean. La mecha, cortada sin producir hilachas, se introduce hasta el fondo de la cápsula de cobre que contiene el fulminato de mercurio y se fija a ella oprimiéndola en el extremo con tenazas especiales (fig. 67); después se abre el papel pergamino en un extremo del cartucho y se introduce la cápsula (fig. 68); luego se aplica el papel alrededor de la mecha y se ata fuertemente con bramante, de manera que la cápsula y la mecha no puedan desprenderse del cartucho (fig. 69), con lo cual queda aplicado el cebo.

Obtiénense mechas ordinarias, pero muy irregulares, impregnando un cordoncito blando de algodón con nitrato de plomo o nitrato potásico; estas mechas se deben desecar antes de usarlas, porque son higroscópicas. También se puede impregnar el cordón con una pasta preparada con goma y pólvora negra finísima, desecándola después. Con algodón fulminante se preparan mechas casi instantáneas.

Ya hemos señalado la importancia del taco para obtener el máximo efecto en la explosión; sabemos que conviene obturar el orificio o todo el espacio que ha quedado libre, una vez introducido el cebo en la carga, con tierra o arcilla, y si la explosión ha de producirse al aire libre, se cubre la carga con tierra o con piedras.

Las mechas eléctricas sirven especialmente para los cebos de dinamita y fulminato y también para determinar la explosión simultánea de varias

minas con efecto mayor que con explosiones aisladas, y para las galerías que contienen grisú, pues éste podría estallar con las mechas en combustión. Un delgado hilo de platino, en espiral, está fijado en contacto con un poco de fulminato seco, que se halla superpuesto al fulminato de mercurio de la cápsula; los dos extremos del hilo van unidos a dos alambres separados y aislados procedentes de un pequeño aparato encendedor (una pila, un acumulador o una pequeña dinamo de mano) que produce la corriente eléctrica destinada a poner incandescente el hilo de platino que provoca la explosión. A menudo, y más cómodamente, por eliminarse la sutilísima y frágil espiral de platino, se produce la explosión con una chispa eléctrica que se hace saltar entre dos puntas de platino muy próximas e introducidas en una mezcla de clorato potásico y sulfuro de antimonio contenida en la cápsula; el encendedor está formado en este caso por un aparato análogo a la botella de Leyden (*explosor Bornhardt*) que da una corriente de alta tensión, o por el de puñetazo («*coup de poing*»), que utiliza las corrientes inducidas (*explosor Bréguet*) y que puede situarse a cualquier distancia de la mina, prolongando suficientemente los hilos conductores.

Usábanse antes sólo encendedores con corriente de alta tensión con máquina de frotamiento, y sólo *Bréguet* usaba encendedores con corriente de baja tensión. Hoy se tiende a usar encendedores con corriente de baja tensión conjuntamente con encendedores de magneto, rebajando así el peligro de inflamación de los gases inflamables en las minas. Antes no se podían usar alambres conductores demasiado largos, porque la corriente llegaba al extremo debilitada, y por esto era preciso aumentarla mucho a la partida. En cambio hoy día el encendedor puede tenerse muy lejano porque los alambres conductores se proveen en diversos puntos de relés que mantienen constante la corriente.

*Lauer y Tirmann* prepararon encendedores de rozamiento que se encienden desde lejos con hilos.

*Girard* obtuvo mechas detonantes llenando tubos de plomo con nitrohidrocelulosa, y estirándolos luego hasta el diámetro de las usuales mechas de seguridad. Semejantes mechas fueron preparadas desde 1906 rellenas de melinita y mejor de trinitrotolueno.

Las mejores de estas mechas son las de inflamación espontánea propuestas por el general *Hess* y usadas por el ejército austro-húngaro: primero estaban formadas con un alma de cuatro filamentos cubiertos de fulminato de mercurio, pero desde 1903 *Hess* hizo más lentas estas mechas agregando 20 % de parafina dura al fulminato de mercurio.

Aun estando anudadas estas *mechas instantáneas* se comportan como una cápsula detonante y evitan la inflamación eléctrica. Pueden también cortarse y golpearse sin peligro.

Estas *mechas detonantes* (1910) en cuya alma se pone polvillo de explosivo comprimido que tiene una velocidad de detonación de 5000 m por segundo (ácido pícrico o trinitrotolueno), se usan así: el cordoncito de mecha está doblado en dos y la parte donde existe la doblez se inmerge y asegura en el cebo, mientras las dos extremidades se aproximan al exterior y se encienden simultáneamente; en el punto donde se encuentran las ondas explosivas el choque es tal que se suman las ondas produciendo una velo-

cidad de detonación de 10 000 m por segundo y así se obtienen explosiones más completas de las cargas de explosivo, con mayor rendimiento práctico.

## 10. Explosivos diversos

En estos últimos años ha habido una emulación vivísima entre los diversos fabricantes, para preparar pólvoras nuevas, destinadas a usos especiales o especialísimos (¡hasta pólvoras para el tiro de pichón!) y aun pólvoras de mina más económicas que la pólvora negra. En las pólvoras que deben usarse en seguida o que deben conservarse en almacenes muy secos, de modo que no pueda temerse que absorban humedad, se ha substituído el nitrato potásico por el *nitrato sódico* (aunque sea más higroscópico), porque es más barato y en igualdad de peso da más oxígeno; el carbón se substituyó en parte por otras substancias orgánicas (alquitrán, serrín, harina y hasta estiércol de caballo). Estas pólvoras, cuyo éxito fué efímero, llevaron en el comercio los nombres más extravagantes (*violeta, gunn, fulôpit, pirolita, pudrolita*, etc.).

La *normanita* es una pólvora inglesa para trabajos en galería, formada por 33 % nitroglicerina + 45 %  $\text{KNO}_3$  + 1 1/2 % algodón colodión + 8 % harina de madera + 11 % oxalato amónico + 1 1/2 % carbón de madera. La *Faversham* contiene 80-90 % nitrato amónico + 9-11 % trinitrotolueno y otros diversos productos.

La *rexita* contiene 7 1/2 % nitroglicerina + 66 % nitrato amónico + 14 %  $\text{NO}_3\text{Na}$  + 7 1/2 % trinitrotolueno + 4 % harina de madera y menos de 1 % humedad. La *amonal*, que también se usó como explosivo rompedor en la guerra europea, se usaba antes para minas y está formada por una mezcla de 3 % de aluminio en polvo grueso + 4 % trinitrotolueno + 93 % nitrato amónico; arde lentamente y estalla sólo con fuertes cebos (fué propuesta por *Escales y Dekman* en 1899-1900).

Otros tipos especiales de dinamitas fueron señalados en la pág. 131.

### Cuestiones prácticas acerca de los explosivos

**Dstrucción de los explosivos.** En diversos casos se debe recurrir a la destrucción de los explosivos, cuando han sido alterados o en parte descompuestos, o cuando se tienen restos de las muestras analizadas y que no conviene conservar. La destrucción de la pólvora negra es muy fácil, porque basta introducirla en el agua para disolver todo el nitro, y quemar luego el residuo, en cuanto se haya desecado. Pero con agua no se pueden destruir la nitroglicerina ni las diversas dinamitas; conviene separarlas con cautela del cebo y de la envoltura (hasta del papel pergamino) y disponer los cartuchos en fila, uno en pos de otro, apoyados sobre una larga cinta de papel en un campo purgado de piedras, lejos de toda vivienda; después de haberlos rociado con petróleo se aplica al primer cartucho una larga mecha, que el operador enciende alejándose después con presteza. La mecha provocará el encendimiento de los cartuchos y

éstos arderán sin estallar. Si se trata de cartuchos de dinamita helada, alterada, la manipulación es peligrosa, y por esto conviene usar todas las precauciones, haciéndolos estallar uno a uno, al aire libre, con una cápsula de fulminato y mecha. Para destruir la nitroglicerina, se puede amasar con serrín y quemarla del modo descrito.

Si se trata de pequeñas cantidades de explosivos, se pueden quemar en trocitos como guisantes, y los pequeños residuos de dinamita se pueden descomponer calentándolos en baño maría con una solución alcohólica concentrada de sosa cáustica, agitando con frecuencia.

**Depósito, conservación y expedición de los explosivos.** Las fábricas de explosivos distan 1 000 m de todo edificio habitado y de las carreteras frecuentadas. En algunas naciones (Austria, Italia, Francia y en parte Alemania), se distribuyen los explosivos ya confeccionados en varios pequeños almacenes, al lado de los locales de fabricación, construídos todos de madera para que se produzca el mínimo de proyecciones en caso de explosión, separados unos de otros por grandes obstáculos (*trincheras*) de tierra tan altos como el almacén, destinados a detener la onda explosiva, o el material proyectado en caso de explosión de uno de los almacenes próximos. En algunas fábricas se construye sobre el almacén una suerte de ancho andamio cubierto con mucha tierra (*blindaje*) con objeto de detener o amortiguar el choque de los proyectiles que cayeren de lo alto en caso de explosión de otro almacén. En cambio, en Inglaterra se parte del concepto de que dados los perfectos sistemas de fabricación y de verificación física y química de los explosivos, no se debe admitir la posibilidad de una explosión, y por esto construyen grandes y sólidos almacenes de hierro y cemento con paredes de metro y medio de espesor. La distancia entre los almacenes varía entre 100 y 200 m según contengan más de 2 000 ó de 10 000 Kg de explosivos. El pavimento es de madera y los almacenes se calientan por tubos de vapor, en invierno, para evitar la congelación de los explosivos. En general no existen ventanas, sino sólo dobles puertas y pequeños ventanillos; y rara vez se emplea alumbrado artificial, pero en caso necesario, se produce éste con lámparas situadas parte afuera de los ventanillos, o lámparas eléctricas con varias envolturas de cristal y herméticamente cerradas con gutapercha; algunos hasta rodean las lámparas eléctricas con agua.

Todo el que entra en los almacenes debe llevar zapatos de fieltro o de cuero sin clavos.

El mayor peligro de explosión no está en la descomposición fortuita del explosivo, sino en el rayo. Cuando amenazan grandes temporales, se suspende la fabricación y los almacenes se protegen siempre con todo cuidado, y con todos los medios modernos, contra los peligros del rayo (1).

(1) En general, la protección con pararrayos se funda en el hecho de que el rayo no produce daños cuando en su trayecto encuentra buenos conductores de la electricidad, suficientemente extensos. Pero el peligro es siempre grande si en el interior o en el exterior de los edificios protegidos existen masas buenas conductoras de la electricidad, y en particular, las tuberías de hierro o de plomo desvían y fraccionan a veces el rayo, aun a su paso a través del pararrayos.

La fábrica de dinamita Nobel, en Krümmel del Elba, sufrió en 1900 una fuerte

También los sistemas de embalaje y de carga de los explosivos en los vagones para el transporte están detalladamente regulados: en Inglaterra, con una legislación completa de 1875; en Alemania, con una de 1905 y 1909; en España (1) y en Italia, con una serie de leyes y reglamentos de diversas fechas. En todo caso, cada expedición debe ir precedida de un permiso de la Autoridad y del aviso a todas las estaciones del trayecto. Los explosivos viajan sólo en ciertos días y en ciertos trenes y antiguamente debían ir acompañados hasta su destino por agentes especiales. En Alemania tienen libre curso el clorato y el perclorato. Por lo demás, de 265 accidentes en la industria de los explosivos, sólo 0,6 se refieren al transporte, y esto se debe a la gran estabilidad de los explosivos modernos.

explosión, porque el rayo, dando en el tubo de hierro del aire comprimido, fué conducido a los aparatos de fabricación de la nitroglicerina, aun llenos, y éstos estallaron.

El principio de *Franklin*, según el cual una barra de metal terminada en punta debería servir para descargar hacia el suelo las grandes cargas eléctricas de las nubes, no puede ser aplicado a las fábricas de explosivos, porque unas pocas barras sobre los edificios no descargan de un modo sensible a las nubes, sino que pueden servir sólo para conducir eventualmente al suelo el rayo cuando ya ha saltado. Mucho más racional es el principio de *Faraday*, en virtud del cual se procura descargar la electricidad de las nubes, o si es caso conducir al suelo el rayo, con varios alambres, para impedir que se subdivida, pero sin que se formen circuitos secundarios productores de chispas. Según Faraday, la protección más segura contra el rayo consiste en una jaula metálica que envuelva o cubra el local que se ha de defender, y realmente, muchos depósitos militares de pólvora han sido así eficazmente defendidos. El profesor *Weber* propuso en 1900 la protección de la fábrica de explosivos de Krümmel fijando a columnas de hierro redes de alambre de hierro galvanizado, de 88 mallas por m<sup>2</sup>, provistas de espigas metálicas, con objeto de formar una suerte de techumbre a uno o dos metros por encima de los almacenes o fábricas protegidas. Las columnas también están provistas de puntas en sus extremos superiores, y sirven para conducir al suelo la descarga eléctrica. En los alambres que forman la red deben evitarse las curvas bruscas, para facilitar la conducción e impedir las desviaciones del rayo. Sobre los edificios de la fábrica de Krümmel, con 24 000 m de alambre, existen 5 millones de puntas, y siendo tan numerosas, realmente pueden contribuir a la descarga de las nubes y con seguridad a conducir el rayo, cuando salta, al suelo. Lo ideal sería emplear alambre de cobre de 1 cm de diámetro, pero esto representaría un gasto enorme. El contacto con la tierra se dispone en puntos húmedos, con raíles o trozos de hierro, a 1 ó 2 metros bajo el suelo. También las tuberías metálicas y los aparatos metálicos de las diversas secciones de la fábrica, cuando no pueden ser substituídos por tubos de caucho, se enlazan a la conducción de tierra de los pararrayos, para evitar la producción de chispas en las descargas del rayo.

Algunos proponen aislar eléctricamente (en lo posible) los grandes aparatos de fabricación en los distintos locales, tanto del pararrayos como de la tierra.

(1) En *España* la ley de 17 junio 1864 prescribía en su art. 6.º que el Ministerio de la Gobernación debía dictar reglas de policía y seguridad pública sobre fabricación, almacenamiento y expendición de pólvora y substancias explosivas; la R. O. de 11 de enero 1865 se dictó para el cumplimiento de aquella ley, y en 7 de octubre de 1886 otra R. O. reguló detalladamente esas cuestiones. En 9 de enero de 1893, 14 julio 1894, 27 noviembre 1897, 20 nov. 1913, 27 mayo 1914, 25 marzo y 29 abril 1914 (referentes éstas al transporte por mar), 31 julio 1914 (transporte en automóviles), otras RR OO. reprodujeron o ampliaron la de 1886. Más adelante, en Estadística, se hallarán las demás disposiciones vigentes en España respecto a fabricación y expendición de explosivos, con posición de los mismos, etc.

**Análisis de los explosivos.** La determinación cuantitativa de los componentes de la pólvora negra es relativamente sencilla: 10-20 gr de la muestra que se va a analizar, se ponen en un desecador hasta peso constante (la pérdida de peso = *humedad*); luego se tratan con agua caliente para separar el *nitro*, que se pesa o analiza aparte; del residuo desecado se separa el *azufre* en un aparato Soxhlet, con sulfuro de carbono o fotógeno. Junto con el carbón quedan el grafito y otras impurezas (serrín, carbón mineral, etc.), que se pueden identificar al microscopio.—En las pólvoras también se determina la densidad con los *volúmetros*, y el tamaño del granaje y la cantidad del polvillo no granado con tamices especiales.

El *análisis de las dinamitas* y de las pólvoras sin humo es más complejo y debe llevarse a cabo con más precaución. En las *dinamitas de bases inertes* se determina la cantidad de nitroglicerina, la humedad y la porción inerte: 8-10 gr de dinamita, cortada en trozos como guisantes mediante una espátula de madera o de hueso, se pesan sobre un vidrio de reloj, se ponen en un desecador de cloruro de calcio (no de ácido sulfúrico) y se dejan en él algunos días, hasta peso constante: la pérdida de peso da la *humedad*. La masa así desecada se extrae con éter puro, seco, exento de alcohol, en un extractor común Soxhlet, de la misma manera que se procede a la extracción de las grasas, pero calentando con agua caliente a 50-60° y destilando luego el éter con agua caliente a 40-50°, lejos de toda llama. Cuando el éter está casi completamente evaporado, la nitroglicerina se vuelve turbia, y cuando todo está evaporado, vuelve a presentarse transparente; entonces se lleva en seguida a un desecador con cloruro de calcio, se hace el vacío y se pesa después la *nitroglicerina*, habiendo proseguido la desecación hasta peso constante. El residuo que queda en el extractor Soxhlet (kieselgur o materia inerte) se deseca a 60-70° y se pesa. A veces basta pesar este residuo y deducir la cantidad de nitroglicerina por diferencia con el peso de la substancia pesada; el resultado es bastante exacto y la operación es más rápida y menos peligrosa.

Las dinamitas de *bases activas* (1) son a veces de composición compleja

(1) Cuando se tienen *dinamitas de bases activas* (dinamitas gomas, gelatinas explosivas, etc., formadas por nitroglicerina, algodón colodión o algodón fulminante, nitratos, serrín de madera, etc., etc.), *Stillmann* y *Austin* (1906) proponen el procedimiento analítico que vamos a describir someramente: La *humedad* se determina en 10 gr del modo arriba expuesto; después, la masa seca se extrae, en frío, varias veces con una mezcla de 1 parte de alcohol y 2 partes de éter. El residuo (A), una vez desecado, se pesa (véase más adelante su análisis); la solución se deja evaporar en frío, hasta que quedan 100 cm<sup>3</sup>, a los cuales se agregan otros 100 cm<sup>3</sup> de cloroformo, para precipitar el algodón colodión; se decanta el líquido sobre un filtro de tela, seco y tarado, y luego con cloroformo se pasa todo el algodón colodión al filtro, se deseca en estufa a 40°, se pasa al desecador y se pesa (como verificación, se redisuelve en alcohol-éter, se precipita con cloroformo, se recoge en el filtro, se deseca a 40°, se separa el colodión del filtro y se pesa sobre vidrios de reloj, una vez desecado completamente en el desecador). El líquido decantado y filtrado, una vez separado el colodión, se evapora en vaso tarado, y después de haberlo desecado al vacío se pesa la *nitroglicerina*.

Si en la nitroglicerina existen vestigios de nitratos, éstos se extraen repetidamente con un poco de agua y después de evaporar el líquido se pesan.—Si en la nitroglicerina existen también resina, parafina o vestigios de azufre, la mezcla de nitroglicerina se valora con exceso de sosa cáustica alcohólica normal,

y entonces el análisis no resulta fácil, pero en general se separa la nitroglicerina y el algodón colodión de lo restante con mezclas de alcohol y éter, de las cuales se precipita después el algodón colodión con cloroformo.

La resistencia de la nitroglicerina y de las dinamitas al calor se determina como para la nitrocelulosa, extrayendo la nitroglicerina de la dinamita por desalojamiento con agua o mezclando las gelatinas explosivas con el doble de su peso de creta, antes de la extracción con disolventes; deben resistir no menos de 15 minutos a 70° sin teñir el papel de almidón yodurado. En contacto con papel azul sensible de tornasol, no deben dar ni aun débil coloración roja; lo contrario, sería indicio de un principio de descomposición.

Las dinamitas no deben trasudar nitroglicerina ni en frío ni en caliente, lo cual sería indicio de mala preparación.

En la *nitrocelulosa*, además de la prueba de solubilidad en una mezcla de una parte de alcohol y 2 partes de éter, que disuelve al algodón colodión y no al algodón pólvora, se determina a menudo el nitrógeno con el nitrómetro de Lunge (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 100) desliendo la nitrocelulosa en  $H_2SO_4$  concentrado, o bien se usa el método de Schlösing, como se hace en Francia para establecer el tipo de nitrocelulosa: en un matraz de 150  $cm^3$  se ponen 25 gr de sulfato ferroso puro en polvo y 0,7 a 0,8 gr de nitrocelulosa; se agregan 70-80  $cm^3$  de ácido clorhídrico, se agita, se pone el tapón con tubo de desprendimiento y tubo de burbujeo, por el cual llega una corriente de anhídrido carbónico, y cuando todo el aire ha sido desalo-

---

en caliente, valorando el exceso de álcali con ácido normal en presencia de fenoltaleína como indicador; a 1  $cm^3$  de álcali normal, empleado en la saponificación, corresponden 0,0757 gr de *nitroglicerina* (en el caso de que no exista resina). Terminada la valoración y una vez evaporado casi a sequedad el líquido, para desprender el alcohol, se diluye con agua y se sacude con éter en un embudo de llave.

Después se decanta el éter, se evapora y se pesa la *parafina* que ha disuelto. El líquido acuoso, una vez decantado el éter, se calienta con un poco de bromo para oxidar el azufre, se acidula con HCl, se hierve y se recoge sobre un filtro tarado la *resina* mientras en el líquido filtrado se precipita con  $BaCl_2$  el ácido sulfúrico procedente de la oxidación del *azufre*.

La nitroglicerina se puede determinar también por diferencia, si del peso primitivo de la substancia se resta el residuo insoluble *A*, la parafina, la resina, el azufre y los nitratos pesados después.

El residuo *A* insoluble en alcohol y éter se extrae con agua caliente; la parte insoluble se deseca a 70° y se pesa (*B* = serrín de madera + azufre + substancias minerales insolubles), se extrae el *azufre* con sulfuro de carbono, se pesa y se resta del peso *B* para tener por diferencia el peso del *serrín*, del cual se resta el peso de las cenizas que el mismo deja por calcinación, en el caso de contener también substancias minerales.

La solución acuosa obtenida de *A* se evapora, se deseca a 110° y se pesa (*C* = nitratos + carbonatos + a veces ciertos extractos de madera), esta mezcla se trata con un poco de ácido nítrico, se evapora, se deseca y se pesa (*D*); de la diferencia de peso se puede deducir el del carbonato (por el  $CO_2$  desprendido).

La masa *D* se funde, se calcina, se enfría, se trata con un poco de  $HNO_3$  diluido, se evapora, se deseca a 110° y se pesa (*E*); este peso da el nitrato sódico y potásico. Restando de *C* el peso de los nitratos (*E*) y de los carbonatos, queda el de los extractos, y el del nitrato amónico si también lo había, en cuyo caso se determina en el líquido acuoso *A* desprendiendo de una porción el  $NH_3$  por los procedimientos usuales.

jado, se superpone al tubo de desprendimiento, que penetra en una cuba de mercurio, una campanita graduada, mitad llena de mercurio y mitad de solución de sosa cáustica. Calentando el matraz hasta la ebullición, el líquido se ennegrece y en 10 minutos todo el gas  $\text{NO}$  se ha desprendido y por último se hace pasar  $\text{CO}_2$  para recoger los últimos vestigios de óxido de nitrógeno. Del volumen de este gas, determinado por el método ordinario, se deduce mediante tablas la correspondiente cantidad de nitrógeno.

La cantidad de algodón no nitrado se determina haciendo hervir 5 gr de substancia con una solución saturada de sulfuro de sodio, dejando en reposo por 24 horas, decantando el líquido y repitiendo el tratamiento con

sulfuro sobre el residuo; éste, por último, se recoge sobre filtro de tela tarado, se lava con agua hirviendo, se deseca y se pesa.

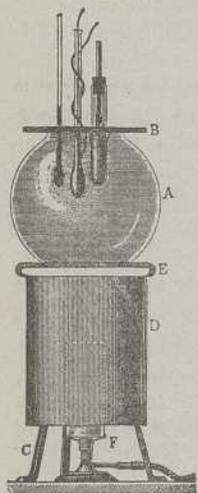


Fig. 70

La prueba de *resistencia al calor* (prueba Abel) de la nitrocelulosa, es importante porque permite comprobar en todo momento la marcha de la fabricación, y además se usa para el ensayo de la nitroglicerina. Un globo de vidrio A de boca ancha y sin cuello, de 20 cm de diámetro (fig. 70) se llena casi completamente de agua y se tapa con un disco de cuero provisto de 4 orificios con resortes para sostener tubos de ensayo; inferiormente, está calentado el globo por una lamparilla F, situada debajo de una tela metálica y rodeada por la envoltura D. Por el orificio central se introduce un termómetro, por otro orificio un termo-regulador, si es necesario, y en los otros dos se fijan los tubos de ensayo que se introducen en el agua caliente, y en cuyo fondo se pone la nitrocelulosa (1 a 3 gr) o la nitroglicerina (2 cm<sup>3</sup>) que se analiza; el tapón que cierra estos tubos lleva un gancho del cual se suspende un papel al

almidón yodurado (engrudo de almidón + IK) humedecido en la mitad superior con una gota de glicerina diluida.

La temperatura del baño se mantiene a 82°; en Francia la pólvora B se ensaya a 110° y en otras naciones las pólvoras sin humo se prueban hasta 130°, haciendo pasar una corriente de aire por la substancia explosiva caliente. La prueba termina cuando aparece una ligera coloración parda en la línea de separación de la glicerina. Un buen algodón pólvora resiste a 80° por media hora sin dar señal de coloración parda sobre el papel.

Si la nitrocelulosa está estabilizada, incorporándole un poco de bicarbonato sódico o de carbonato de calcio resulta menos estable al ensayo Abel (1).

(1) La sensibilidad de este ensayo es (según Will 1902 y Egerton 1913) muy grande y bastan 0,0000016 gr de ácido nitroso para ser revelado en 100 gr de explosivo. Pero se dió el caso de que algunos fabricantes en Inglaterra, hace algunos años, agregaron ciertas substancias (p. ej., cloruro mercúrico, aldehído fórmico, etc.) para enmascarar la inestabilidad de sus pólvoras. También hay que tener presente que la sensibilidad de la reacción puede ser influida por la mayor o menor sensibilidad del papel reactivo, es decir, de la manera como éste ha sido

**Medición de la presión y del calor de los gases desarrollados por los explosivos.** La potencia de un explosivo se deduce principalmente de la cantidad de calor que produce cuando estalla (pág. 93), y ese calor se mide con la bomba calorimétrica de Berthelot Mahler (*Quím. inorgánica*, tomo I, pág. 656). Provócase la deflagración mediante una chispa eléctrica y si en el interior de la bomba se mantiene una fuerte presión mediante aire (o mediante nitrógeno, en el caso de algodón fulminante, porque éste tiene deficiencia de oxígeno y no conviene dárselo para conservar las condiciones en que se verifican las explosiones ordinarias) los productos de la deflagración son casi idénticos a los de las explosiones. Las bombas calorimétricas están construídas de un modo especial y con diversos accesorios que permiten analizar y medir los gases producidos en la descomposición del explosivo tanto a baja como a elevada presión.

La presión de los gases producidos por la explosión en una envoltura resistente *C* (figura 71) de plancha de acero dulce envuelta por alambre de acero, se mide indirectamente y por comparación, por el aplastamiento mayor o menor sufrido por un cilindrito de cobre *Z* (*crusher*) de 13 mm de altura y 8 mm de diámetro, situado entre una base fija (*d*) y un pistón de acero templado (*a*), de superficie conocida, que le transmite la presión de los gases producidos en la explosión. La cámara *C* en que se produce la explosión está fijada y cerrada entre dos gruesas placas de hierro forjado *D* y *D'* sujetas por 6 gruesos pernos *B*. La deflagración se produce con un hilo de platino puesto incandescente por la corriente eléctrica que procede de los dos bornes *b*. Para obtener resultados exactos, es indispensable que en el aparato no existan ni puedan producirse fugas de gas, porque entonces existiría también peligro de proyecciones, dada la temperatura, de 2000 a 3000 grados y la presión,

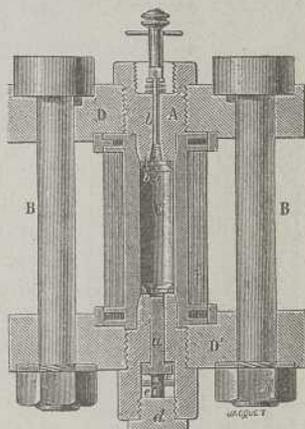


Fig. 71

preparado. Este ensayo se practica en un local con aire puro, lejos de las más ínfimas emanaciones de ácido nitroso. Como la descomposición de las pólvoras es gradual, en ese ensayo se establece también la duración (p. ej. 30 min.).

**Ensayo Angeli.** Cuando los explosivos a base de éteres nítricos contienen disolventes (éter, alcohol, acetona, etc.) o sustancias estabilizantes, el ensayo Abel es insuficiente porque la reacción de los vapores nitrosos es impedida o retardada. *A. Angeli* en 1917 propuso substituir el ensayo Abel por el ensayo cualitativo de la acidez del siguiente modo: el explosivo recortado en escamas delgadas se pone en un tubo de ensayo, se agita con agua adicionada de algunas gotas de solución alcohólica al 0,2% de *dimetilaminoazobenceno*; si las escamitas quedan teñidas de amarillento es que no son ácidas y están bien conservadas; pero si se tiñen de rojo son ácidas y el explosivo está alterado.

**Ensayo con la vasija plateada;** úsase en Inglaterra y en Italia y se determina el número de horas requerido para elevar en 2° la temperatura de un explosivo colocado en un matracito plateado (de 100 cm<sup>3</sup> y hasta 300 cm<sup>3</sup>) mantenido en un baño a temperatura constante de 80°.

de algunos millares de atmósferas, de los gases producidos por la explosión.

Las deformaciones del *crusher* se ven en tamaño casi natural en la figura 25 (pág. 98).

La *sensibilidad* de los explosivos para el *choque* se determina de una manera empírica dejando caer un peso dado de hierro (*ariete* o *maza*, fig. 72) de diversas alturas sobre cierta cantidad de explosivo situado sobre un bloque de hierro, hasta producir la explosión. La *sensibilidad* para el *calor* se determina aproximadamente echando trocitos del explosivo sobre mercurio calentado a temperatura cada vez más elevada, hasta que el explosivo deflagra.

Cuando no puede determinarse directamente, o por comparación de los efectos prácticos, la *fuerza de los explosivos*, es preciso recurrir a pruebas indirectas, que no siempre corresponden a los efectos reales.

Para evitar equívocos de interpretación o de definición, llamaremos *fuerza de un explosivo* ( $f$ ) al producto del volumen  $v_0$  del gas producido por la unidad de peso del explosivo y medido a  $0^\circ$  centígrados, por la presión  $p_0$  (1,033) correspondiente a 760 mm de mercurio y por la temperatura absoluta  $T$  (calculada por los productos de la reacción), dividido todo por 273; por consiguiente:  $f = \frac{v_0 p_0 T}{273}$ .

Para la determinación indirecta de la fuerza de los explosivos progresivos, sirve el aparato de *Guttman* (fig. 73): sobre un bloque de acero a taladrado (diámetro del orificio: 35 mm) se atornillan dos piezas de acero  $b$  y otra  $g$  con cápsula para provocar la explosión. Encima hay un gatillo  $m$  que se dispara a distancia mediante un cordel, y produce la detonación de la cápsula. Desatornillando una de las piezas  $b$  se puede cargar el aparato, introduciendo primero un cilindro de plomo de 35 mm de diámetro y 40 mm de longitud, que va a cerrar herméticamente la boca mayor del cono de la derecha, luego un disco de acero y uno de cartón del espesor conveniente para dejar en medio 20 gr de pólvora que se introducen después, colocándolos bajo la cápsula  $h$ ; siguen un disco de cartón, uno de acero y un cilindro de plomo igual al anterior, y que viene a cerrar herméticamente

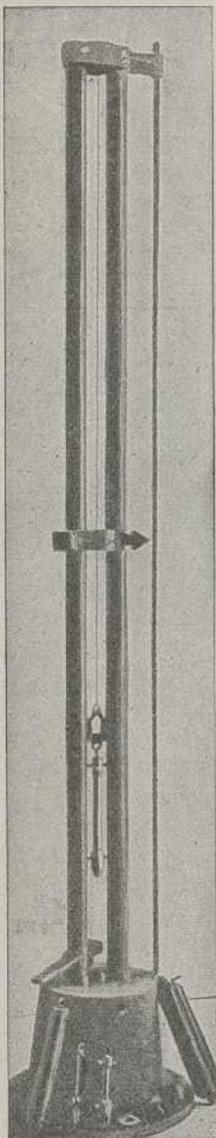


Fig. 72

el cono de la izquierda cuando se atornilla la pieza  $b$ . Cuando se provoca la explosión, los gases resultantes, no teniendo salida alguna, empujan los cilindros de plomo hacia los conos de derecha e izquierda, y de la

altura de los conos de plomo resultantes se deduce la fuerza del explosivo, por comparación con un explosivo tipo.

Para los explosivos lacerantes, resulta mejor la prueba con el *bloque de plomo Traulz*, de forma cilíndrica, que tiene 200 mm de altura y 200 mm de diámetro. En el centro lleva un orificio de 110 mm de profundidad y 20 mm de diámetro. En este orificio se ponen 15-20 gr del explosivo que se estudia, húndese en él la cápsula de fulminato con los hilos para la inflamación, aplícase el taco de arena y arcilla bien comprimidas y después de la explosión se mide con

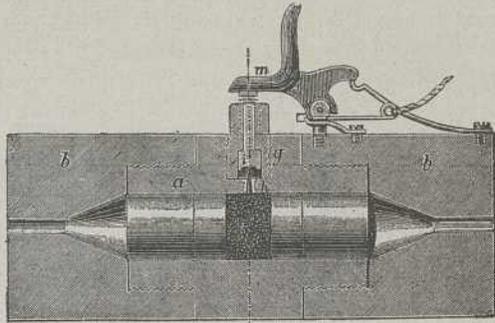


Fig. 73

agua la capacidad de la bolsa formada en el seno del plomo. En la figura 74 se ven varios de estos bloques probados con diversos explosivos. Una carga de 15 gr de dinamita N. 1 da a veces una cavidad de

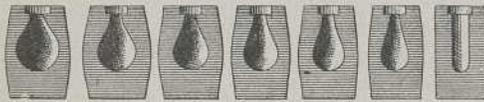


Fig. 74

705 cm<sup>3</sup> y restando de ellos los 30 cm<sup>3</sup> del orificio primitivo y 30 cm<sup>3</sup> producidos por el cebo de 1,5 gr de fulminato, quedan 645 cm<sup>3</sup> debidos al explosivo, es decir, 43 cm<sup>3</sup> por cada gra-

mo. Para obtener resultados comparables en la misma categoría de explosivos, conviene emplear cargas de igual peso, pues de otra suerte, para el mismo explosivo se obtienen valores diversos. Existen otras causas de error que dan un valor muy relativo a este método de determinación de la fuerza.

**Medición de la velocidad inicial de los proyectiles.** Úsase a este fin el *cronógrafo Le Boulangé* (figs. 75 y 76) que da la velocidad  $V$  midiendo el tiempo  $T$  empleado por el proyectil en recorrer la distancia conocida  $D$  (20-50 m) entre dos cuadros de tela metálica  $G G'$  (fig. 75), atravesados sucesivamente por el proyectil en cuanto acaba de salir del fusil, y eléctricamente unidos con alambre a dos puntos bien distintos del cronógrafo:

$V = \frac{D}{T}$ . Se dispone el aparato de manera que  $T$  esté comprendido entre 5 y 15 centésimas de segundo. El cronógrafo está formado por dos electroimanes  $a$  y  $e$  (fig. 76), o bien  $A$  y  $A'$  (fig. 75), unidos a las pilas  $B$  y  $B'$  y a los correspondientes cuadros de tela metálica  $G$  y  $G'$ . El imán  $a$  atrae una espiga tubular  $c d$  (fig. 76), o  $C$  (fig. 75), llamada *cronómetro*, que termina en una punta de hierro dulce por arriba y está ensanchada inferiormente; el imán  $e$  (o  $A'$ , fig. 75) atrae una espiga  $f$  (o  $C'$  fig. 75) llamada *registor*. El cronómetro lleva un revestimiento de zinc o de cobre muy delgado.

El registrador es de hierro dulce, tiene el mismo peso que el *cronómetro* y acaba por arriba en punta y por abajo en un engrosamiento. Cuando el proyectil atraviesa la primera red *G* interrumpe la corriente del electroimán *A*, y el cronómetro *C* se separa de *A* y comienza a caer libremente; cuando el proyectil atraviesa la segunda red *G'* interrumpe la corriente del electroimán *A'* y el registrador *C'* cae y dispara un resorte en cuyo extremo hay una punta que se mueve en sentido horizontal y que va a

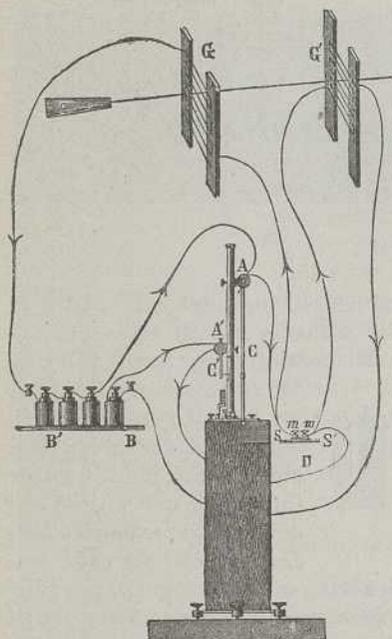


Fig. 75

chocar instantáneamente con un punto de la espiga del cronómetro, durante su caída. La señal del choque estará tanto más alta en la espiga del cronómetro cuanto menor sea la velocidad inicial del proyectil. De la altura de la señal, con tablas especiales deducidas de fórmulas sencillas (1), se deduce la velocidad inicial del proyectil.

La *velocidad de detonación* es difícil de determinar, porque depende mucho de la resistencia de la envoltura que contiene el explosivo y de otras circunstancias. De un modo aproximado, pero bastante exacto si se verifican confrontaciones en las mismas condiciones, se determina poniendo en fila muchos cartuchos, e intercalando, a cierta distancia mutua, los dos hilos del cronógrafo Le Boulangé.

**Usos de los explosivos.** El máximo consumo de los explosivos se debe siempre al ejército y a la marina,

mientras tantas otras obras de verdadera civilización están esperando el benéfico auxilio de estas maravillosas substancias, ora para demoler

(1) Se hace primero un ensayo dejando caer simultáneamente cronómetro y registrador: cuando éste reciba el choque a la altura  $h$ , habrá pasado un tiempo  $t$ , que también en los otros experimentos deberá haber transcurrido, porque corresponde al tiempo que emplea el registrador en hacer saltar el resorte: según la ley de la caída libre de los cuerpos,  $h = \frac{1}{2}gt^2$  y por lo tanto

$t = \sqrt{\frac{2h}{g}}$ ; en el caso que estudiamos, cuando transcurre un tiempo  $T$  para que el proyectil pase de la red  $G$  a la  $G'$ , el choque señalado en el cronómetro a la altura  $H$  corresponde a un tiempo  $T + t = \sqrt{\frac{2H}{g}}$ . La diferencia entre estos dos valores dará el tiempo buscado y entonces se calcula el valor de la velocidad  $V$  con la fórmula

$$V = \frac{D}{\sqrt{\frac{2}{g}}(\sqrt{H} - \sqrt{h})}$$

los obstáculos que impiden la fraternidad entre pueblos separados por altas y largas cordilleras, ora para aliviar el trabajo humano en excavaciones del suelo, para abatir las rocas con objeto de obtener el material necesario para la construcción de sólidas e higiénicas habitaciones y con objeto de preparar, además, aquellos bloques de materia que el genio humano ha de convertir en maravillosas obras de arte, monumentos que hablarán a la posteridad de los diversos e incesantes progresos del pensamiento y del trabajo.

En el uso práctico, se distingue especialmente el empleo de explosivos progresivos, particularmente adoptados en las minas, para destacar, por ejemplo, grandes masas de rocas y arrancar de las entrañas de la tierra los preciosos productos que mantienen ocultos (carbón, minerales, oro, diamantes); el de los explosivos detonantes (dinamita, etc.) usados para demoler muros, puentes y árboles, para romper el hielo en la superficie de los ríos y de los lagos, cuando estorba a la navegación. Para derribar un árbol, basta rodearlo de una sarta de cartuchos de dinamita, y provocar la explosión de uno de ellos, el cual hace estallar los demás; para romper un hierro, un rail, para cortar un puente, basta poner encima de ellos uno o más cartuchos, cubriéndolos después con tierra, y provocando su explosión. En los trabajos bajo el agua, los explosivos modernos sin humo han prestado magníficos servicios, porque a su gran potencia se une la estabilidad en el agua, la cual actúa también como un taco muy bueno (1).

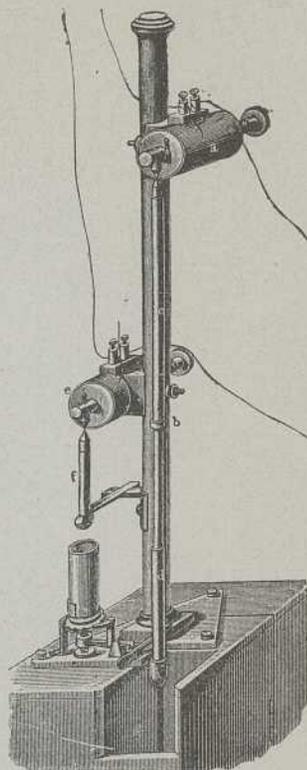


Fig. 76

(1) El túnel de Mont Cenís, que une Italia con Francia y tiene 12233 m de longitud, se comenzó en agosto de 1857, y como era obligado el trabajo de mina con pólvora negra, se calculaba que la perforación completa exigiría 24 años; pero en 1865 se pudo hacer uso de la dinamita, y el trabajo se terminó 11 años antes de lo estipulado, requirió 1000 t de explosivo y costó 70 millones de ptas. El túnel de San Gotardo, que une Italia con Suiza, es de 14920 m de longitud, se perforó en 6 años y medio (1873-1880) y costó 260 millones de liras.

Durante la perforación del Simplón se consumieron 1640 t de gelatinas explosivas, casi todas con 92 % de nitroglicerina. En la construcción del puerto de Génova, la sociedad Nobel hizo estallar varias minas, en un solo instante, cargadas en conjunto con 6000 Kg de dinamita. Para desprender un bloque de piedra que obstruía en parte el Danubio, en Greisenstein, se preparó en 1905 una mina con 11700 Kg de dinamita y se arrancaron 280000 m<sup>3</sup> de piedra, de modo que el coste fué de 15 céntimos por m<sup>3</sup>. En la fiesta de la independencia de los Estados Unidos, se consumen todos los años unos 25 millones de pesetas en fuegos artificiales.

Ha renacido la actualidad del uso de los *explosivos en agricultura*, especialmente con vistas a utilizar las enormes cantidades de pólvoras que quedaron remanentes en todas las naciones al terminar la guerra europea. Ya en 1870 *De Hamm* en Viena había recomendado el empleo de la dinamita en agricultura y *Ascanio Sobrero* en 1878, en una comunicación a la Academia de Ciencias de Turín, hizo proposiciones precisas y concretas sobre tal empleo. Más tarde se hicieron diversas aplicaciones prácticas en América, en Alemania y en otros sitios, pero sólo para casos particulares. Pruebas realizadas en Italia en 1911 en el Viterbés, en las Crete Senesi ad Isera en el Trentino, y en 1912 en el municipio de Bitonto, no dieron resultados satisfactorios, especialmente por insuficiente preparación técnica del trabajo, por desacertada elección de la clase de explosivo y de la magnitud de la carga, y además por cuestión económica. Pruebas rigurosas y sistemáticas hechas por especialistas en 1918-1919 en América y en Francia y también en Italia (con trinitrotolueno y ácido pícrico) han dado resultados prácticos satisfactorios para volver sueltos terrenos muy compactos y semirrocados, con cartuchos de 100 y 200 gr puestas a intervalos inferiores a un metro y medio, a la profundidad de unos 60 cm, proveyéndolos de buena estopada; desde el punto de vista económico los explosivos sólo podrán ser empleados en aquellos casos en que el laboreo ordinario presente dificultades especiales (1).

En los Estados Unidos de América en 1911, una sola fábrica produjo por 3 millones de ptas. de explosivos para la agricultura.

**Estadística de los explosivos.** En Italia, en las diversas fábricas de explosivos estaban empleados antes de la guerra europea unos 3000 obreros (2).

(1) En España la Estación enológica de Vilafranca del Panadés ha iniciado en agosto de 1922 los ensayos de roturación con explosivos. Es de creer que al menos en España, y probablemente también en otras naciones, el aspecto económico de esta cuestión mejoraría si se lograra destinar a la Agricultura las materias explosivas que los ramos de Guerra y Marina enajenaren por inútiles, y que durante el régimen de monopolio (1897-1917: v. nota en la pág. 189) cedieron a la arrendataria a ínfimos precios (0,205 ptas. el Kg).

(2) En Italia la producción de los diversos explosivos ha sido la siguiente

	1905	1908	1910	1913	1914
Dinamitas y gelatina . . .	Q. 6550	8754	8755	20470	14900
	L. 3000000	—	—	9270000	—
Balística, solenita y semejantes . . . . .	Q. 7722	—	6000	20000	24200 (de ellos 9700 cordita)
	L. —	—	—	11000000	—
Pólvoras y fuegos artificiales . . . . .	Q. 17300	23000	24850	24667	23514 (de ellos 2114 de caza)
	L. 3000000	—	—	5113000	—
Quedita . . . . .	Q. —	764	1687	1499	2062
Prometea . . . . .	Q. —	556	230	1327	1209
Algodón fulminante . . .	Q. —	280	100	—	—
Algodón colodión . . . .	Q. —	2153	2560	11420	—
Fulminato de mercurio .	Q. —	56	64	80	60
Trinitrotolueno . . . . .	Q. —	—	—	11123	6737

Italia en 1911 importó 440 quintales de cápsulas por 406000 liras; y además 550 quintales de cartuchos cargados por 208000 liras; 114 quintales de mechas para mineros por 17000 liras y 70 quintales de pólvoras de caza por 35000 liras.

El consumo, y aun el derroche de explosivos en tiempo de guerra es verdaderamente extraordinario. Cada disparo de cañón de gran calibre, que no siempre da en el blanco, cuesta millares de pesetas. En la última guerra europea todo el mundo sabe las enormes cantidades de explosivos que fueron consumidas y derrochadas para alcanzar el civilísimo resultado de matar 10 millones de hombres y de arruinar económicamente casi todas las naciones.

La producción mundial de explosivos oscilaba en conjunto entre 350000 y 400000 t, de las cuales correspondían casi la mitad a los Estados Unidos; la producción a base de nitroglicerina fué en 1909, según *O. Guttman*, de más de 62000 t, repartidas así: Estados Unidos de América, 20000 t (en 1912 más de 22000 t); Alemania, 10300; Inglaterra, 8100; Transvaal, 8000; Canadá, 5000; España y Portugal, 3500; Austria-Hungría, 2300; Francia, 1500; Suiza, Australia, Suecia y Noruega, 600 t cada una; Rusia, Italia, Bélgica-Holanda, unas 500 t cada una; Grecia, 175 t (1).

La producción de explosivos en España durante el año 1920 está expresada en el siguiente cuadro (muy incompleto, tomado del *Anuario Estadístico de España*):

CLASES DE EXPLOSIVOS	FÁBRICAS				TOTALES
	Galdácano	Cayés-Llanera	Cartagena (Alumbres)	La Manjoya	
Pólvora de mina . . . . .	—	138375	—	—	138375 Kg
Dinamita n.º 3 y especial negra	2374430	—	499830	571950	3446210 >
Explosivos de seguridad . . . . .	63360	—	—	—	63360 >
Dinamita goma . . . . .	11224246	—	—	—	11224246 >
Las demás dinam. y explosivos	206925	—	—	—	206925 >
Cápsulas triples y cuádruples	—	—	—	137625	137625 centenares
Las demás cápsulas . . . . .	—	—	—	21688	21688 >
Mecha sencilla y doble . . . . .	—	1621000	—	—	1621000 Dm
Las demás mechas . . . . .	—	87310	—	—	87310 >
Pólvora de caza negra . . . . .	—	340711	—	—	340711 Kg
Pólvora sin humo . . . . .	—	—	—	8097	8097 >

El movimiento comercial de pólvoras y mezclas explosivas en España ha sido: *Importación*: 15016 Kg en 1911; 30188 Kg en 1912; 20921 Kg en 1913 por 67993 ptas.; 579247 Kg por 1882552 ptas. en 1916; 4855 Kg en 1917; 15720 Kg en 1918 por 51090 ptas.; 6126 Kg en 1919; 77768 Kg en 1920 por 252746 ptas.—*Exportación*: 8234 Kg en 1911; 1000 Kg en 1912; 13914 Kg en 1913 por 48699 ptas.; 133689 Kg en 1916; 18069 Kg en 1917; 294508 Kg en 1918 por 1030778 ptas.; 155221 Kg en 1919; 108177 Kg en 1920 por 378619 ptas.

(1) La producción de explosivos de guerra en las diversas naciones en 1913 y durante los dos primeros años de guerra europea se puede evaluar, aunque de un modo muy incierto, en las siguientes cifras:

	Inglat.	Alem.	Francia	Italia	E.U.de A.	Rusia	Japón	Austria	En el mundo
1913 t	18000	60000	15000	3500	8000	6000	4000	5000	150000
1915 t	120000	360000	160000	15000	130000	60000	50000	90000	1065000
1916 t	200000	540000	300000	45000	190000	100000	90000	150000	1805000

Alemania, además del consumo interno, exportó en 1906, 2136 t de pólvora negra, por valor de 8 millones de pesetas y 4791 t de otros explosivos por 9300000 pesetas, además de 7300 t de cartuchos cargados para fusiles y para artillería, por un valor de 25 millones de pesetas.

En 1913 exportó en conjunto por 100 millones de ptas. de diversos explosivos e importó por 1800000 ptas. La producción de dinamitas en Alemania era de 2000 t

En España, por la ley del 10 de junio de 1897 se autorizó al gobierno para arrendar la fabricación y venta exclusiva de las pólvoras y materias explosivas; por R. O. de 31 de julio de 1897 se adjudicó el arriendo por veinte años a la Sociedad *Unión Española de Explosivos*, y las prevenciones para el cumplimiento del contrato se señalaron en la R. O. de 1.º de septiembre de 1897. La ley de 23 de diciembre de 1916 substituyó el monopolio por un impuesto, desde 1 de septiembre de 1917 (1), publicándose en 25 de julio de 1917 el reglamento para la aplicación de la ley.

en 1880, de 4 000 t en 1890, de 8 000 t en 1909 y de 11 000 t en 1912, además de 15 000 t de pólvoras de seguridad a base de nitrato amónico. Diversas fábricas de explosivos de Alemania daban antes de la guerra dividendos de 25 %, y aun a veces mucho mayores.

También en los Estados Unidos de América prospera la industria de los explosivos, y mientras su valor total en 1900 era de 85 millones de pesetas (con 40 000 toneladas de dinamita), en 1905 se elevó a 148 millones de pesetas, de los cuales correspondían 44 millones a la pólvora negra, 8 millones a la nitroglicerina, 65 millones a la dinamita, 20 millones a la pólvora sin humo, y 880 000 pesetas al algodón pólvora.

En 1909 los capitales invertidos en las fábricas de explosivos de los Estados Unidos de América eran de 250 millones de ptas. y producían 85 000 t de dinamitas, 4 500 t de explosivos de seguridad para minas, 14 000 t de nitroglicerina, 6 000 de pólvora negra, 45 000 de pólvoras rompedoras, etc., etc., por un valor total de 200 millones de ptas. (en 1904 por 150 millones) y con un empleo en conjunto de 28 600 caballos.

Los Estados Unidos durante el período en que se mantuvieron neutrales fabricaron cantidades fantásticas de explosivos para sí y para los aliados, especialmente Francia, Inglaterra y Rusia para la guerra europea. En 1915 fabricaron para el consumo interno unas 205 000 t de explosivos y en 1916 más de 225 000; en 1914 exportaron por 50 millones de ptas. y en 1916 por 3 585 millones de pesetas. Cuando los aliados en Europa se pudieron poner en condiciones de producir cuanto necesitaban, los fabricantes americanos dieron con la manera de seguir produciendo aun en más vasta escala, puesto que entonces los Estados Unidos entraron también en el conflicto europeo.

*Inglaterra* en 1910 exportó 630 t de pólvoras sin humo por 4 300 000 pesetas y 7 200 t de dinamitas por 18 000 000 ptas.; importó 450 t de dinamitas por 940 000 ptas. En 1907 Inglaterra consumía todavía 7 000 t de pólvora negra y exportaba 3 597 t (y 3 500 t en 1910). Antes de la guerra europea existían fábricas inglesas que producían hasta 10 000 t anuales de dinamita cada una.

En el *Japón* antes de la guerra había dos fábricas nacionales de explosivos de guerra: en Meguro y en Jovahama. En 1910 el Japón importó por 2 500 000 pesetas de explosivos varios de Inglaterra y de Alemania.

*Bélgica* en 1910 consumió para trabajos de minas unas 1 473 t de explosivos, entre ellos 229 t de pólvora negra.

*Austria* en las minas consumió en 1910 unas 2 395 t de diversos explosivos, y entre ellos 1 600 t de varias dinamitas.

En el *Transvaal* en 1910 se consumieron en trabajos de minería 36 millones de ptas. de explosivos.

(1) El pliego de condiciones a que se ajustó el concurso para el arriendo en 1897 contenía algunas cláusulas que dieron origen a numerosas cuestiones. Así, la cláusula 14 señalaba los explosivos reglamentarios, no por su composición química, sino únicamente por sus denominaciones (dinamita goma n. 1, id, n. 2; pólvora de mina n. 1, etc.); la cláusula 16 señalaba que mientras la industria nacional «o sea el monopolio» no fabricase pólvoras de caza iguales a las extranjeras negras marcas F, FF y otras, los particulares podrían adquirir del extranjero frascos pequeños de dichas pólvoras así como los cartuchos cargados con ellas y sus pistones, «abonando al arrendatario, además de los derechos arancelarios, la comisión que señale el ministro de Hacienda». La cláusula 18 decía: «Cualquiera

Este reglamento ha sido en distintas ocasiones modificado. Por fin en 25 junio de 1920 un R. D. aprobaba el Reglamento provisional de

aplicación de la electricidad u otras fuerzas que puedan anular o mermar considerablemente el uso de las pólvoras y materias explosivas, no se establecerá mientras dure este monopolio, sin autorización expresa del Gobierno, el cual podrá concederla o negarla, de acuerdo con el arrendatario, indemnizando a éste de los perjuicios justificados que dicha aplicación le ocasione». Por la cláusula 19 el arrendatario quedaba obligado a la expropiación de las fábricas e industrias accesorias legalmente establecidas. Por la 23 se autorizaba al arrendatario para ejercer vigilancia para reprimir el fraude. Por la 24 la Hacienda pública se reservaba el derecho de inspeccionar la fabricación y venta de explosivos y señalaba las sanciones que imponer al arrendatario por las diversas faltas posibles. Por la cláusula 28 se permitía a los ramos de Guerra y Marina la adquisición de materias explosivas; pero cuando éstas se realizaran en el extranjero, debía abonarse al arrendatario una indemnización de 1,50 ptas. por Kg. La cláusula 29 reconocía que las fábricas a cargo del cuerpo de Artillería podían continuar elaborando las pólvoras necesarias para guerra y marina. Por la cláusula 30 las pólvoras que los ramos de Guerra y Marina no aplicasen a su servicio por inútiles debían ser cedidas al arrendatario del monopolio por el precio medio que hubiesen obtenido en las subastas públicas del último trienio, sin que pudiera enajenarse libremente a particulares ni a otras entidades más que en el caso de que el arrendatario del monopolio no se hiciera cargo de las mismas en el plazo de un año desde que fuese requerido para tal efecto; no obstante en el caso expresado, el arrendatario tendría el derecho de adquirir las pólvoras por el precio que sirviese de tipo a la enajenación. Por la 31 quedaban exentas del pago del impuesto de consumos y de todo arbitrio municipal o provincial, creado o por crear, las materias explosivas y los productos que necesitare el arrendatario para su fabricación; igualmente quedaban exentos de la contribución industrial la fabricación y venta de toda clase de explosivos, correspondientes al monopolio, y también quedaba libre de todo impuesto, gravamen o recargo, cualquiera que fuese su denominación y forma, el canon anual que debía pagar el arrendatario. El tipo del arriendo era de 3000000 ptas. anuales y se adjudicó en 3000024 ptas. al único postor «Unión española de Explosivos».

Varias entidades, grupos mineros y Cámaras de Comercio acudieron al Gobierno para pedir que se rescindiera el contrato, alegando que la condición 18 del pliego era ilegal, pues ampliaba el arriendo a las substancias explosivas que en lo sucesivo se descubrieren; que las cláusulas 14 y 19 comprendían entre tales substancias, materias que «en realidad no eran explosivas» como las cápsulas y las mechas para minas; que las condiciones 15 y 31 eran perjudiciales al Estado, pues le privaban de los recursos exigibles por las introducciones extranjeras y por las contribuciones que gravaban la pólvora y las materias explosivas «*recursos más importantes que el precio del arriendo*»; que la cláusula 14 no señalaba la composición química de los productos reglamentarios, y que los suministrados por la sociedad *Unión esp. de Expl.* eran defectuosos. Pero el Consejo de Estado en pleno declaró por mayoría que el contrato no ofrecía base legal para declararlo lesivo a los intereses de la Administración ni para anularlo o rescindirlo (R. O. de 9 mayo 1899).—Sin embargo, por R. O. de 6 de junio de 1899, la condición 18 se redactaba así: «Cualquiera aplicación de la electricidad u otras fuerzas en substitución de los explosivos que pueda anular o mermar en una tercera parte o más del consumo actual el uso de las pólvoras o materias explosivas, autorizará al arrendatario para pedir por escrito la rescisión del contrato, el cual quedará rescindido, si así se pidiera, a los tres meses, sin derecho a reclamación de perjuicios por ninguna de las partes por lo que a dichas aplicaciones se refiere».

En el debate parlamentario sobre los presupuestos para el año económico de 1900 se denunciaron nuevamente las condiciones del monopolio, y esto tuvo por efecto que en la ley de 31 marzo 1900, art. 12, se dispusiera que el Gobierno adoptara las disposiciones necesarias para modificar las condiciones del contrato de arriendo en beneficio del Tesoro y para garantizar su puntual cumplimiento, llegando a la rescisión si con arreglo a derecho fuese procedente. Así fué como en

Explosivos en el cual se señalan reglas precisas para la fabricación de los

7 de agosto del mismo año se dictó un R. D. modificando levemente diversas condiciones del arriendo, elevando en 250 000 pesetas el canon anual en tanto la venta de la dinamita no fuera inferior a 110 000 cajas de 25 Kg cada una, agregando un canon adicional que se determinaría en la siguiente forma: si la venta anual excediese de 130 000 cajas de dinamita, la Sociedad debía abonar 6,25 ptas. por cada caja que excediera de las 130 000 y si la venta superase las 160 000 cajas, la Sociedad abonaría 12,50 por caja de exceso; y fijando, por primera vez, la composición química de diversos productos.

He aquí estas prescripciones: *Dinamita goma núm. 1*: nitroglicerina 69,50 %, nitrato de potasio 24,75, algodón colodión 5,50, carbonato de sosa 0,25. *Dinamita goma núm. 2*: nitroglicerina 49 %, algodón colodión 2, harina tostada 13, nitrato de sodio 36. *Dinamita núm. 1*: nitroglicerina 75 %, kieselgur calcinada 24,50, carbonato de sosa 0,50. *Dinamita núm. 3*: nitroglicerina 22,50 %, nitrato de sodio 65,52, carbón 11,98. *Tolerancias* para dinamitas gomadas y dinamitas  $\pm 2\%$ , es decir, que la suma en más o en menos de los distintos ingredientes no debe exceder de 2 % de la cantidad de explosivo tomada para el ensayo; humedad en el explosivo 3 %.—*Pólvora de mina núm. 1*: nitrato de potasio 75 %, carbón vegetal 15, azufre 10. *Tolerancia*  $\pm 2\%$ , interpretándolo en la forma antes expresada; humedad en la pólvora 2 %.—*Pólvora de mina núm. 2*: nitrato de sodio 75 %, carbón vegetal 15, azufre 10. *Tolerancia* como la anterior; humedad 3 %.—*Pólvora de caza fina y superior*: nitrato de potasio 75 %, carbón vegetal, 15, azufre 10, densidad de 1,68 a 1,80, grano incluido entre tamices con mallas de 0,55 mm como mínimas y 1,1 mm como máximas. *Tolerancia*  $\pm 2\%$ , interpretándolo en la forma antes expresada, humedad 2 %.—*Pólvoras de guerra*: las marcadas en las distintas circulares de Guerra y Marina.—*Mecha sencilla*: Pólvora de caza fina o una mezcla de sulfonitro o pólvora graneada. Velocidad de combustión de 100 segundos por metro. Una cubierta embreada. *Mecha doble*: como la anterior, con doble cubierta embreada y la misma velocidad de combustión. *Tolerancia* para las mechas:  $\pm 10\%$  en la velocidad de combustión.—*Cápsulas dobles*: carga 0,400 g. Fulminato de mercurio 0,352 g, clorato de potasio 0,048 g. *Cápsulas triples*: Carga 0,540 g. Fulminato de mercurio 0,475 g, clorato de potasio 0,065 g. *Cápsulas quintuples*: Carga 0,800 g. Fulminato de mercurio, 0,704 g, clorato de potasio 0,096 g. *Tolerancia* para las cápsulas: las cargas no podrán bajar del 2 por 100 del peso estipulado ni contener menos de 80 % de fulminato.—*Algodón pólvora*: deberá tener las condiciones apropiadas al objeto a que se destine, debiendo producirse y expendirse las diferentes variedades de este artículo desde el octonítrico al endecanítrico. Podrá contener la cantidad de agua necesaria para su transporte con seguridad, pero entendiéndose que el precio por Kg es por el peso neto o sea por el algodón sin la humedad.

No terminaron aquí las cuestiones: en 9 de mayo de 1903 una R. O. de Hacienda declaraba que el *fulmicotón* importado por los ramos de Guerra y Marina para la fabricación de pólvoras sin humo y substancias explosivas de las declaradas reglamentarias, como todo componente necesario para la misma elaboración, no se hallaba comprendido en la condición 28 del contrato y por consiguiente los ramos de Guerra y Marina no estaban obligados a abonar al arrendatario del monopolio indemnización alguna por las cantidades de dichos artículos que importaran a los fines de la condición 29 del mismo contrato. Alzóse contra esta R. O. la Sociedad arrendataria, y el Tribunal Supremo en sentencia de 26 de abril de 1905 revocó la R. O. de 9 de mayo de 1903 fundándose en que aunque el fulmicotón sea una primera materia empleada en la fabricación de la pólvora, ya es de por sí un energético explosivo, y está por lo tanto comprendido de lleno en la cláusula 18.—Otra R. O. de 9 de mayo de 1903 pretendió modificar la inspección por el Estado, y fué revocada a su vez a favor del arrendatario por sentencia del Tribunal Supremo de 14 de julio de 1905.

Una sentencia de 23 de diciembre de 1904 se opone en cambio a las pretensiones de la Unión española de Explosivos a que se dé cuenta de las ventas que las fábricas de Artillería hiciesen a la Sociedad del Tiro Nacional en virtud de las Reales órdenes de 6 y 21 de agosto de 1901 en que se autorizaba al Tiro Nacional para adquirir armas y municiones de las fábricas y Parques de Artillería.

diversos explosivos atendiendo a las cuestiones técnicas y de seguridad de los obreros y pública.

La cláusula 30 del contrato fué también modificada por R. O. de 27 de junio de 1903 declarando que en las enajenaciones de explosivos inútiles por Guerra y Marina, en los casos en que no pudiera basarse el precio en las subastas del trienio anterior, por no haberse éstas realizado, aquel precio medio sería de 0,205 pesetas por Kg de pólvora inútil, a que resultan las ventas realizadas en varios departamentos a la Sociedad arrendataria desde el año 1893.

Por fin se llegó al término del plazo estipulado para el monopolio. La ley de 23 de diciembre de 1916 prescribe que a partir de 1 de septiembre de 1917 el Estado percibirá un impuesto sobre el consumo de las pólvoras y materias explosivas de toda clase, señala la correspondiente tarifa, establece las guías de circulación, exime del impuesto a las pólvoras elaboradas o adquiridas en España o en el extranjero por Guerra y Marina, dicta las disposiciones transitorias del antiguo al nuevo régimen y presupone en 8 a 10 millones de pesetas anuales la recaudación correspondiente.

El reglamento para la aplicación de esta ley es de 25 de julio de 1917: a él están sujetos los productos industriales cuyas combustiones o descomposiciones explosivas se apliquen para obtener o determinar un efecto mecánico o pirotécnico. En él se dan las composiciones químicas de los siguientes productos: *Explosivo de seguridad núm. 2*: nitrato amónico 70%, nitroglicerina 29,10, algodón nitrado 0,90. *Explosivo de seguridad núm. 5*: nitroglicerina 25%, nitro 34%, corteza de roble pulverizada o harina de centeno u otro serrín o harina equivalente, solos o mezclados con 2,5% de agua, 39,50% de nitrato de barita 1%, carbonato sódico 0,50%. *Explosivo de seguridad núm. 7*: nitrato amónico 88%, nitroglicerina 11,76%, algodón nitrado 0,24%. *Cápsulas cuádruples*, carga: fulminato de mercurio 0,572 g, clorato de potasa 0,078 g, total 0,650 g.—Este reglamento ha sido modificado o aclarado por R. O. de 25 septiembre de 1917; R. D. de 18 diciembre de 1917, R. O. de 22 febrero de 1919, R. D. 16 marzo 1920, y R. O. de 7 de junio de 1920 (referente esta última a la importación de explosivos en la zona española de Marruecos).

La R. O. de 19 abril 1918 se refiere a la autorización para la instalación de nuevas fábricas de explosivos y a la actuación del Estado en la vigilancia de las existentes, y dispone que por el Consejo de Minería se propongan las condiciones de policía y seguridad que con arreglo a los modernos procedimientos de fabricación deban establecerse, a fin de ampliar en la forma que proceda para este servicio el vigente reglamento de policía de minas y fábricas (de 28 de enero de 1910).

El *reglamento provisional* de explosivos fué aprobado por R. D. de 25 junio de 1920, y se refiere no sólo a la vigilancia de las fábricas de explosivos, sino a las dedicadas a la producción de mechas y carga de cartuchería de escopeta y de revólver, a la industria de fuegos artificiales, a los depósitos establecidos fuera de las fábricas, etc. Por él queda encomendada la inspección y vigilancia al cuerpo de minas; declara aptos para la dirección de las fábricas a los ingenieros de minas procedentes de la Escuela de Madrid, pudiendo también autorizarse para la dirección a individuos con otros títulos, si de éstos resulta que poseen los conocimientos requeridos, debiendo solicitarse la autorización oportuna del ministerio de Fomento, que la concederá o negará oyendo al Consejo de Minería; indica el modo de obtener autorización para el establecimiento de una fábrica y prohíbe la participación del capital extranjero en esta industria en más del 40% del capital social total; emplaza las fábricas a 100 m de casa de campo aislada o caminos de barriada y vecinales; 500 m de pequeños grupos de casas o aldeas, o de carreteras o ferrocarriles; 1000 m de agrupaciones de hasta 500 vecinos; 2000 m de agrupaciones más importantes; regula la capacidad de los almacenes; los de menos de 500 cajas (de 25 Kg) podrán situarse a distancias mitad, como también las fábricas de fulminato de mercurio, teniendo en cuenta las pequeñas cantidades que en ellas se manipulan y el carácter local de los efectos de la explosión; por excepción los talleres de pirotecnia en que no se manipulen más de 10 Kg. de materias explosivas por día podrán estar situados a 250 m de población; indica las condiciones de las defensas o protecciones, la conveniencia de fomentar el

Al margen de estas disposiciones, regidas por otras especiales, funcionan en España las excelentes fábricas militares de pólvoras y explo-

arbolado en los alrededores, las condiciones de los edificios, sistemas de calefacción y de fuerza motriz, instalaciones eléctricas, horas y marcha de la fabricación, obligaciones del personal, visitas, etc.

Al ocuparse el mismo reglamento de las especiales fabricaciones, ordena para los explosivos a base de nitroglicerina: «la nitración de la glicerina y los primeros lavados que se den a la misma en el taller de nitración se efectuarán en los aparatos respectivos a una temperatura máxima de 30° y 25° respectivamente» existiendo para ello termómetros de gradación bien visible; «para evitar el peligro de explosión anunciado en algunos casos por vapores rutilantes o por elevación anormal de la temperatura, deberán adoptarse disposiciones que permitan anegar rápidamente en una masa de agua suficientemente grande las materias en curso de fabricación» con aparatos al alcance de la mano, fácilmente manejables y conservados siempre en estado de funcionamiento perfecto; «la cantidad de nitroglicerina producida en cada operación podrá llegar a 500 Kg y la total que exista en un momento dado en el taller de nitración podrá ascender a 1000 Kg, como máximo, de los cuales la mitad al menos estará bajo el agua en que se practicó el primer lavado. La nitroglicerina procedente del primer lavado será transportada por canales de plomo, o vasijas apropiadas, a los talleres de lavados sucesivos, en cada uno de los cuales la cantidad de explosivo no podrá pasar de 1500 Kg. Los canales de plomo deberán establecerse con una fuerte pendiente, y después de pasar por ellos la nitroglicerina se lavará con una corriente de agua caliente a fin de que no quede en ellos ningún residuo de materia explosiva». De cada fabricación el jefe comprobará la neutralidad, y sólo después de esta comprobación se incorporará la nitroglicerina en las sustancias inertes. «La nitroglicerina, después de lavada y neutralizada se transportará a mano en vasijas de caucho al taller de incorporación, o previamente mezclada, por fracciones, con las materias absorbentes en artesas o cajas de madera a brazo, en angarillas o vagonetas con ruedas de caucho, bronce o madera». Toda la nitroglicerina debe quedar incorporada o mezclada y encartuchada el mismo día de su fabricación y sólo la estrictamente necesaria para poder empezar por la mañana el trabajo normal a la hora reglamentaria se permitirá conservarla bajo el agua de un día para otro; asimismo se permitirá conservar la cantidad estricta de dinamita en pasta. En los talleres de encartuchado no existirá más de 150 Kg de dinamita. En los de embalaje la cantidad máxima será de 500 Kg de dinamita encartuchada. La temperatura en los talleres de encartuchado y de embalaje nunca será inferior a 12°. Nunca será superior a siete el número de obreros en cada uno de los talleres y en lo posible no será superior a cuatro (sin contar los encargados del transporte y vigilancia). Los algodones nitrados se recibirán en las fábricas con un contenido de agua no inferior a 30%; se secarán a una temperatura máxima de 60°, empleando como manantial de calor agua caliente o aire calentado por medio del vapor; cada secadero no contendrá más de 150 Kg; cada almacén, sin rendijas, rincones, esquinas o grietas, no podrá contener más de 500 Kg de algodón nitrado seco.

Para la fabricación de pólvoras negras ordena el reglamento de 1920 lo siguiente: «Para el escogido y pesada de la primera materia, nitro, azufre y carbón, habrá tres locales distintos, uno para cada materia. Podrán agruparse los destinados al azufre y nitratos, pero con entradas y salidas independientes. El destinado al carbón deberá estar separado, por lo menos, 10 m de cualquier otro edificio. Para la formación de las mezclas binarias y su tamizado habrá por lo menos dos locales, uno para cada binaria (nitro carbón y azufre carbón) y separados entre sí por una distancia mínima de 10 m. Para la composición de las cargas de las mezclas binarias habrá un taller, separado de los anteriores 10 m por lo menos y un taller distinto para cada molino en que se hace la mezcla íntima. Los molinos distarán de los talleres anteriores por lo menos 25 m. La carga máxima de cada taller no pasará de 50 Kg. Habrá un taller aislado para cada prensa, situado a una distancia mínima de 50 m de los más próximos; las prensas serán hidráulicas, calculadas para resistir presiones de 500 Kg por cm<sup>2</sup>, provistas de

sivos, a cargo del cuerpo de Artillería, en las que se producen algodón fulminante, pólvoras sin humo, trinitrotolueno, etc., etc.; mere-

manómetro y válvula de seguridad tarada a la presión máxima de 300 Kg por  $\text{cm}^2$ . El contenido de cada prensa no pasará de 500 Kg. Para el granulado de la galleta se emplearán graneadores con cilindros de bronce. Habrá un taller para cada graneador, a 50 m de los demás talleres y con un contenido máximo de 80 Kg de material. Cada aparato de bruñido o alisado tendrá un taller distinto, con un contenido máximo de 500 Kg, a 50 m de los talleres anteriores. El tamizado se hará en otro taller independiente, separado por lo menos 50 m de los demás y con un contenido máximo de 500 Kg. Para que la cantidad de pólvora contenida en los talleres de fabricación sea la menor posible se construirán depósitos intermedios en número suficiente para que su contenido no pase de 2000 Kg, y a distancias mutuas y de los talleres de 50 m por lo menos. Los talleres de embalaje estarán a la distancia mínima de 100 m de los graneadores y molinos y 40 m de los demás talleres. El clavado de las cajas se hará en local distinto de donde se llenen los potes y paquetes. Los almacenes de pólvoras envasadas estarán a un mínimo de 200 m de los talleres y el contenido en cada almacén no pasará de 1000 cajas. \*Para la construcción de los molinos y graneadores se adoptará el tipo de edificio de tres muros laterales de solidez suficiente para resistir los efectos del máximo de carga que pueden contener, y el cuarto muro lateral y la cubierta muy ligeros, para que ofreciendo menor resistencia a la onda explosiva, faciliten su paso y en cierto modo la dirijan en el sentido del menor daño posible y para que las proyecciones de los materiales que la forman no puedan llegar a gran distancia. En todos los talleres y depósitos habrá bocas de riego y estanques siempre llenos de agua; piso y cubierta de los talleres y sus proximidades se regarán con frecuencia; se tendrán inundadas en la proximidad de los talleres y depósitos las vías que los ponen en comunicación.

Acerca de la fabricación del fulminato el reglamento de 1920 prescribe que «las reacciones sucesivas con que generalmente se obtiene el fulminante se harán en local independiente y para evitar la acción nociva de los gases que se desprendan se procurará por todos los medios posibles el que no puedan ser aspirados por el personal obrero. El calor necesario para las reacciones se producirá por vapor o agua caliente y el generador se encontrará instalado en local aparte, tomándose las precauciones necesarias para evitar la comunicación directa de este local con aquel en que se desprendan gases peligrosos. El lavado del fulminato se hará con agua filtrada, y las aguas de lavado se recogerán cuidadosamente para separar el fulminato que contengan. El fulminato lavado se conservará dentro de tinas de madera con la cantidad de agua suficiente para que esté siempre sumergido. El contenido máximo en depósito será de 2000 Kg». Para su empleo se deshidratará únicamente por medio de lociones con alcohol o por procedimientos que ofrezcan suficiente seguridad. El alcohol se expulsará por la acción del aire caliente tomando porciones que no pasen de 500 g en seco, en recipientes de ebonita, papel prensado o material análogo «cada uno de los cuales se colocará en una cámara independiente formada de chapas de hierro de 10 mm de espesor mínimo y provistas de una pequeña ventanilla para la carga y descarga, estando ésta cerrada mientras dura la operación. La cantidad máxima de fulminato sometida al mismo tiempo a esta operación no pasará de 20 Kg. El fulminato seco se guardará en recipientes de ebonita o papel prensado, cerrados con tapas de caucho, y cuyo contenido máximo no pase de 2 Kg, y los cuales se llevarán al depósito, colocándolos en una estantería de madera. El contenido máximo de este depósito no pasará de 100 Kg, estando situado a una distancia mínima de 20 m de los talleres de fabricación y retirado de los muros de defensa prescritos en las condiciones generales».

Para los talleres destinados a la carga de detonadores el reglamento de 1920 prescribe que «los aparatos mecánicos empleados estarán situados exteriormente al local donde trabajan los obreros y separados de los mismos por una protección lo suficientemente sólida para precaverlos de los efectos de la explosión de los aparatos con el máximo de carga. La comunicación de estos aparatos con el taller se establecerá por medio de ventanillos dispuestos de modo que automáti-

ciendo especial mención por su desarrollo y potencialidad la de El Fargue (Granada).

camente queden cerrados al efectuarse las operaciones (carga y compresión) y el cierre tendrá la solidez suficiente para resistir los efectos de la explosión de los aparatos. El aparato de carga contendrá un máximo de 1 Kg de materia detonante; los aparatos en que se colocan las cápsulas para su carga, colocación de opérculos y para someterlos a la presión no contendrán más de 50 g. Las cápsulas serán sacadas del taller a medida que queden terminadas las operaciones que en él se practiquen. Será obligatorio que las cápsulas sean cargadas con opérculos metálicos. Las cápsulas cargadas serán sometidas a una limpieza para quitarles el polvo del fulminato que puedan tener adherido en el exterior o en el interior del tubo: Esta operación se hará en un aparato aislado convenientemente de los demás y separado del obrero que lo maneja en la misma forma que las prensas y cargadores. La cantidad máxima de detonadores sometidos a esta operación será tal que el fulminato contenido en los mismos no pase de 2 Kg. El embalaje en locales independientes con un solo obrero y un máximo de 2000 detonadores. El envase de las cajitas en cajas de madera se verificará en otro local, y éstas se cerrarán en otro. En el almacén general no podrán existir más de 1000 Kg de fulminato. Cuando los talleres de carga de detonadores adquieran el fulminato de otro centro de producción, se atenderá para el almacenaje del fulminato húmedo, su secado y conservación del fulminato seco, a lo prescrito para la fabricación del fulminato.

La fabricación de fuegos de artificio queda sujeta estrictamente a las condiciones establecidas para las fábricas de explosivos, exceptuando solamente, por lo que respecta a la distancia de emplazamiento (véase arriba), las pequeñas fábricas que no manipulen más de 10 Kg diarios de mezclas explosivas.

El reglamento de 1920 dicta además normas para la fabricación de mechas y cargas de cartuchos de escopeta y revólver, almacenajes de explosivos fuera de las fábricas, etc.

Las últimas disposiciones legales en España referentes a explosivos son: R. O. 26 octubre de 1920 referente al tránsito de materias explosivas producidas en el extranjero y destinadas al extranjero, y la R. O. de 8 noviembre de 1920 referente a la introducción en España de cartuchos cargados.—Todavía un recuerdo de la época del monopolio: el Tribunal Supremo, por sentencia de 9 de diciembre de 1920 publicada en la «Gaceta» de 3 de Junio de 1921, resuelve que «el canon aplicable en el caso de que la venta de cajas de dinamita excediese anualmente de 160000, carece de aplicación respecto al año 1917, cuando al llegar el 31 de agosto en que terminó el contrato, la venta de cajas no hubiese rebasado aquella cifra, sin que sea lícito a la Administración calcular la que hubiere alcanzado, de continuar vigente el contrato, para dar por averiguado que habría rebasado el límite y proporcionar al tiempo transcurrido hasta la citada fecha el importe del canon adicional».

*Precios en 1 enero 1922, por caja de 25 Kg (según tarifa de la Unión española de Explosivos S. A.):* Pólvora de mina n.º 2 (Villafeliche): 37,50 + 7,50 (impuesto) = 45 ptas.; pólvora de mina n.º 2 (Cayés): 40 + 7,50 = 47,50; id. n.º 1: 75 + 7,50 = 82,50; dinamita n.º 3: 75 + 20 (impuesto) = 95; dinamita especial negra: 80 + 20 = 100; explosivo de seguridad n.º 5: 85 + 20 = 100; id. n.º 7: 95 + 20 = 115; id. n.º 2: 107,50 + 20 = 127,50; goma n.º 3: 97,50 + 31,25 (impuesto) = 128,75 ptas; goma n.º 2: 112,50 + 31,25 = 143,75; dinamita n.º 1: 125 + 31,25 = 156,25; dinamita especial roja: 125 + 31,25 = 156,25; goma n.º 1: 150 + 31,25 = 181,25; goma pura: 170 + 31,25 = 201,25. Detonadores o cápsulas para barrenos, por 100: triples: 5,50 + 0,75 (impuesto) = 6,25; quintuples: 7 + 1 = 8; séptuples: 9 + 1,10 = 10,10; óctuples: 11 + 1,10 = 12,10. Mechas de seguridad, por 100 metros: sencilla: 8 + 0,75 = 8,75; doble: 9,25 + 0,75 = 10; cinta: 12 + 1,25 = 13,25; ignifuga 13 + 1,25 = 14,25; gutapercha: 15 + 1,25 = 16,25; submarina 20 + 1,25 = 21,25.

La fábrica de Galdácano de la Sociedad A. Española de la Dinamita y de Productos Químicos de Bilbao, fabrica la dinamita especial negra con la siguiente composición: nitroglicerina 24 %, nitrato de sosa 62 %, carbón 14 %, y la dinamita especial roja con la siguiente composición: nitroglicerina 71 %, gur 29 %.

## G. Amino- o amido-derivados de los hidrocarburos aromáticos

Substituyendo el hidrógeno del benceno por residuos amoniacales, o el hidrógeno del amoníaco o de una amina primaria de la serie grasa por residuos fenílicos, se obtienen: en el primer caso, *mono-, di-, o triaminas*, etc.; en el segundo caso, además, *aminas secundarias y terciarias*. Conócense también compuestos amónicos cuaternarios.

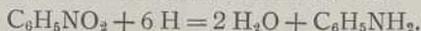
Algunas aminas aromáticas son semejantes a las bases nitrogenadas de los radicales alcohólicos, aunque más débiles, porque el fenilo  $C_6H_5$  tiene carácter más bien negativo, comparado con el grupo alquílico positivo.

Las aminas aromáticas forman sales con los ácidos y sales dobles con el cloruro de platino. En contacto de vapores ácidos volátiles inorgánicos dan humos blancos al aire, como el amoníaco; destilan sin descomponerse. Las sales de la difenilamina se pueden descomponer con agua y la trifenilamina ya no tiene carácter básico. Las diaminas son más básicas que las monoaminas.

Se tienen variados isómeros de las aminas cuando el grupo  $NH_2$  entra en las cadenas laterales.

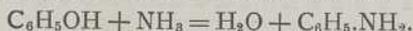
1. **Monoaminas primarias.** Para distinguir las monoaminas primarias de las secundarias, de las terciarias, etc., se utilizan las mismas reacciones que para las aminas de la serie grasa (mediante ácido nitroso, etc.; tomo I, pág. 360).

FORMACIÓN. a) Ordinariamente las mono-, las diaminas, etc., se obtienen por reducción de los nitroderivados, mezclándolos con estaño o cloruro estannoso y ácido clorhídrico o bien con hierro y ácido clorhídrico o ácido acético, o aun con sulfuro amónico, etc.:

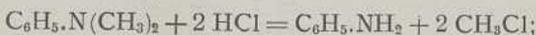


La reducción se obtiene también electrolíticamente (v. más adelante: Diazoderivados). En general en las reducciones electrolíticas de compuestos orgánicos, en medio ácido, en vez de electrodos de plomo puro, conviene usar electrodos de plomo que tenga un pequeño tanto por ciento de cobre, porque así los productos resultantes son más puros (D. R. P. 252759 de 1911).

b) Calentando a  $300^\circ$  los fenoles (o mejor los nitrofenoles y los naf-toles) con cloruro de zinc amoniacal, se forman fácilmente las aminas primarias con exigua proporción de aminas secundarias:



c) Calentando las bases secundarias y terciarias (aminas substituídas) con HCl concentrado, a  $180^\circ$ :



a temperatura más elevada, el cloruro alquílico reacciona sobre el núcleo y da aminas homólogas superiores a aquella de que se ha partido:



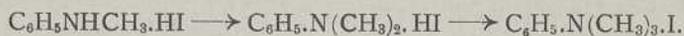
y del mismo modo, del yoduro de trimetilfenilamonio se pasa al yodhidrato de mesidina:  $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.NI$  (los grupos metílicos del núcleo nunca toman la situación *meta*).

AMINAS AROMÁTICAS

Fórmula racional	NOMBRE	Punto de fusión	Punto de ebullición	Peso específico
$C_6H_5.NH_2$	anilina (aminobenceno)	-8°	184°,4	1,026 a 16°
$CH_3.C_6H_4.NH_2$	o-toluidina (1-metil-2-aminobenceno)	líq.	199	0,999 a 20°
"	m- " (1 " 3 " )	"	199	0,998 a 25°
"	p- " (1 " 4 " )	42°,8	198	—
$(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$	o-xilidina-vec. (1-2-dimetil-3-aminobenceno)	líq.	223	0,991 a 15°
"	o- " - <i>asim.</i> (1-2 " 4 " )	49	226	1,076 a 17°
"	m- " - <i>vec.</i> (1-3 " 2 " )	líq.	215	—
"	m- " - <i>asim.</i> (1-3 " 4 " )	"	215	0,918 a 25°
"	m- " - <i>sim.</i> (1-3 " 5 " )	"	223	0,972 a 15°
"	p- " (1-4 " 2 " )	15,5	215	0,980 a 15°
$C_2H_5.C_6H_4.NH_2$	p-aminoetilbenceno (1-etil-4-	-5°	214	0,975 a 22°
$(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$	mesidina (1-3-5-trimetil-2-aminobenceno)	líq.	233	—
"	seudocumidina (1-2-4-trimetil-5-aminobenceno)	68	234	—
$(C_2H_5.CH_2).C_6H_3.NH_2$	p-aminopropilbenceno (1-propil-4-aminobenceno)	líq.	225	—
$(CH_3)_2CH.C_6H_3.NH_2$	cumidina (1-metoetil-4-aminobenceno)	"	218	—
$(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$	prehnidina (1-2-3-4-tetrametil-5-aminobenceno)	70	260	—
"	isoduridina (1-2-3-5-tetrametil-4-aminobenceno)	24	255	0,978 a 24°
$(CH_3).(C_2H_5).C_6H_3.NH_2$	carvacrilamina (1-metil-4-metoetil-2-aminobenceno)	líq.	241	0,944 a 24°
"	timenamina (1-metil-4-metoetil-3-aminobenceno)	"	230	—
$(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_3.NH_2$	p-aminoisobutilbenceno (1-2-meto-1-propil-4-aminobenceno)	17	230	0,937 a 25°
$(CH_3)_5.C_6H.NH_2$	aminopentametilbenceno (pentametilaminobenceno)	152	278	—
$C_8H_9.C_6H_3.NH_2$	amino-isoamilbenceno	líq.	260	—
$C_8H_{17}.C_6H_3.NH_2$	p-aminooctilbenceno (1-octil-4-aminobenceno)	19,5	310	—
$C_{10}H_{21}.C_6H_3.NH_2$	aminocetilbenceno (exadecilaminobenceno)	53	255 (14 mm)	—
$C_{16}H_{37}.C_6H_3.NH_2$	aminooctodecilbenceno (octodecilaminobenceno)	61	274 (15 mm)	—
$C_6H_4(NH_2)_2$	o-fenilendiamina (1-2-diaminobenceno)	102	252	—
"	m- " (1-3 " )	63	287	—
"	p- " (1-4 " )	147	267	—
$(CH_3).C_6H_3(NH_2)_2$	toluilendiamina (1-metil-2-3-diaminobenceno)	61	255	—
"	" (1 " 2-4 " )	99	280	—
"	etc. (otros 4 isómeros)	—	—	—
$C_6H_3(NH_2)_3$	triaminobencenos	—	—	—

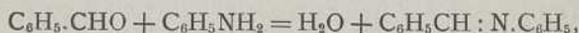
**PROPIEDADES.** Las monoaminas primarias, sólidas o líquidas,ardean al aire; con los ácidos forman sales cristalizadas, solubles en agua; con el ácido carbónico no dan sales y así son puestas en libertad de las otras sales, aun mediante el carbonato sódico. Con cloruro de platino forman sales dobles,  $(C_6H_5NH_2.HCl)_2.PtCl_4$  (platinatos dobles), poco solubles, que sirven para la separación de estas bases.

Con yoduro metílico forman aminas secundarias, terciarias, y compuestos cuaternarios.

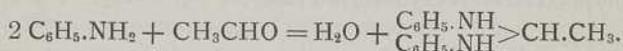


La base se puede separar fácilmente del ácido con NaOH.

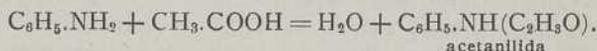
El benzaldehído con anilina da la bencilidenanilina:



mientras que el aldehído acético da etilidendifenildiamina:



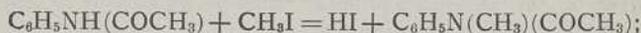
Los ácidos orgánicos con las aminas forman las *acianilidas* que se pueden descomponer con los álcalis:



Las aminas primarias calentadas con cloroformo y potasa alcohólica dan isonitrilos (*carbilaminas*, fétidas); con sulfuro de carbono dan *sulfoureas*, las cuales con  $P_2O_5$  dan los aceites de mostaza (*senevoles*) de la serie aromática.

Con ácido nitroso (o con nitritos) las aminas, en solución ácida, forman los *diazocompuestos* o *diazaminocompuestos*; si se hierven con agua dan fenoles. Si el grupo  $NH_2$  se encuentra en la cadena lateral, no se obtienen los diazoderivados.

**2. Monoaminas secundarias.** Si son puramente aromáticas no tienen carácter básico, pero si son mixtas, es decir, si contienen también radicales de la serie grasa, tienen carácter básico. Estas últimas se obtienen de las aminas primarias, tratándolas con yoduro de metilo y se evita la formación simultánea de bases terciarias partiendo de bases primarias acetiladas:



el grupo acetílico se elimina después por saponificación.

También se pueden separar las bases secundarias de las terciarias con ácido nitroso (es decir, con  $KNO_2$ ), porque las primeras dan nitrosaminas:



neutra, insoluble en agua.

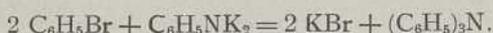
Las nitrosaminas calentadas con HCl (alcohólico) hacen pasar el grupo NO al núcleo bencénico:  $C_6H_5N(NO).CH_3$ , da  $C_6H_4(NO).NH.CH_3$ .

Las monoaminas secundarias puramente aromáticas se obtienen calentando las bases primarias con los correspondientes clorhidratos:



3. **Monoaminas terciarias.** Se forman por alcoilación de las bases primarias o secundarias.

La trietilamina se obtiene del bromobenceno tratándolo con dipotasio-anilina:



Las aminas puramente aromáticas no forman sales, porque no poseen carácter básico. Con cloroformo no dan isonitrilos, y con  $\text{CS}_2$  no dan senevoles.

Con yoduros alquílicos se forman compuestos cuaternarios. Con ácido nitroso el grupo NO pasa al núcleo bencénico y esta reacción las diferencia de las bases terciarias de la serie grasa.

4. **Bases cuaternarias.** Son análogas a las de la serie grasa.

Conócese, p. ej., el hidrato de trimetilfenilamonio  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , que es fuertemente alcalino, incoloro, amargo, descomponible por la acción del calor.

5. **Diaminas, triaminas, tetraminas, etc.** Obitiéndose reduciendo los correspondientes nitroamino- o los polinitroderivados. Reduciendo el dinitro-m-diamidobenceno se ha preparado el tetraminobenceno.

Los nitrosocompuestos de las aminas terciarias, ciertas materias colorantes azoicas y otras substancias, pueden dar, por diversas reacciones, poliaminas.

Diaminas y poliaminas son substancias sólidas, que destilan sin descomponerse y son solubles en agua caliente. Son incoloras, pero pardean al aire, y tanto más cuanto mayor es el número de los amino-grupos; dan además coloraciones características con  $\text{FeCl}_3$ .

Las ortodiaminas forman anhidrobases o bencimidazoles, por ejemplo,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ . También los aldehidos reaccionan con los clorhidratos de las o-dinaminas para formar anhidrobases, llamadas también bases aldehydónicas.

El glioxal forma la quinoxalina, etc.

El ácido nitroso da azimidocompuestos, por ejemplo, azimidobenceno

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{N}$  (amidoazofenileno).

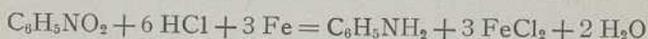
Las metadiaminas con ácido nitroso dan materias colorantes pardo-amarillentas (reacción sensible: pardo de Bismark). Con cloruro de diazobenceno dan materias colorantes azoicas (crisoidina). Oxidándolas, junto con paradiaminas, dan colores azules, que por ebullición se vuelven rojos.

Las **paradiaminas** oxidadas con  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$  dan quinona  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  o un homólogo de olor especial; algunas dan materias colorantes haciéndolas reaccionar en solución ácida con sulfhídrico y cloruro férrico.

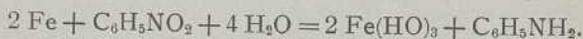
### Anilina $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ .

#### *Aminobenceno o aminobenzol o fenilamina (1)*

Industrialmente se prepara haciendo actuar sobre la nitrobencina, hidrógeno naciente producido por la acción del ácido clorhídrico sobre limaduras de hierro o mejor sobre virutas de fundición molidas, como propuso *Béchamp* en 1864; antes se usaba ácido acético en lugar de  $\text{HCl}$ :



pero la cantidad de  $\text{HCl}$  que se consume es 40 veces inferior a la teórica, quizás porque la reacción iniciada se prosigue por la acción del hierro sobre el agua, en presencia del cloruro ferroso:



El aparato en que se prepara la anilina está constituido por un recipiente de fundición *A* (fig. 77) cilíndrico (cuya mitad inferior, provista de un grifo de descarga, está revestida de chapas de fundición sustituibles, porque se corroen con rapidez) provisto de tapa, a cuyo través pasa un agitador vertical de paletas *B* movido por engranajes, y un tubo que se prolonga en serpentín para el vapor directo; sobre la tapa existe también una boca para adaptar a ella un refrigerante de reflujo *N, O, G*, otra boca provista de tolva *F* y de tapón de madera para cargar las limaduras de hierro. Cuando al último se destila toda la anilina con vapor de agua, el condensado del serpentín refrigerante *O* se recoge en el recipiente *R*. La operación se conduce del modo siguiente: introducése p. ej., 300 litros de agua, 180 Kg de torneaduras de fundición trituradas y 60 Kg de ácido clorhídrico concentrado, y mientras toda la masa se mantiene removida, se agregan gradualmente 750 Kg de nitrobenceno. Para iniciar la reacción se eleva la temperatura a  $60^\circ\text{-}70^\circ$  enviando a la masa un chorro de vapor directo, pero después la reacción se mantiene viva con sólo dejar caer en el interior, por pequeñas porciones y en 6 ó 7 horas, hasta 650 Kg de virutas de fundición, trituradas y húmedas, aguardando para agregar una porción, que la violencia de la reacción haya cedido, pero procurando que la masa se mantenga siempre caliente a unos  $90^\circ\text{-}95^\circ$ . Si la reacción

(1) Fué descubierta en 1826 por *Unverdorben* en los productos de destilación seca del añil y se llamó *crystalina* porque con ácido daba fácilmente una masa cristalina; después fué hallada por *Runge*, en 1834, en el alquitrán de hulla y la denominó *kianol* o *aceite azul*, porque con hipoclorito de calcio ella daba una coloración azul y sus sales una coloración violeta.

En 1841 la obtuvo *Fritsche* destilando el añil con potasa y del nombre de la planta exótica *anil* derivó *anilina*; en 1842 *Zinin* llamó *benzidam* al producto que obtuvo reduciendo la nitrobencina con sulfuro amónico. La identidad de estas diversas substancias y su verdadera constitución fueron establecidas por *Hofmann* en 1843.

es demasiado violenta, en vez de anilina se forma benzol o amoníaco y entonces conviene retrasar la adición de hierro; por último se agregan otros 100 a 150 Kg de torneaduras de fundición. El nitrobenzol que se evapora junto con el agua se condensa en el refrigerante de reflujo. Terminada la operación, en el recipiente se encuentra la anilina, una pequeña parte de clorhidrato de anilina y el óxido de hierro, junto con orto- y paratoluidina (provenientes de un poco de toluol contenido en el benzol usado para la nitrobencina), un poco de nitrobenzol inalterado y otras impurezas, como azobenzol, etc.; entonces se agrega un exceso de

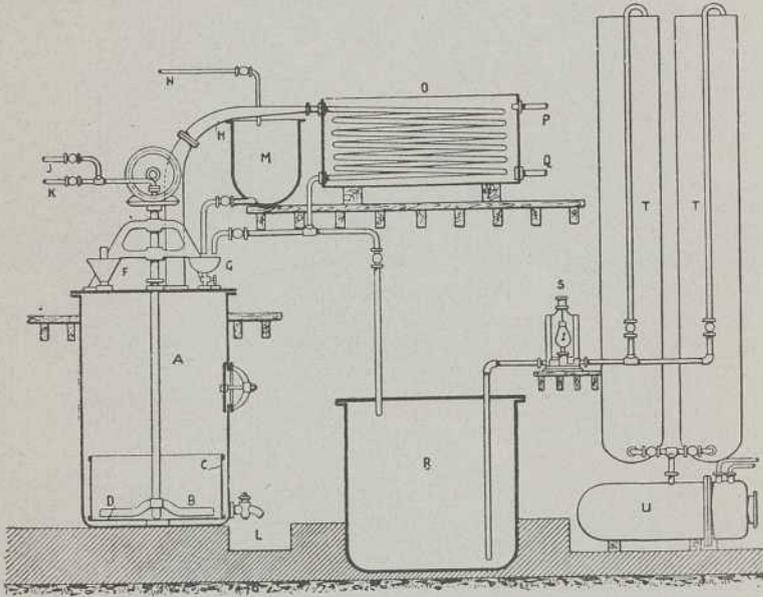
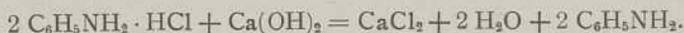


Fig. 77

lechada de cal densa hasta fuerte reacción alcalina y después se destila con vapor directo si conviene recalentado. Con el refrigerante se condensa la porción destilada, que se recoge en R, y se separa en dos capas: la del fondo es anilina y la de encima agua que contiene en disolución o en suspensión 2 ó 3 % de anilina y se usa para las operaciones siguientes de reducción del nitrobenzeno. Si la reducción del nitrobenzeno fué completa, la anilina no es amarilla (por azobenzol) sino incolora o casi incolora. Del recipiente R la anilina se aspira del fondo mediante una bomba S y se envía a dos recipientes cilíndricos, altos, donde por el reposo se separan las últimas porciones de agua. La anilina se descarga en el montalíquidos subyacente U y se envía para la definitiva purificación a la caldera de destilación en el vacío, representada en la figura 78. La anilina, si fué completamente reducida, se presenta como un líquido casi incoloro, como el agua; si es amarillenta contiene azobenzol. Si contiene nitrobenzol se percibe por el olor y deja de ser enteramente soluble en ácido clorhídrico.

La descomposición del clorhidrato de anilina con lechada de cal se verifica de acuerdo con la siguiente ecuación:



Habíase usado nitrobenzina procedente del benceno bruto, al 90 %, formado en parte de tolueno, y por lo tanto al fin se obtenía una mezcla de anilina y toluidina que se prestaba a la preparación de ciertas materias colorantes; hoy se prefiere a menudo partir separadamente de benceno

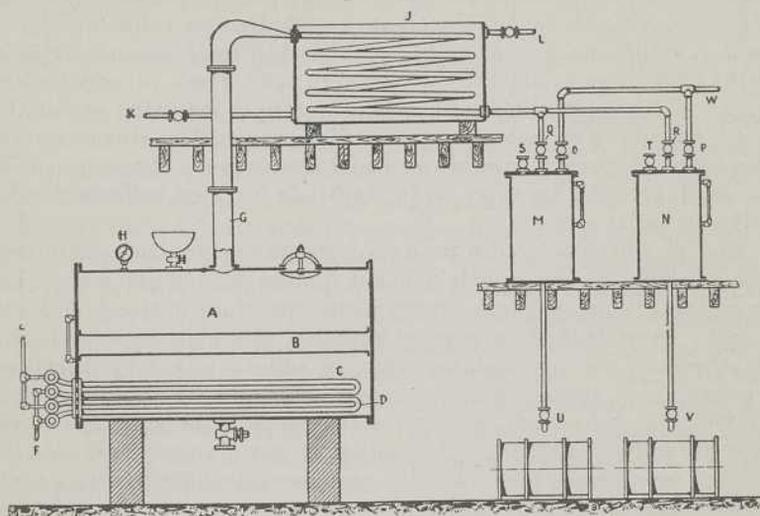


Fig. 78. — Aparato de destilación en el vacío para el aceite de anilina

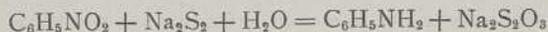
A, caldera de vacío con abertura de *cuerpo de hombre*; B, soportes interiores; C, D, tubos para agua caliente; E, entrada del agua recalentada; F, salida del agua recalentada; G, columna; H, manómetro; J, refrigerante; K, entrada del agua fría; L, salida del agua fría; M, N, recipientes para la anilina destilada que se enlazan alternativamente para no interrumpir la destilación; O y P, espitas para el vacío; Q y R, espitas; S y T, tubos de admisión del aire; U y V, grifos de descarga de la anilina; W, tubería de vacío.

puro y tolueno puro y mezclar después en las proporciones requeridas la anilina y la toluidina.

Puede obtenerse también anilina por otros procedimientos que aún no han entrado en la grande industria: p. ej., haciendo pasar una mezcla de vapores de nitrobenzina e hidrógeno en exceso (o gas de agua) por torneaduras de cobre reducido calentadas a 300 ó 400°; el cobre actúa como catalizador y no sufre alteración (D. R. P. 139457).

Parece que hoy adquiere importancia el procedimiento electrolítico, según el cual se pueden transformar los nitroderivados en aminoderivados en presencia de sales metálicas (p. ej. sales de cobre) que se separan simultáneamente en el cátodo (v. más adelante Diazoderivados y D. R. P. 127815; 130742; 131404).

Es también interesante el proceso de J. Kunz (D. R. P. 144809) basado en la reducción del nitrobenzina con bisulfuro sódico:



el rendimiento de anilina es bueno y de la solución acuosa, una vez decantada la anilina, por simple concentración se obtiene tiosulfato sódico puro.

Es un líquido que hierve a  $184^{\circ},4$  (o bien a  $92^{\circ}$  a la presión de 33 mm), tiene el peso específico de 1,026 a  $16^{\circ}$ , se solidifica a  $-6^{\circ},3$  (a  $-20^{\circ}$  si es impuro), es incoloro y refringente (índice de refracción a  $20^{\circ} = 1,585$ ), pero parda con tanta más facilidad al aire y a la luz cuanto mayores son sus impurezas. Es soluble en alcohol, éter, benceno, aceites grasos y un poco en agua (3 % mientras la anilina disuelve 5 % de agua); algo más de anilina se disuelve en una solución acuosa concentrada de clorhidrato de anilina. La anilina disuelve a su vez azufre (en caliente), fósforo, alcanfor, índigo, un poco de agua caliente, etc.; es fácilmente oxidable. Destila bien y completamente con vapor de agua y sus vapores son algo venenosos (1) y combustibles. En frío es una base más débil que el amoníaco y aunque en caliente es más enérgica, su solución acuosa no reacciona sobre el tornasol o sobre el papel de cúrcuma. Aunque sea una base débil, precipita las sales de Zn, de Al, de Fe, y en caliente desaloja al  $\text{NH}_3$  de varias sales.

Con el aldehído fórmico da un compuesto condensado característico (para la anilina y para el aldehído) que funde a  $40^{\circ}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CH}_2$ ) $_x$ . Una solución de anilina se colora intensamente con cloruro de cal: en azul si es pura y en violado si es impura (reacción sensible); la coloración se vuelve pronto parda y si la solución de anilina está muy diluída no se colora; pero aparece coloración rosa si se agregan algunas gotas de sulfhidrato amónico; así, la reacción revela hasta la presencia de vestigios de anilina (1 : 250 000). La anilina o una de sus sales, con ácido sulfúrico concentrado forma ácido p-amidobenzolsulfónico, pero en presencia de una gota de una solución de bicromato potásico se produce un hermoso color azul que pronto desaparece; en solución diluída se obtiene un color verde y después negro (negro de anilina). En los diversos procedimientos de oxidación de la anilina se obtienen variadísimos productos: azobenceno, nitroso- o nitrobenceno,  $\beta$ -fenilhidroxamina, p-amidofenol, quinona, p-amidofenilamina, violanilina (con ácido arsénico).—Oxidando una mezcla de anilina y toluidina se forma la fucsina, y en cambio con una mezcla de anilina y p-diamina se forma la safranina (2). El cloro trans-

---

(1) La anilina actúa sobre el sistema nervioso y cuando su acción es todavía débil se ponen azulados los bordes de los labios y produce un efecto semejante a la embriaguez, pero con rostro pálido y falta de apetito; alivian en tal caso los purgantes de sal amarga y en cambio perjudican las bebidas alcohólicas. Los vestidos impregnados de anilina pueden producir envenenamientos más graves: los labios se tiñen en azul intenso y hasta en negro, y los vértigos son tan fuertes que el paciente se viene al suelo; en tal caso debe recurrirse a excitantes, abluciones, o a administrar por vía interna pequeñas dosis de éter. También los vapores de benzol y de nitrobencina son nocivos.

(2) Para la preparación del negro de anilina y de otras materias colorantes se entregan al comercio las siguientes clases de anilina: *aceite de anilina para azul*, que está formado por anilina casi pura, tiene un peso específico de 1,034 a 1,036 y hierve entre  $182$  y  $186^{\circ}$ ; el *aceite de anilina para rojo*, que está constituido por 1 parte de anilina y 2 partes aproximadamente entre orto- y paratoluidina: hierve entre  $190$  y  $198^{\circ}$ ; el *aceite de anilina para safranina*, de peso específico 1,032-1,034, que contiene 35-50 % de anilina, 50-65 % de o-toluidina. La verificación comercial del aceite de anilina se efectúa determinando las porciones que desti-

forma la anilina seca en una substancia alquitranosa; en presencia de agua se forma tricloranilina y triclorofenol. Una solución de anilina en cloroformo, con hipoclorito cálcico forma azobenzol.

*Alemania* en 1909 importó 639 quintales de anilina y exportó 78 839 quintales (en 1910, 73 292 quintales, en 1913 unos 100 000 quintales).

*España* importó aceite y clorhidrato de anilina en 1910 por 678 000 pesetas; en 1911, 704 701 Kg; en 1912, 688 877 Kg; en 1913, 511 967 Kg por 501 727 ptas.; 398 727 Kg en 1916; 808 338 Kg en 1917; 713 332 Kg en 1918; 296 577 Kg en 1919; 1 154 683 Kg en 1920 por 1 131 589 ptas., proveniente en su mayor parte (929 246 Kg) de los Estados Unidos, algo de Inglaterra (137 872 Kg), menos de Alemania (45 800 Kg) y poco de Francia (38 79 Kg) y otros países.

*Italia* ha tenido la siguiente importación de anilina y clorhidrato: 577 quintales en 1909, 3 695 por 517 000 liras en 1910, 6 127 en 1913, 6 136 en 1914, 1 331 en 1916, 1 746 en 1918, 1 612 en 1919, 2 365 quintales por 1 182 500 liras en 1920, unos 1 200 quintales en 1921.

En 1921 Italia exportó unos 700 quintales de aceite de anilina, y no se podrá en el porvenir aumentar o sostener esa exportación, pero es casi seguro que la importación disminuirá notablemente, ya que en la actualidad existen grandes fábricas productoras de anilina de excelente calidad.

En la anteguerra Italia consumía hasta 8 000 quintales de anilina (la mitad clorhidrato) que entonces costaba a 125-140 liras el quintal (la destinada a negro y a azul) y hasta 150-180 para rojo; en 1918 el consumo fué de 12 800 quintales. Durante la guerra europea el aceite de anilina subió hasta 2 500 liras el quintal; en 1921 había bajado a unas 700 liras. La sal cuesta aprox.  $\frac{1}{10}$  menos que el aceite.

Los *Estados Unidos de América* en 1913 importaron de Alemania 13 000 quintales de aceite y sal de anilina; en 1916, durante la guerra, los Estados Unidos produjeron 30 000 quintales.—*Francia* en 1913 producía 25 000 quintales de aceite de anilina y clorhidrato. *Inglaterra* en 1913 exportó 8 000 quintales de aceite de anilina.

He aquí algunas sales y derivados importantes de la anilina y de sus homólogos:

**Clorhidrato de anilina** (*sal de anilina*)  $C_6H_5NH_2HCl$ . Se obtiene puro y seco, en cristales blancos, haciendo burbujear una corriente de HCl gaseoso seco en una solución etérea de anilina. Funde a  $198^\circ$  y se sublima parcialmente; hierve sin alteración a  $245^\circ$  y es muy soluble en agua y en alcohol e insoluble en el éter.

Se prepara industrialmente neutralizando la anilina a  $100^\circ$  con ácido clorhídrico concentrado (exento de cloro); dejando luego en reposo por

lan de grado en grado, de 100 gr, en un matraz especial de destilación, provisto de termómetro con escala de  $150-225^\circ$ , dividido en  $\frac{1}{2}$  de grado y calentando en baño de arena. Las mejores clases de aceite de anilina destilan 95 a 98% entre  $182$  y  $185^\circ$ . En la práctica conviene hacer también pequeños ensayos de tintura con negro de anilina en un solo baño para ver cuáles aceites o sales de anilina del comercio dan el negro más intenso y más hermoso (v. más adelante los procedimientos de tintura).

algunos días, se separa la sal de anilina cristalizada, que se centrifuga y deseca a 50°; las aguas madres se evaporan hasta cristalización. Al aire, las escamas blancas de la sal se coloran en rojizo o en verdusco. La solución acuosa, en presencia de HCl, tiñe de amarillo la madera de pino y la medula de saúco.

El **sulfato de anilina** ( $C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$ ) es poco soluble en agua.

Conócense también las sales de otros varios ácidos, inorgánicos y orgánicos.

**Cloroplatinato de anilina** ( $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ )<sub>2</sub> · PtCl<sub>4</sub>. Forma escamitas amarillas, muy solubles en agua y menos en el alcohol.

**Metilanilina**  $C_6H_5NH.CH_3$ . Se forma calentando en autoclave de fundición esmaltada, a 180°, 100 partes de clorhidrato de anilina con 30 partes de alcohol metílico (exento de acetona). La presión se eleva rápidamente a 5 atmósferas y luego espontáneamente a 25 atmósferas; cesada la presión se calienta todavía por 5 horas a 180°. Después de enfriarse, para separar la anilina inalterada y la dimetanilina que siempre se forma, se trata la masa con la cantidad equivalente de p-toluolsulfocloruro y sosa cáustica diluída; la dimetanilina queda inalterada y se puede separar con corriente de vapor. En el residuo se tienen los derivados toluolsulfónicos de la anilina y de la monometilanilina, el primero se disuelve con sosa cáustica y se separa del segundo, insoluble; este último se vierte en un peso igual de ácido sulfúrico concentrado, se calienta a 100° y luego se saponifica vertiendo en agua; agregando cal a ésta y destilando con vapor de agua se obtiene la monometilanilina.

Es un líquido incoloro (peso específico 0,992 a 15°) que hierve a 193°8; su olor es semejante al de la anilina, pero es más intenso. Con cloruro de cal se tiñe primero en violado y después en pardo. No tiene aplicaciones industriales.

La **nitrosaminmetilanilina**  $C_6H_5(NO).(CH_3)$  se obtiene p. ej. metilando la fenilnitrosamina o tratando con ácido nitroso la metilanilina. Forma un aceite amarillo, que destila sin alteración sólo en corriente de vapor y da la *reacción de Liebermann* característica para todas las nitrosaminas y para varios nitrosoderivados; esta reacción consiste en la formación de una coloración azul intensa cuando se calientan los nitroso-compuestos con fenol y ácido sulfúrico, diluyendo luego con agua y saturando con potasa.

**Dimetanilina**  $C_6H_5N(CH_3)_2$ . Fué descubierta por *W. Hofmann* en 1850. Es una amina terciaria mixta, y *Lauth* la obtuvo calentando el clorhidrato de anilina con alcohol metílico, porque se forma como producto intermedio el cloruro de metilo, que luego actúa sobre la anilina. Por otra parte, calentando el clorhidrato de dimetanilina con HCl gaseoso a 180°, se forma cloruro metílico y anilina. Calentando dimetanilina a temperatura más elevada, los grupos alquílicos pasan al núcleo. El hidrógeno en posición *para* en estas dialquilaminas es fácil-

mente substituído por diversos grupos, y así, con ácido nitroso se forma la *p*-nitrosodimetilanilina  $(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  en cristales verdes, que dan un clorhidrato amarillo; el permanganato transforma el grupo NO en  $\text{NO}_2$  engendrando nitrodimetilanilina (p. f. 162°), mientras que si se hace hervir con NaOH se elimina la dimetilamina y se forma nitrosófenol  $(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ .—Con cloruro de cal se tiñe en amarillo pajizo. Reacciona con los aldehidos y con otros varios compuestos.

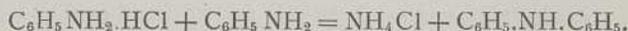
La dimetilaminilina tiene gran importancia industrial, porque sirve, cuando no contiene monometilanilina, en la preparación de la cetona de Michler, del violeta metilo, del violeta cristal, del dimetil-*m*-aminofenol y de la nitrosodimetilanilina.

Hoy día se fabrica industrialmente calentando en autoclave a 230°-235° (mediante aleación metálica de 71 % Pb y 29 % Sn) una mezcla formada por 4 Kg de anilina pura, 3,9 Kg de alcohol metílico puro (exento de acetona) y 0,4 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé; la presión sube hasta 30 atmósferas. Luego se deja enfriar y los gases se hacen desprender a través de un serpentín refrigerante, para condensar el alcohol metílico, mientras el éter metílico no condensado se hace absorber por ácido sulfúrico fumante para formar el dimetilsulfato. La masa que queda en el autoclave se envía por presión a un recipiente que contiene una cantidad de sosa cáustica correspondiente al ácido sulfúrico empleado y luego con una corriente de vapor de agua se extrae el escaso alcohol metílico que quedó en la masa, se lava al fin con agua y así se tiene la dimetilaminilina con un rendimiento de más de 90 % del teórico.

La dimetilaminilina pura es un líquido aceitoso, incoloro, que se solidifica a 2°,5, hierve a 192°,5 y tiene una densidad de 0,9620 a 15°. Si contiene anilina y monometilanilina cuando se mezclan 5 g con 5 g de anhídrido acético, cada  $\frac{1}{2}$  grado de elevación de temperatura indica la presencia de  $\frac{1}{2}$  % de monometilanilina, y en cambio la dimetilaminilina pura por el mismo tratamiento se enfría en  $\frac{1}{2}$  %.

Antes de la guerra europea de 1914-18 el precio de la dimetilaminilina pura era de unas 8 ptas. Kg, y el de la comercial de 4,50 ptas. Durante la guerra y después de ella el precio se elevó hasta 150 ptas. el Kg.

**Difenilamina**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Se obtiene del clorhidrato de anilina calentándolo con anilina en autoclave a 220-230° durante 10 horas:



La anilina que queda inalterada se disuelve con ácido clorhídrico diluído, y la difenilamina, una vez desecada, se destila al vacío. A. Contardi en 1918 estudió un proceso de fabricación de la difenilamina sin el empleo de autoclaves esmaltados, aun llegando igualmente a la temperatura de 200° y más, indispensable para provocar la reacción (1). Trátase de trabajar con un aparato de hierro con condensación de reflujo, con agitador; pero si se

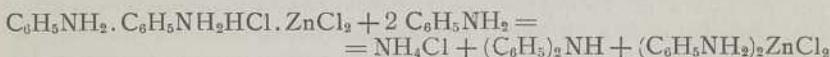
(1) En la reacción en autoclave, el cloruro amónico que se forma se disocia hacia 200° en  $\text{NH}_3$  y HCl; este último se fija sobre parte de la anilina, transformándola en clorhidrato, de modo que hay que usar un exceso de anilina para transformar al menos  $\frac{2}{3}$  en difenilamina; además, es preciso en el autoclave dar

mezclan cantidades equimoleculares de anilina y clorhidrato de anilina, la temperatura de ebullición de la mezcla es de 184°-185° y el amoníaco que se desprende está en cantidad mínima porque la reacción ocurre de un modo muy limitado. En cambio si se prepara una mezcla equimolecular de anilina, clorhidrato de anilina y difenilamina, la mezcla de los tres productos hierve a 197-198°, el amoníaco se desprende en abundancia, la temperatura va subiendo hasta 210-220° y al cabo de 30 horas toda la anilina empleada como base libre está transformada en difenilamina y el proceso se puede hacer casi continuo agregando continuamente pequeñas cantidades de anilina, pero de modo que la temperatura no baje de 200°.

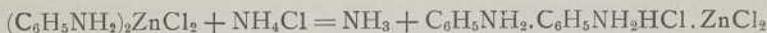
A. Contardi obtuvo igualmente la temperatura de 200° también calentando una mezcla correspondiente en peso a dos moléculas de anilina, dos moléculas de clorhidrato de anilina y una molécula de cloruro de zinc (o también de ZnO); la masa comienza a hervir a 197° y la temperatura sube hasta 230°. Parece que se forma primero un compuesto



el cual luego reaccionaría así con la anilina:



y luego:

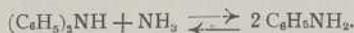


que vuelve a iniciar el ciclo. También aquí, si se continúa agregando con precaución anilina, se consigue transformar en difenilamina una cantidad notable de anilina, con un proceso casi continuo, limitado especialmente por la capacidad del aparato. Al fin se puede separar la difenilamina del residuo (que sirve para volver a comenzar la reacción) mediante destilación en el vacío, porque la sal doble de clorhidrato de anilina y  $\text{ZnCl}_2$  no es volátil (1).

La difenilamina pura funde a 54° y hierve a 302°; constituye un reactivo sensibilísimo para descubrir los menores vestigios de ácido nítrico, porque en presencia de ácido sulfúrico concentrado da una intensa coloración azul (además del  $\text{HNO}_3$ , dan la misma reacción el ácido nitroso y diversos oxidantes) y es una sal de imonio de la difenilbencidina (v. reconocimiento de los nitratos en las aguas, *Quim. inorg.*, tomo I, pág. 329).

Usase en gran cantidad para estabilizar las pólvoras sin humo a base de nitrocelulosa (con 4-6 %) y las mismas gelatinas-dinamitas. Sirve para fabricar el *naranja IV*, el *amarillo metanilo*, el *azul difenilo*, etc.

salida al amoníaco que se libera, con especiales válvulas de retención, pues de no hacerlo así, el amoníaco, por la ley de equilibrio químico, invertiría la reacción:



Del amoníaco que escapa por la válvula hay que recuperar la anilina arrastrada.

(1) La separación de la difenilamina por destilación en el vacío no puede ser aplicada en el proceso ordinario en autoclaves (de *De Laire*, y *Girard* y *Capoteani*) porque también el clorhidrato de anilina formado destila en el vacío.

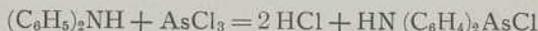
En Francia en 1913 se produjeron 1500 quintales de difenilamina, que en aquella época costaba a unas 3,50 ptas. el Kg.

**Difenilcloroarsina**  $\text{H} - \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{AsCl}$ . Entre los diversos deriva-

dos de la difenilamina, figura la difenilcloroarsina, de la que se hizo un grandísimo consumo durante la guerra europea como líquido venenoso que se lanzaba contra el enemigo con proyectiles explosivos. Los americanos han dado a este producto el nombre de *adamsita* y los italianos la denominan simplemente *DM*.

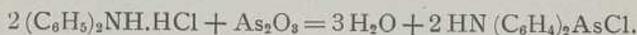
La *DM* pura forma una masa cristalina amarillenta que funde a 193° y está constituida por laminillas delgadísimas, ligeras, que esparcidas en el aire quedan en suspensión durante mucho tiempo y lo hacen irrespirable y venenoso; bastan a tal fin 0,012 g en 30 m<sup>3</sup> de aire.

Preparábase calentando por 24 horas a 160-190° en un recipiente de hierro con refrigerante de reflujo 64 Kg de difenilamina fundida con 70 Kg (es decir, algo más del teórico) de tricloruro de arsénico:



y el HCl que se desprende se fija aparte con cuidado porque arrastra un poco de AsCl<sub>3</sub>. El cloruro de arsénico se fabricaba destilando en calderas de fundición 72 Kg de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 129 Kg de NaCl + 239 Kg de ácido sulfúrico de 64° Bé.

A. Contardi en 1918 logró preparar directamente *DM* calentando a 150-190° por 5 horas en caldera de hierro con reflujo en la proporción estequiométrica dos moléculas de clorhidrato de difenilamina (que comienza ya a disociarse al pasar de 100°) con anhídrido arsenioso y obtuvo rendimientos casi teóricos sin previa preparación de AsCl<sub>3</sub>, según la ecuación:



Conócense diferentes nitro- y nitroso-derivados, y también la *trifenilamina* N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> que cristaliza en grandes láminas, funde a 127° y destila sin alteración.

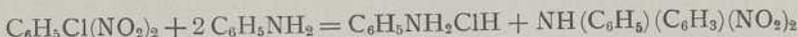
**Bencilanilina** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (*bencilfenilamina*). Se obtiene calentando una molécula de cloruro de bencilo con 2 moléculas de anilina, o bien reduciendo la *tiobenzanilida* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Forma cristales que funden a 33°; hierve a 310°.

**Exanitrodifenilamina**  $\text{NH} \left( \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{NO}_2 \end{matrix} \right)_2$ . Es una materia colorante

amarilla (la *aurancia* es su sal amónica: NH<sub>4</sub>.N[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>), pero fué preparada en gran cantidad como explosivo rompedor, para la carga de los torpedos.

Industrialmente se prepara formando primero binitro, después tetranitro y al fin exanitrodifenilamina (D. R. P. 86295). Se agrega en pequeñas

porciones el binitroclorobenceno (1 Cl:2:4 NO<sub>2</sub>) a un exceso de anilina caliente (2 mol de anilina por 1 de binitro, es decir, 19 partes en peso de anilina por 20 de binitro), se elimina luego con agua caliente el clorhidrato de anilina formado:



(dinitrodifenilamina que funde pura a 157°), el exceso de anilina libre se elimina con ácido clorhídrico diluido, y luego se vuelve a lavar con agua caliente. Esta dinitro centrifugada se vierte por pequeñas porciones en 8 veces su peso de ácido nítrico al 40 % contenido en cubas de gres, y la temperatura sube a 80-90°, luego se enfría a 35° y así se separa cristalizada la tetranitrodifenilamina que funde a 180-190° y se aspira bien sobre filtro. Este producto se vierte por pequeñas porciones en calderas de fundición esmaltada, provistas de agitadores, que contienen 10 veces su peso de ácido nítrico concentrado, fumante, a la temperatura de 40°, gradualmente se llega a 80-90° y se mantiene esta temperatura por algunas horas, haciendo circular vapor de agua por la camisa de la caldera y agitando siempre. Al fin se hace circular cuidadosamente agua fría y cuando la masa cristalina está fría se recoge en filtros aspirantes de gres. Lávase sobre filtro, primero con ácido nítrico de 44° Bé, después con ácido nítrico cada vez más diluido (para disolver impurezas resinosas) y al fin con agua. El producto bien aspirado se lava ulteriormente en cubas de gres con agitadores y rulos, hasta que el agua ya no es ácida. Aspírase entonces nuevamente sobre filtro y luego se extiende sobre bastidores en desecadores a 85-90°. Cuando está seco se tamiza con cautela y así se obtiene en cristales rojo naranja que funden a 240-250° descomponiéndose.

La exanitrodifenilamina es insoluble en benzol, alcohol, éter, poco soluble en acetona, fácilmente soluble en caliente en ácido nítrico de 48° Bé; a la luz del sol pardea. Es algo sensible al choque, es un potente explosivo rompedor, produce inflamaciones en la piel e irrita las mucosas de los ojos.

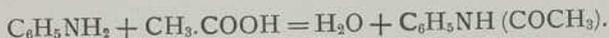
**Acido fenilsulfaminico** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH(SO<sub>3</sub>H). Obtiénese por la acción del anhídrido sulfúrico sobre las aminas; es muy inestable si no está salificado.

## Anilidas

Las *anilidas* son derivados de la anilina en los cuales uno o dos átomos de H del grupo amínico han sido substituidos por uno o dos residuos de ácidos inorgánicos u orgánicos: estos últimos tienen mayor interés.

**Formanilida** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH. CHO. Obtiénese calentando anilina y ácido fórmico. Funde a 46° y sirve para preparar la paranitranilina.

**Acetanilida** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH (CO CH<sub>3</sub>) (*antifebrina*). Se obtiene haciendo hervir en recipientes de gres durante un par de días, con refrigerante de reflujo, una mezcla de anilina y ácido acético glacial:



Purifícase cristalizándola varias veces, o mejor destilándola, de preferencia en el vacío. Funde a  $115^{\circ}$  y hierve a  $303^{\circ},8$ ; a  $95^{\circ}$  sublima parcialmente; se disuelve en 174 partes de agua fría o en 18 partes de agua hirviente, o bien en  $3\frac{1}{2}$  partes de alcohol; también es fácilmente soluble en éter y en cloroformo. El hidrógeno unido al nitrógeno es sustituible por metales (Na, K, etc.). Rebaja mucho la temperatura de los organismos animales y por esto se emplea como febrífuga. Costaba de 3 a 3,50 ptas. el Kg.

Industrialmente se trabaja en grandes calderas de aluminio sin remaches y de fuerte espesor, preservadas del fuego directo por una caldera exterior de hierro. Cárganse 380 Kg de aceite de anilina y 300 Kg de ácido acético al 99 % y se calienta en 10 horas a  $120^{\circ}$ ; entonces se inicia una viva reacción y destilan unos 35 litros de ácido acético diluido al 20 %. Después se agregan otros 75 Kg de ácido acético glacial y se calienta por 4-5 horas a  $150^{\circ}$  y luego en otras 5-6 horas se calienta hasta  $240^{\circ}$ ; entretanto destilan todavía unos 80 litros de ácido acético diluido del 35 al 70 %. Después de parcial y lento enfriamiento, durante la noche, se descarga la masa en cubetas de aluminio, donde se solidifica. El producto funde a  $108-110^{\circ}$  con un rendimiento de unos 550 Kg. Ya con esta pureza sirve bien para la fabricación de la *paranitranilina*. Para uso farmacéutico a dosis de 0,3 g como *antipirético* y *antineurálgico* (que a veces causa disturbios en el organismo que otros antipiréticos no producen) se cristaliza en agua hirviente por enfriamiento. El producto *puro* debe ser incoloro, inodoro y disolverse en ácido sulfúrico concentrado sin colorarse o en ácido nítrico de  $20^{\circ}$  Bé.

Puédese usar en substitución del alcanfor en la fabricación del celuloide y se emplea como sofisticante de ciertos perfumes (vanillina, almizcle, piperonal, etc.).

Las *di-* y *triacetanilidas* tienen propiedades análogas; y la *metilacetanilida*  $C_6H_5N(CH_3)(COCH_3)$  se usa con el nombre de *exalgina* contra el dolor de cabeza. La *diacetanilida* funde a  $37^{\circ}$ .

**Cloracetanilida**  $C_6H_4ClNH.COCH_3$ . Conócense tres isómeros: el ortocloracetanilida funde a  $88^{\circ}$ ; el meta- funde a  $72^{\circ},5$  y el para- funde a  $172^{\circ}$ .

Tanto los cloro- como los bromoderivados de la acetanilida y demás anilidas, todavía se obtienen haciendo reaccionar cloro, bromo, etc., con la anilida, o bien el cloruro de acetilo con las anilinas substituídas.

Otra serie de isómeros está formada por aquellos en que la substitución se ha verificado en el grupo ácido, p. ej. la *fenilcloracetamida*  $C_6H_5NH.COCH_2Cl$  (p. f.  $134^{\circ}$ ) que se obtiene del cloruro de cloracetilo y anilina; conócese también la *fenildiclor-* y *tricloracetamida* (p. f.  $118^{\circ}$  y  $82^{\circ}$ ).

**Nitracetanilida**  $C_6H_4NO_2.NH.COCH_3$ . Los tres isómeros se obtienen haciendo actuar el cloruro de acetilo sobre las correspondientes nitroanilinas: el orto- funde a  $92^{\circ}$  (cristales amarillentos) el meta- funde a  $142^{\circ}$  y el para- a  $207^{\circ}$ .

La **fenilacetanilida**  $(C_6H_5)_2N.COCH_3$  (*difenilacetanilida*) se forma tratando una solución benzólica de difenilamina con cloruro de acetilo. Funde a  $99^\circ,5$ .

La **benzanilida**  $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$  (*fenilbenzamida*) se obtiene de cloruro de benzoilo y anilina y funde a  $162^\circ$ . Es muy estable y se descompone fundiéndola con álcalis. Es insoluble en agua y soluble en alcohol.

**Fenilglicocola**  $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2H$  (*ácido fenilaminacético* o *anilidoacético*). Se obtiene calentando largo tiempo una molécula de ácido cloracético con 2 moléculas de anilina y agua. Forma cristales que funden a  $127^\circ$ , da sales de mercurio y de cobre características y calentada a  $150^\circ$

pierde agua y forma el anhídrido  $C_6H_5.N \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix}$  que funde a  $263^\circ$ .

### Homólogos de la anilina, poliamidas y derivados

**Orto- y paratoluidina**  $CH_3.C_6H_4.NH_2$ . Obtiénense reduciendo los correspondientes nitrocompuestos. Como en la nitración del tolueno se forman a la vez los tres isómeros, con la reducción se llega a una mezcla de las tres toluidinas (en pequeña cantidad la metatoluidina) y la separación se consigue vertiendo la mezcla en una solución de ácido oxálico en presencia de HCl y calentando hasta la ebullición: se separa el oxalato de p-toluidina, poco soluble e insoluble en éter, y en el líquido filtrado se encuentra el clorhidrato soluble de las otras toluidinas. *Wülfing* ha demostrado que sólo las aminas que tienen la posición *para* libre se pueden transformar (con  $HCl + NaNO_2$ ) en el correspondiente amidoazoderivado y entonces la p-toluidina, que se mantiene sin alteración, puede separarse destilándola con vapor. La p-toluidina se puede separar también por enfriamiento, porque es la primera en congelarse. Diferéncianse las toluidinas de la anilina por la diferente solubilidad de los nitratos, de los clorhidratos y de los derivados acéticos. La *ortotoluidina* que se halla también en el alquitrán de hulla es líquida (peso específico 1,09), hierve a  $199^\circ$  y pardea al aire; la *paratoluidina* es sólida, funde a  $43^\circ$  y hierve a  $198^\circ$ , es poco soluble en agua fría y en cambio es muy soluble en alcohol, éter o benzol. Las toluidinas se emplean en las fábricas de materias colorantes.

La **m-toluidina** se obtiene indirectamente nitrando la p-toluidina previamente acetilada y entonces se forma  $CH_3 \langle \text{ } \rangle NHCOCH_3$ ; e

$NO_2$   
grupo acético se elimina por ebullición con HCl y el grupo amínico se elimina diazoando. Queda entonces el m-nitrotoluoil que por reducción da m-toluidina; ésta forma un aceite incoloro (peso específico 0,998 a  $25^\circ$ ) que hierve a  $197^\circ$ . La m-toluidina en bruto costaba antes de la guerra a 5 pesetas el Kg y pura diez veces más.

**Xilidinas.** Conócense 6 isómeros y todos juntos se forman nitrando el xileno bruto y reduciendo los nitrocompuestos resultantes; el más importante es la m-xilidina. Conócense diversos métodos de separación de las distintas xilidinas, casi todos patentados y fundados en la diversa solubilidad de los acetatos y de los clorhidratos de las para- y metaxilidinas. Para obtener los distintos isómeros muy puros se parte de los correspondientes nitroproductos puros.

**Bencilamina**  $C_6H_5.CH_2.NH_2$ . Es isómero de las toluidinas y se comporta como las aminas de la serie alifática. Obiténesese junto con la di- y tri-bencilamina calentando el cloruro de bencilo con  $NH_3$ . Es un líquido incoloro, de olor amoniacal, hierve a  $185^\circ$ , tiene reacción alcalina y como base es más enérgica que la anilina, porque el grupo  $NH_2$  se halla más apartado del núcleo bencénico, cuya influencia es más bien negativa (ácida).

**Fenilendiaminas:** Conócense los tres isómeros.

**Ortofenilendiamina**  $C_6H_4(NH_2)_2$  (1:2). Se obtiene reduciendo la o-nitranilina con sosa cáustica y polvo de zinc. Tiene poca importancia práctica. Del agua caliente cristaliza en escamas que funden a  $102^\circ$  y hierve a  $257^\circ$ .

**Metafenilendiamina**  $C_6H_4(NH_2)_2$  (1:3). Industrialmente se prepara reduciendo en tinas de madera, con agitadores de madera, el binitrobenzoceno (1:3). En la tina se calientan 500 litros de agua y 18 Kg de ácido clorhídrico agregando en pequeñas porciones torneaduras de fundición y m-binitrobenzoceno, manteniendo con vapor directo la temperatura a menos de  $97^\circ$  pero dejando desprenderse los vapores, sin tubo de reflujo. La reducción está terminada cuando filtrando una pequeña porción y alcalinizando con sosa cáustica, precipita en negro el hierro y poniendo una gota sobre un pedazo de papel del filtro ya no se forma una aureola amarilla, sino una aureola incolora.

Entonces se hace hervir por otra media hora, luego se alcaliniza ligeramente la masa con sosa cáustica, se filtra y la solución ya puede servir sin más para la fabricación del pardo Bismark; la solución acuosa se comercia también después de concentrarla a  $13-14^\circ$  Bé (unos 58 % de m-fenilendiamina) porque no cristaliza. Por ulterior concentración se puede obtener cristalizada, y cuando pura funde a  $63^\circ$  y hierve a  $287^\circ$ ; el clorhidrato no se altera al aire.—Con vestigios mínimos de nitrito sódico o ácido nitroso (hasta sólo  $\frac{1}{10}$  mg por litro) y ácido clorhídrico da una coloración característica, amarillo pardo, de pardo Bismark.

Úsase en la industria como desarrollador en la tintura y en el estampado del algodón, pero más especialmente sirve para preparar numerosas materias colorantes azoicas y otras p. ej pardo Bismark, pardo antraceno al ácido B (Cassella), negro Columbia FB, FT, vesuvina, azoburdeos, crisoidina, pardo diamina V, violeta neutro, etc., etc.

**Para-fenilendiamina**  $C_6H_4(NH_2)_2$  (1:4). Se forma por reducción del aminoazobenzol (disuelto en anilina) con  $H_2S$ , y más fácilmente calen-

tando p-diclorobenceno o p-cloranilina con amoníaco en presencia de una sal de cobre (D. R. P. 204 408).

Industrialmente se fabrica por uno de los siguientes métodos:

a) En una caldera de hierro forrada de plomo, con tapa y agitador plumbado, se ponen 40 litros de agua y 54 Kg de nitrito sódico, agitando hasta disolución; luego se agregan 558 Kg de aceite de anilina, y después se introducen lentamente en 3-4 horas, agitando y manteniendo la temperatura a menos de 35°, unos 88 litros de ácido clorhídrico al 28 %, y se agita hasta que una pequeña porción, disuelta en ácido acético glacial y colocada en un pedacito de papel de filtro, deje de dar con un poco de  $\alpha$ -naftilamina, una aureola violeta (señal de haber todavía compuesto de diazonio); completada así la reacción, la masa está formada por aminozobenceno y un poco de anilina; el conjunto se vierte en uno de los aparatos usuales de reducción, de fundición (como el usado para la anilina, v. pág. 198, fig. 77), se agrega un poco de agua, y por pequeñas porciones 100 Kg de limaduras de fundición y 3 litros de ácido clorhídrico al 28 %; se agita toda la noche, y cuando una pequeña porción de la masa filtrada da un líquido incoloro se calienta y con vapor directo se expulsa, destilándola, la anilina inalterada. Después se filtra y se obtiene una solución de p-fenilendiamina al 75 %, que puede servir directamente para las fábricas de materias colorantes.

b) En la caldera usual de reducción, de hierro fundido, se ponen 100 Kg de limaduras de fundición, un poco de agua y 9 litros de ácido clorhídrico al 28 %, se calienta casi hasta ebullición, se cierra el vapor y se agregan lentamente en pequeñas porciones 200 Kg de paranitranilina; si se produce demasiada espuma se agregan de vez en cuando pequeñas porciones de agua fría; por último se agregan otros 4 litros de ácido clorhídrico y entonces desaparece hasta la última coloración amarilla; en este punto se agregan 25 Kg, por pequeñas porciones, de sosa Solvay, se hace hervir por 10 minutos y se filtra, se lava con agua caliente, se concentra la solución, y entonces por enfriamiento se separan los cristales de hidrato de p-fenilendiamina  $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot 2 H_2O$ , que funde a 80° y después pierde el agua. El rendimiento es más de 90 % del teórico.

La p-fenilendiamina se presenta en escamitas rómbicas que funden a 147°; hierve a 267°; es soluble en alcohol, en éter y algo menos en agua; al aire pardea ligeramente. Da una coloración violeta sensible y característica (*violeta de Lauth*) si a una solución acuosa diluida de  $H_2S$  se agrega una mínima cantidad de clorhidrato de p-fenilendiamina y luego algunas gotas de cloruro férrico.

Úsase en la fabricación de muchas materias colorantes: violeta etilo al ácido, naranja y pardo y negro acidina (negro Colombia), negro de azoalizarina, pardo directo R, azul y violeta de parafenileno, etc., etc.

Sirve para distinguir la *leche cruda* de la *leche cocida* porque no tiñe esta última y sí a la primera en violeta; tiñe de pardo el grafito natural, y no al artificial; a la fibra de la madera la vuelve roja ladrillo, y se propuso su empleo como acelerador de la vulcanización del caucho.

Úsase a menudo en la *tintura del cabello* porque oxidándola con agua oxigenada da una hermosa coloración castaño obscura y negra, pero el

empleo a tal fin está prohibido en muchas naciones por la ley, porque es substancia venenosa y provoca irritaciones y graves erupciones en la piel; pero los consumidores y especialmente las consumidoras, y aun más los fabricantes de esas tinturas para el cabello, no saben resignarse a la renuncia y arriesgan atrevidamente los rigores de la ley y la salud. Parece que una solución de 2 g de *p*-toluendiamina (v. a continuación), 4 g de sulfito sódico cristalizado y 90 g de agua adicionada de agua oxigenada, empleándola en seguida para frotar el cabello, no irrita y no inflama la piel (D. R. P. 234462 de 1909). También la adición de igual peso de sulfito sódico a la *p*-fenilendiamina parece que atenúa los efectos irritantes (pat. ingl. 11044 de 1910).

La *p*-fenilendiamina, antes de la guerra europea de 1914-18, costaba a unas 8 ptas. el Kg si era comercial y 40 ptas. si pura.

**Toluendiaminas**  $C_6H_3.CH_3(NH_2)_2$ . La más común es la *o*-*p*- (llamada también para-toluendiamina), es decir, la correspondiente a los lugares 2 y 4 para los grupos  $NH_2$  y al lugar 1 para el  $CH_3$ ; obtiéndose reduciendo el correspondiente dinitrotolueno con  $Fe + HCl$  como se ha hecho para la fenilendiamina. Empléase en las fábricas de materias colorantes (*Safranina T*) y en la tintura del cabello junto con sulfito sódico, porque parece ser que no es nociva a la salud como la *p*-fenilendiamina (v. ésta). El producto comercial costaba a 20 ptas. el Kg; las fábricas de materias colorantes francesas consumieron en 1913, 500 quintales; las fábricas alemanas mucho más.

**Nitroanilinas.** El ácido nítrico concentrado reacciona muy enérgicamente con la anilina, y para introducir los nitrogrupos en el núcleo benzeno, sin atacar al grupo  $NH_2$ , éste se preserva transformándolo primero en derivado acetílico, o bien efectuando la nitración en presencia de mucho ácido sulfúrico concentrado.

**Ortonitranilina**  $C_6H_4NO_2.NH_2$  (1:2). Tiene poca importancia industrial y se obtiene calentando a presión *o*-cloronitrobenceno con amoníaco concentrado en exceso. Forma cristales anaranjados que funden a  $71^{\circ},5$ .

**Metanitranilina**  $C_6H_4NO_2.NH_2$  (1:3). Obtiéndose reduciendo el *m*-dinitrobenceno con polisulfuro sódico: en una caldera de hierro con tapa y tubo de escape se introducen 200 litros de agua caliente, se agrega por pequeñas porciones, agitando, 5 Kg de *m*-dinitrobenceno puro y 2 Kg de flor de azufre con 8 Kg de sulfuro de sodio disuelto en 36 litros de agua. Caliéntase hasta casi ebullición, y por último se hace pasar vapor directo por el líquido amarillo, se filtra y de la solución, por enfriamiento, cristaliza la *m* nitranilina, que se centrifuga y se lava hasta desaparición de la reacción alcalina. En todas estas operaciones conviene tener presente que el *b*nitrobenceno es venenoso. Forma cristales amarillos que funden a  $114^{\circ}$ ; en agua fría se disuelve sólo 0,12 %.

Sirve en la fabricación del amarillo de alizarina GG y del naranja dimetanitranilina.

**Paranitranilina**  $C_6H_4.NO_2.NH_2$  (1 : 4). Se obtiene industrialmente del p-cloronitrobenzol o de la acetanilida:

a) 78 Kg de p-nitroclorobenceno puro se tratan en un autoclave con un exceso de amoníaco concentrado ( $NH_3$  a razón de 18 moléculas por una molécula de cloronitrobenzeno) y se calienta por 18 horas a 165-170°. Después de enfriar se filtra, se lava y deseca. El rendimiento llega a 98 % del teórico.

b) En una especie de nitrador de hierro de doble camisa, con agitador, etc., se ponen 400 Kg de ácido sulfúrico conc. y 100 Kg de acetanilida seca pulverizada, manteniendo la temperatura a menos de 30°; cuando todo está disuelto se enfría a 0° y se agrega lentamente una mezcla ácida formada por 75 Kg de ácido nítrico de 40° Bé y 75 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé de modo que la temperatura no exceda de 30° y se agita por 2 ó 3 horas hasta que precipitando una pequeña porción con hielo, filtrando y lavando la substancia sobre el filtro sea completamente soluble en una solución diluida, caliente, de sosa cáustica sin dar olor de anilina. Llegados a este punto, se descarga toda la masa en una cuba plumbada que contenga 1300 litros de agua y 600 Kg de hielo. El precipitado se filtra, se lava y se comprime en hogazas con prensas; estas hogazas se deslíen después en agua, se calienta y se neutraliza con sosa, luego se alcaliniza ligeramente para disolver las impurezas de ortonitranilina y así queda p-nitroacetanilida bastante pura (rendimiento, más de 85 % del teórico), que se recoge en filtros y se exprime en prensas. Estas tortas se deslíen luego en una tina con agitador, cargada de 350 litros de agua y 200 Kg de sosa cáustica al 35 % y se calienta por 2-3 horas a la ebullición con vapor directo; manteniendo siempre la masa ligeramente alcalina. La saponificación está terminada cuando una pequeña porción se disuelve límpida en HCl; entonces se deja en reposo, luego se extraen, sifonándolas, las aguas madres, se trata una o dos veces con agua ligeramente alcalina, hirviendo, después de enfriar se filtra, se lava con agua fría, se deseca a 80° y se muele finamente. El rendimiento es aprox. 75 % del teórico. De las aguas madres alcalinas se obtiene acetato sódico.

La p-nitranilina pura forma cristales amarillos, que funden a 147°. En 100 partes de agua a 20° se disuelven 0,08 partes de paranitranilina, y en 100 partes de alcohol se disuelven 5,84 partes. Sirve para la fabricación del amarillo de alizarina R, del rojo de p-nitranilina y de la p-fenilendiamina.

El consumo de p-nitranilina en Italia para tintura y estampado de tejidos fué de unos 1000 quintales en 1913, y entonces costaba allí a 2 liras el Kg.—Francia en 1913 consumió 1500 quintales.

**Binitranilina** (2 : 4),  $NH_2 \begin{array}{c} \diagup NO_2 \\ \diagdown \end{array} NO_2$ . De los diversos isómeros, sólo éste es de importancia práctica, y se obtiene calentando a presión el 2-4-dinitroclorobenceno con amoníaco concentrado. Sus cristales amarillos funden a 188°, son poco solubles en alcohol caliente y nada en alcohol frío. Sirve para preparar el *violeta para lana G* y el *rojo permanente 2 G*. La presencia de los dos grupos nítricos atenúa el carácter básico del grupo amínico que se diazoa sólo en solución de ácido sulfúrico concentrado.

**Trinitranilina** *sim.* 2 : 4 : 6 (picramida)  $C_6H_3.NH_2.(NO_2)_3$ . Tiene poca importancia y no se logra diazoarla. Obtiénese del cloruro de picrilo con amoníaco. Forma agujas rojo-naranja que funden a 186°. Con potasa cáustica regenera el ácido pícrico y  $NH_3$ .

**Tetranitranilina** (2 : 3 : 4 : 6):  $C_6H_3.NH_2.(NO_2)_4$ . Propúsole como explosivo *J. Flürscheim* (D. R. P. 241 697 y 243 079 de 1912) en 1910. Obtiénese disolviendo 1 parte de m-nitranilina en 3 partes de ácido nítrico y vertiendo la solución en 36 partes de ácido sulfúrico concentrado, calentando hasta 68-70°, y una vez en marcha la reacción, enfriando para impedir que la temperatura se eleve a más de 70-80°; al final se calienta por algunos minutos a 90-95°, luego se deja enfriar, y la masa cristalina se recoge en un filtro, se lava con ácido sulfúrico cada vez más diluido, y por último con agua. Forma cristallitos amarillos que funden a 210°. Es insoluble en agua fría, algo soluble en ácido acético, benzol y xilol; es muy soluble en acetona; tiene una densidad absoluta de 1,867. Conservada algunos meses se descompone ligeramente desprendiendo algo de ácido nítrico; a 226° deflagra. Es un explosivo más poderoso que los otros nitroderivados aromáticos, pero menos que la nitroglicerina; sirve como explosivo detonante y como cebo, mezclado también con otros nitroderivados; p. ej. una mezcla por fusión de 1 parte de tetra y cuatro de tritol; funde a 148°. Es característica la movilidad y la consiguiente fácil sustituibilidad del grupo nítrico en posición 3.

**Tetranitrometilánilina**  $C_6H_3(NO_2)_3N.NO_2CH_3$  (*tetritl*). Prepárase disolviendo 1 parte de dimetilánilina en 10 partes de ácido sulfúrico concentrado (97 %) exento de plomo, y la masa se vierte en 4 partes de ácido nítrico de 47° Bé (no más) contenido en un nitrador de hierro esmaltado de doble camisa para enfriar rápidamente; en 7-8 horas se deja subir la temperatura hasta 55°; dejando luego enfriar durante la noche, se separa el tetritl en cristallitos que se recogen en filtro de gres, aspirando y lavando con ácido sulfúrico cada vez más diluido y al fin con agua. El tetritl bruto se purifica disolviendo en caliente en 3-5 volúmenes de benzol puro, del cual cristaliza por enfriamiento y se aspira en un filtro, se lava con benceno frío y se deseca con corriente de aire caliente; constantemente se opera en recipientes de hierro esmaltado. El rendimiento es de 87 % del teórico.

Los cristallitos amarillos funden a 129°, son poco solubles en agua y en alcohol, muy solubles en benceno. Es un compuesto endotérmico (-40,8 calorías), muy estable, pero más sensible al choque que el ácido pícrico. Úsase como detonador secundario.

## H. Nitrofenoles, aminofenoles, tiofenoles

### Nitrofenoles

**Mononitrofenoles.** El *orto*- y el *para*-nitrofenol se obtienen mezclados tratando el fenol con ácido nítrico diluido; pero en frío, con hielo, se forma en preponderancia el *para*, y sin hielo el *ortoderivado*. Siendo

este último volátil con vapor de agua, puede separarse fácilmente del primero.

La *m*-nitranilina da el *m*-nitrofenol solamente pasando a través del diazocompuesto, mientras la *o*- y la *p*-nitranilina, por simple fusión con KOH, dan directamente los correspondientes nitrofenoles.

Los nitrofenoles tienen carácter más marcadamente ácido que los fenoles y descomponen los carbonatos alcalinos para formar nitrofenatos.

**Ortonitrofenol**  $C_6H_4(OH)(NO_2)$  (1:2). Obtiénese exento de para, destilando ácido *o*-nitroparafenolsulfónico con vapor recalentado a 150°, o bien calentando a 130° *o*-cloronitrobenzol con solución de sosa, o bien hirviendo *o*-nitrobenzol con sosa cáustica diluida. Forma cristales amarillos de olor aromático especial, de peso específico 1,447, que funden a 44°,5-45°; hierve a 214°; es muy poco soluble en agua fría, algo más en agua caliente; es soluble en alcohol y en éter. Calentado a 165° con amoníaco forma *o*-nitroanilina. Las sales son rojo naranja: la sal de sodio, calentada a 200° con éter metilsulfúrico y alcohol amílico da el éter *metil-ortonitrofenólico*, que por reducción alcalina forma la *dianisidina* usada para los colorantes azoicos.

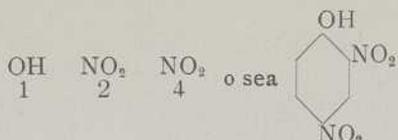
El *m*-nitrofenol se obtiene disolviendo en frío *m*-nitranilina con ácido sulfúrico diluidísimo, agregando una solución de nitrito potásico; luego se hace hervir, se filtra, se extrae con éter, y el residuo se calienta con HCl y a 46° se filtra; los cristales amarillos recogidos sobre el filtro funden a 96° y hierven a 194° en el vacío; no destilan con vapor de agua.

El *p*-nitrofenol se obtiene puro calentando a 130° el *p*-clorobenzol con carbonato sódico, o bien hirviendo la *p*-nitranilina con sosa cáustica concentrada. Forma agujas incoloras que funden a 114°. Úsase especialmente para la fabricación de la fenacetina.

**Paranitrofenetol** (éter etílico del paranitrofenol)  $C_6H_4.NO_2.OC_2H_5$ . Cristales que funden a 58°. Hierve a 283°. Úsase en la fabricación de la *p*-fenetidina y se obtiene introduciendo en un autoclave provisto de agitador, 30 Kg de *p*-nitrofenol, 25 Kg de alcohol y 21 Kg de sosa cáustica al 50 %, se agita y luego se deja enfriar durante la noche; después de esto se agregan 15 Kg de cloruro etílico y 30 Kg de alcohol, se calienta 10 horas a presión, se descarga en cristalizadores, una vez frío se recogen los cristales en un filtro y del líquido se recupera el alcohol por destilación (del residuo de esta destilación se extrae el resto de nitrofenetol con agua y un poco de sosa cáustica). El rendimiento es de 90 % del teórico.

**Binitrofenoles**  $C_6H_3.OH.(NO_2)_2$ . De los diversos isómeros conocidos, señalaremos aquí el más comúnmente usado para materias colorantes (especialmente para el *negro al azufre*) y fabricado en grandísima cantidad durante la guerra europea (1914-1918) como explosivo detonante, y más precisamente para mezclarlo, en proporción aprox. de 40 %, con trinitrofenol (ácido pícrico) rebajando así el punto de fusión (siendo de 122° el del ácido pícrico y de 111° el del binitrofenol, el punto de fusión de la mezcla es sólo de 80°; pág. 160).

Este binitrofenol es el isómero



Industrialmente se fabrica nitrando el monoclorobenceno puro (pág. 50) y preparando en una primera fase el *binitrocloro benceno* por el método ya descrito en la página 90; en una caldera de hierro provista de agitador, se cuecen 100 partes del producto (calculado seco) granulado, centrifugado y todavía húmedo, con 125 partes de carbonato sódico y 100 partes de agua, hasta que todo está disuelto; el líquido se deja caer en una solución diluida de ácido sulfúrico agitada y así se separa el binitrofenol puro, granulado, que se lava hasta desacidarlo, se centrifuga y se deseca con aire caliente a 80-100°. Un buen producto bruto funde a 111°, el purísimo a 114°; sublima ligeramente en caliente; su densidad absoluta es 1,683. Disuélvese en 21 partes de agua hirviente o en 197 partes de agua a 18° ó en 7260 partes de agua a 0°. El alcohol metílico disuelve 6,13 %, el alcohol etílico 3,9 %. En caliente es solubilísimo en alcohol, éter, benzol, cloroformo. Reducido con estaño y HCl da el 2:4-diaminofenol (*amidol*, revelador) y con orto sulfocloruro de toluol da 1-cloro-2-4-dinitrobenzol.

El dinitrofenol se emplea para impregnar la madera de construcción para conservarla.

Durante la guerra europea (1914-1918) fabricáronse en todas las naciones beligerantes cantidades enormes de binitrofenol, que es un explosivo no peligroso en la fabricación y en la manipulación; pero si forma sales alcalinas, análogas a los picratos, se vuelve mucho más sensible al choque. Puede obtenerse directamente una mezcla de binitrobenzol, binitrofenol y trinitrofenol, tratando el benzol con una mezcla nítrico sulfúrica en presencia de nitrato de mercurio (D. R. P. 214045, caducada).

**Ácido pícrico**  $\text{O}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$  (*trinitrofenol*). Fué descubierto en 1771

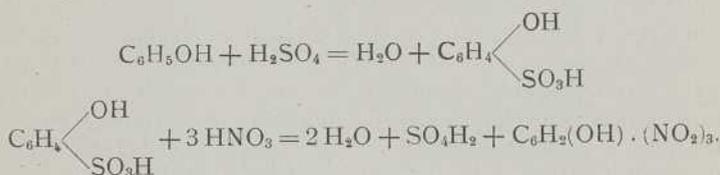
por *Welter*, pero su utilización como materia colorante y como explosivo no se desarrolló hasta mucho más tarde.

Se preparó en el siglo XVIII por la acción del ácido nítrico concentrado sobre el indigo, y desde 1799 se obtuvo tratando la seda con ácido nítrico. Desde 1855 se preparó industrialmente tratando ciertas resinas (por ejemplo *Xanthorrhæa Rastilis*) con ácido nítrico, y se obtuvo también oxidando el trinitrobenzeno sim. con ferrocianuro potásico. Más tarde fué preparado exclusivamente partiendo de fenol o binitrofenol.

Las primeras pruebas sobre la potencia explosiva las realizó *Sprengel* en 1871, y *Turpin* en 1886 lo hizo aplicar por el gobierno francés como explosivo detonante para rellenar granadas, con el nombre de *melnita* (pág. 160).

En el ácido pícrico es imposible introducir directamente mayor número de  $\text{NO}_2$ .

Industrialmente se preparaba, antes de 1914, del siguiente modo: se calientan a  $120^\circ$ , en recipientes de fundición, partes iguales de ácido sulfúrico a  $66^\circ$  Bé y de fenol puro, agitando continuamente hasta que, tomando una muestra, se disuelve en agua sin separar fenol; el ácido fenolsulfónico así resultante se vierte en 2 partes de agua fría, y después se hace pasar poco a poco a jarras de gres que contienen el ácido nítrico (densidad 1,400, es decir, al 65 %) en la proporción de  $3 \frac{1}{2}$  partes por 1 de fenol. Las jarras están sometidas a baño maría de vapor, y cerradas de manera que se puedan aspirar los vapores nitrosos que se desprenden en abundancia al principio. Hacia el fin de la reacción, se debe calentar hasta la ebullición el agua del baño maría. He aquí las fases de la reacción:



Cuando la masa se ha enfriado se cuaja y solidifica y entonces se centrifuga y lava con un poco de agua; así se separan bien y con facilidad de las aguas madres los cristallitos de ácido pícrico. Puede fabricarse puro también por el siguiente procedimiento usado en todas las naciones durante la guerra de 1914-1918.

Ya en 1889 A. Arche y E. Eisenmann (D. R. P. 51 321) habían propuesto nitrar el ácido fenoltrisulfónico (disuelto en ácido sulfúrico) directamente con nitrato sódico; más tarde Köhler (D. R. P. 67 064) modificó un poco este método y en 1910 fué descrito en la forma actualmente usada, en la revista alemana de explosivos. Con este método se ahorra la instalación de fabricación del ácido nítrico.

100 partes de fenol sintético purísimo, preparado en vasta escala durante la guerra, se tratan con 500 partes de ácido sulfúrico concentrado (al 100 %), en recipientes de hierro, haciendo elevar la temperatura hasta  $140\text{-}150^\circ$ , para obtener ácido fenoldisulfónico y posiblemente también parte de trisulfónico (a temperatura más baja o con ácido sulfúrico más diluido se forma ácido mono- y disulfónico). Agítase lentamente con un ligero chorro de aire seco y la masa sulfonada se deja caer en grandes cubas de gres provistas de tapa y de tubos de escape, en los cuales se hallan ya 300 partes de nitrato sódico y unas 400 partes de ácido nítrico de  $36^\circ$  Bé. Agítase la masa con un ligero chorro de aire y la temperatura se eleva espontáneamente de  $50^\circ$  a  $110^\circ\text{-}115^\circ$ , con intenso desprendimiento de vapores nitrosos que se recogen y condensan en baterías de refrigerantes y torres de gres, para recuperar el ácido nítrico de  $32^\circ\text{-}36^\circ$  Bé (página 124). La masa se deja luego en reposo por 12 horas y así se enfría hasta  $30\text{-}35^\circ$ , y el ácido pícrico se separa en bellísimos cristales amarillos; se expulsa con un sifón la parte líquida, formada por una solución de bisulfato sódico y un poco de ácido sulfúrico y pícrico; se recogen los cristales sobre filtros de gres, se lavan a fondo con agua, por desaloja-

miento, se centrifugan en centrifugas de cestos de ebonita y se desecan en cubetas de ebonita con aire a 40°-50°, obteniéndose así directamente ácido pícrico puro, que funde a 122°, y con un rendimiento de 195 de ácido pícrico % de fenol (rendimiento teórico 243); se centrifuga y se hace desecar esparciéndolo sobre tablas, en corriente de aire a 40°-60°.

También se ha propuesto preparar ácido pícrico en frío del modo siguiente (pat. franc. 345441): se mezclan 10 partes de ácido nítrico (peso específico 1,4) con 3 partes de alcohol desnaturalizado, y después se agrega, mezclando bien, una parte de fenol bruto; terminada la reacción se vierte el producto en agua caliente; el rendimiento es elevado, pero una porción de alcohol se oxida y se pierde. Cuando el fenol está caro, algunos parten de anilina, formando el ácido sulfónico, diazoando y tratando con la cantidad teórica de  $\text{HNO}_3$  (D. R. P. 125096).

**PROPIEDADES.** El ácido pícrico forma escamas amarillentas, muy amargas, algo venenosas, que funden a 122°,5; su peso específico es 1,7635 y cuando está fundido es 1,62-1,64. Arde con llama, sin estallar, con tal que no se recalienten sus vapores o no se caliente en recipientes cerrados, pues en este caso puede dar violentísimas explosiones. En cambio, al aire libre, no basta el fulminato de mercurio para hacerlo estallar, y como detonador conviene usar el algodón fulminante seco (o el picrato de plomo) con cápsula de fulminato de mercurio. Cuando se hace estallar en recipientes cerrados, su efecto rompedor es doble que el de la dinamita.

100 partes de agua disuelven 0,626 partes de ácido pícrico a 5° o bien 1,161 partes a 15°, o bien 1,225 a 20° y 3,89 a 77°. Es fácilmente soluble en alcohol, y el benzol disuelve 5-3 % a 20° y 12,3 % a la ebullición. En solución acuosa está algo disociado y presenta una marcada reacción ácida. El color amarillo de su solución acuosa es debido a su anión, y la solución en éter de petróleo es incolora por no hallarse el ácido ionizado.

No es volátil con vapor de agua. Su grupo OH tiene una gran potencia de reacción, a causa de la presencia de los tres grupos  $\text{NO}_2$ . Las sales de K o de amonio, de Ca, de Pb, estallan por percusión, mientras que el ácido libre requiere un detonador.

El *picrato amónico*  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{ONH}_4$  tiene una densidad absoluta de 1,719, es muy soluble en agua y poco soluble en alcohol. El *picrato sódico* se disuelve en 14 partes de agua a 15° y en 80 partes de alcohol en frío. El *picrato potásico* tiene una densidad de 1,852 y una parte se disuelve en 340 partes de agua a 0° y 228 partes a 15°; se disuelve en 2500 partes de alcohol absoluto o en 1138 partes de alcohol al 90 % a 0°.

Dado su carácter ácido, no conviene mezclar el ácido pícrico con otras sales en la pólvora de caza, de mina, etc., porque se descompone y con los nitratos pone en libertad ácido nítrico; creando un peligro para la conservabilidad de las pólvoras. En caso de incendio, cuando funde, puede esparcirse por una gran superficie, y entonces arde sin estallar, porque no se recalienta y no aumenta la presión si está en pequeñas masas. En Italia, en 1921, en el ex campo inglés de Tortona, se logró descargar numerosísimos proyectiles cargados hasta con 10 Kg. de ácido pícrico, encendiendo el ácido pícrico y dejándolo arder espontáneamente como una antorcha: nunca ocurrió explosión alguna.

Por reducción con Sn y ClH da el 2:4:6-triaminofenol, mientras con sulfuro amónico o sulfhidrato sódico, o por electrólisis (en presencia de sales de vanadio), da el 4:6-dinitro-2-aminofenol (ácido picrámico).

Con muchos hidrocarburos aromáticos forma compuestos moleculares de condensación bien cristalizados, que sirven para identificar los diversos hidrocarburos (por el punto de fusión) y para su separación; con amoníaco se elimina el ácido picrico de esos compuestos.

Con cianuro potásico da una coloración roja característica y sensible (ácido isopurpúrico). Con acetato de nitrón da un precipitado insoluble aun en solución acuosa muy diluida de ácido sulfúrico, y el picronitrato de nitrón  $C_{20}H_{16}N_4 \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$  se puede recoger sobre un filtro, lavar con agua, desecar a  $110^\circ$  y pesar. El nitrón de la casa E. Merck de Darmstadt

tiene por fórmula  $C_6H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} N = C \\ \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle N \cdot C_6H_5$ ; en solución acé-

tica precipita en general los iones  $NO_3$  de soluciones diluidísimas, aun en presencia de nitritos.

La reacción de descomposición del ácido picrico, cuando estalla, no se conoce exactamente, pero debe ser próximamente la siguiente:



Como se ve, el ácido picrico está faltado de oxígeno para poder dar el máximo efecto, es decir, no pueden resultar completamente oxidados el CO y el H.

Usos. Sirve para la preparación de algunos compuestos orgánicos y se había empleado para teñir directamente la seda y la lana en amarillo, pero el tinte no es muy sólido; sirve abusivamente también para teñir sustancias alimenticias (1). La mayor cantidad se destina hoy día a explosivos, así en forma de ácido como en forma de picrato amónico o potásico, que estalla a  $310^\circ$  y hasta por simple percusión (pág. 160 y sigs.). La *melinita* propuesta por Turpin como poderoso explosivo para llenar las granadas, no es más que ácido picrico fundido en calderas estañadas que se cuele en las granadas, también interiormente estañadas.

(1) **Reacción específica del ácido picrico.** Pueden descubrirse vestigios de ácido picrico agregando a algunos  $cm^3$  del líquido sospechoso, ácido clorhídrico y unos pocos granos de zinc, decantando al cabo de algunos segundos en otro tubo, agitando con algunas gotas de peróxido de hidrógeno y agregando luego hidrato de amonio hasta una altura de aprox. 2 cm, de modo que los dos estratos no se entremezclen. En la superficie de separación se forman dos anillos colorados, uno azul violeta en el estrato alcalino, y otro rojo violeta en el estrato ácido. El primero constituye una reacción específica del ácido picrico. Mezclando luego los dos estratos, si el líquido se mantiene todavía ácido, aparece una coloración violeta azul, semejante a la del azul de metileno.

Para descubrir el ácido picrico p. ej. en las sustancias alimenticias, extrañense éstas con cantidades sucesivas de agua caliente hasta tener 250  $cm^3$  de extracto, se evapora a sequedad, se disuelve en un poco de agua y se opera como se ha dicho.—Para buscarlo en la orina, se extraen 250  $cm^3$  por tres veces con éter de petróleo y en el extracto se opera como en el caso precedente.

Una solución acuosa saturada en frío está muy indicada para atenuar el dolor de las quemaduras.

Con picrato amónico y con sales amónicas de trinitrocresol y a veces con nitrato potásico, se obtienen mezclas explosivas energicas y más estables que llevan diversos nombres (*lidita, ecrasita, etc.*).

Alemania en 1905, con destino a la exportación, produjo 10350 quintales de ácido pícrico a 225 pesetas el quintal. El arsenal de artillería de Turín compró en 1908 de una vez 40000 Kg. a 260 liras el quintal.

Durante la guerra europea de 1914-1918 la SIPE, en la fábrica de Cengio, producía hasta 40000 Kg por día; en Francia se producían hasta 300000 Kg diarios y en análogas proporciones lo producían Alemania, Inglaterra y los Estados Unidos.

**Trinitroresorcina**  $C_6H_3(OH)_2(NO_2)_3$ . Fue propuesta por *J. Hauff* como explosivo (D. R. P. 76511 de 1894).

### Aminofenoles y derivados

**Ortoaminofenol**  $C_6H_4(NH_2)(OH)$ . Forma cristales incoloros que pardean al aire resinificándose, funden a  $174^\circ$  y subliman. Tiene carácter tan débilmente ácido que forma sales solamente con los ácidos, por el grupo  $NH_2$  que contiene, p. ej.  $C_6H_4OH.NH_2.HCl$ , clorhidrato cuyos cristales se disuelven en 1,25 partes de agua a  $0^\circ$  o en 2,36 partes de alcohol. Con cloruro férrico da una coloración roja que por adición de cloruro estannoso se vuelve primero azul y después verde.

Obtiénese del o-nitrofenol con los reductores usuales ( $Sn + HCl$ ;  $SnO_2$ ;  $S(NH_4)_2$ ; hirviendo con agua y polvo de zinc; con  $H_2$  en presencia de cobre a  $210-215^\circ$ ) pero mejor con sulfuro de sodio (80 partes de sulfuro de sodio cristal. fundido a  $125^\circ + 20$  partes de o-nitrofenol agregadas por pequeñas porciones calentando hasta  $140^\circ$  y así la masa pasa de rojo a pardusco, se diluye luego con agua, se filtra y se precipita el o-aminofenol con bicarbonato sódico).

Sirve para teñir pelos y pieles (D. R. P. 103 505).

**Orto-anisidina** (éter metilfenolortoamínico)  $\langle \text{Hexagono} \rangle \begin{matrix} OCH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$ . Se prepara industrialmente reduciendo con hierro y  $HCl$  el o-nitranisol (1).

(1) La o-annisidina es muy importante porque ha sido empleada en la preparación del guayacol sintético (pág. 69) y por lo tanto de la vanillina sintética (v. más adelante). Es ordinariamente líquida, pero cuando está purísima cristaliza, y entonces funde a  $52^\circ$  y hierve a  $225^\circ$ . Fabrícase reduciendo el o-nitroanisól (que funde a  $9^\circ,4$  y hierve a  $273^\circ$ ), el cual se prepara partiendo del clorobenzol (pág. 50) pasando al o-cloronitrobenzol (pág. 89) y después al o-nitrofenol (pág. 214); de éste se toman 10 partes en un autoclave, se agregan 3 partes de sosa cáustica disuelta en 20 partes de agua y 50 partes de alcohol desnaturalizado, se inyecta cloruro metílico hasta alcanzar la presión de 3-4 atm. y se calienta por 15 horas a  $100^\circ$ ; expúlsase el alcohol por destilación y se purifica el nitroanisól destilándolo en corriente de vapor de agua. La reducción de este producto para obtener la o-anisidina se hace del modo usual, con hierro y ácido clorhídrico (v. anilina, pág. 197); a cada adición de hierro aparece pasajeraamente una colora-

**Metaaminofenol**  $C_6H_4(OH)NH_2$ . Forma cristales casi incoloros que funden a  $122^\circ$ , son algo solubles en agua caliente y mejor en éter y en alcohol, poco solubles en benzol y menos en ligroína. Prepárase calentando en autoclave por 12 horas a  $200^\circ$ , 20 partes de resorcina, 12 de cloruro amónico y 40 de amoníaco acuoso al 1%; al fin se extrae con éter el exceso de resorcina, se precipitan las resinas con un poco de sosa, y una vez filtrado se neutraliza con sosa y entonces precipita el m-aminofenol (D. R. P. 49 060). Usase para preparar el *pardo al cromo P* y la *foscamina G* para estampado. Los derivados aminodimetílico y dietílico sirven en la preparación de las *rodaminas*.

**Paraaminofenol**  $C_6H_4(OH).NH_2(1:4)$ . Cristaliza en escamas que funden a  $184^\circ$  y subliman parcialmente. Disuélvese en 90 partes de agua a  $0^\circ$  y en 22 partes de alcohol a  $0^\circ$ . Es fácilmente oxidable, y en solución alcalina al aire se tiñe de violeta; con ácido crómico y ácido sulfúrico diluido se transforma en quinona (*G. Körner*) y haciendo hervir la solución de su diazoderivado forma hidroquinona. Su clorhidrato se disuelve en 1,4 partes de agua a  $0^\circ$  o en 10 partes de alcohol absoluto. Con hipoclorito de calcio da una coloración violeta que luego se vuelve verde. Obtiénese por procedimientos análogos a los de obtención del ortoaminofenol.

Industrialmente se prepara por los siguientes métodos:

a) En una caldera de hierro con agitador y refrigerante de reflujo se calienta hasta  $98^\circ$  una mezcla de 50 partes de paranitrofenol, 9 partes de HCl (20° Bé), 100 partes de agua, luego se comienza a agregar 3-4 partes de torneaduras de fundición, y cuando la reacción viva ha pasado se prosigue agregando hierro hasta un total de 90 partes, haciendo hervir por casi una hora; dilúyese luego con 400 litros de agua, agréganse 5-6 partes de sosa y se filtra hirviendo. De la solución, por enfriamiento, se separa cristalizado el p-aminofenol (rendimiento 70% del teórico, pero lavando los residuos).

b) Después de numerosos perfeccionamientos (D. R. P. 82445; 150800; y especialmente la patente *Ciba* 295841) se logró preparar económicamente el p-aminofenol reduciendo electrolíticamente el nitrobenzol en baño fuertemente ácido de ácido sulfúrico (15° Bé) en caliente ( $80-90^\circ$ ) en cubas plumbadas (ánodo) con cátodos formados por cilindros de cobre perforados, con una densidad de corriente de 3 amperios por  $dm^2$  y una tensión de 3 voltios. Al fin se alcaliniza con cal, se expulsa con vapor de agua la anilina formada, se separa el sulfato de calcio por filtración, se concentra y así cristaliza el p-aminofenol.

Usase el paraaminofenol para fabricar diversas materias colorantes (azocromina) especialmente las al azufre (*azules, negros y pardos immedial*). Usase además para teñir pelos y pieles en castaño, oxidándolo con bicro-

ción parda, que luego se vuelve verde; al fin de la reducción se filtra, se alcaliniza con sosa caústica y se obtiene la o-anisidina destilándola en corriente de vapor de agua. El rendimiento llega a 60% del teórico.

La anisidina, además de utilizarse para preparar diversos colorantes azoicos importantes (*amarillo sólido al cromo G<sup>1</sup>G<sup>2</sup>, azo eosina, azo cochinilla, diazo escarlata*).

mato o con agua oxigenada; también sirve como revelador fotográfico con el nombre de *rodinal* o de *unal* (1).

El sulfato de *metil-para-aminofenol*  $\text{HO} \langle \text{ } \rangle \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$  es muy usado como revelador fotográfico con el nombre de *metol*, que se obtiene calentando en autoclave a 200° pesos iguales de hidroquinona y de una solución al 33 % de metilamina, durante seis horas; descárgase luego la masa en la cantidad calculada de ácido sulfúrico, se hace hervir, se diluye, se extrae con éter la hidroquinona inalterada y al fin se concentra la solución y se deja cristalizar en agujas que funden a 250-260° y son solubles en 20 partes de agua a 25° o en 6 partes de agua hirviendo.

Los **amidoanisoles** o **anisidinas**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{OCH}_3)$  y las **fenetidinas**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  se emplean en la fabricación de colores azoicos y son análogos a la anilina. Con ácido acético glacial se forma p. ej. la **fenacetina** o *acetil-p.fenetidina*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ , siendo el *fenetol*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  (pág. 63); úsase en Medicina como antipirético y antineurálgico. Preséntase en cristales blancos, insípidos e inodoros, que funden a 135°, son solubles en alcohol y un poco en el agua.

La *para-fenetidina* (éter etílico del p aminofenol) se usa en la fabricación de algunas materias colorantes (*azul sólido al ácido*, *amarillo alizarina 5 G*, etc.) y su clorhidrato combinado en caliente a 150° con la urea forma la *dulcina* o *sucrol*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  en cristales que funden a 173°, poco solubles en agua fría, mucho en agua caliente y 200 veces más dulces que el azúcar (la sacarina es 500 veces más dulce); fué descubierto en 1883 por *Berlinerblau* (D. R. P. 63485 y 77920). — La fenetidina tiene además numerosos derivados usados en Farmacia.

La fenetidina se fabrica dejando caer en 100 Kg de agua fría a 6° lentamente una mezcla de 50 Kg de p-nitrofenetol (pág. 124), 50 Kg de torneaduras de fundición y simultáneamente por pequeñas porciones 7 Kg de ácido clorhídrico; para iniciar la reacción vivamente se agregan algunas gotas de una solución al 10 % de cloruro de platino; al cabo de 8-10 horas la reacción ha terminado (tratando una pequeña prueba con éter ya no se extrae nitrofenetol).

La **fenacetina** es un excelente antipirético en dosis de 0,5 gr y un antineurálgico específico que no provoca disturbios. Fué descubierta por *O. Hinsberg*. Está formada por escamitas blancas, inodoras, insípidas, que funden a 135°, se disuelven en 16 partes de alcohol frío y en 2 partes de alcohol hirviendo; calentada con álcalis o con ácidos regenera la fenetidina.

Fabrécase del siguiente modo: en una vasija de gres, o de fundición

(1) Para poder usarse como *reveladores fotográficos*. (*Quím. inorg.*, t. II pág. 302), los compuestos aromáticos deben contener varios grupos oxhidrúlicos o aminicos, o por lo menos un OH o un  $\text{NH}_2$ ; si OH y  $\text{NH}_2$  están en parte substituídos en su hidrógeno, pierden la propiedad de revelar, a no ser que haya quedado sin alterarse alguno de dichos grupos.

esmaltada, provista de refrigerante de reflujo y calentada con baño de aceite, se ponen 30 Kg de p-fenetidina y 30 Kg de ácido acético glacial y se calienta por 12 horas a 115°; la masa todavía caliente se vierte en 100 Kg de agua mantenida en agitación y luego se centrifuga la fenacetina bruta separada (unos 57 Kg).

La purificación debe ser muy cuidadosa, practicada en recipientes de gres o de fundición esmaltada, o de cobre estañado, o también en parte en recipientes plumbados (excluyendo siempre el hierro): 20 Kg de fenacetina bruta se disuelven en 1000 litros de agua caliente, se neutraliza con un poco de sosa exenta de hierro (o bicarbonato sódico), se hace burbujear un poco de SO<sub>2</sub> hasta reacción ligeramente ácida, se hace hervir, se filtra y el líquido se deja cristalizar en cubetas plumbadas; cristalizan unos 16 Kg de fenacetina todavía teñida ligeramente de rosa y las aguas madres se usan para disolver nuevas porciones de fenacetina bruta. Los 16 Kg de fenacetina rosada se disuelven en 25 Kg de alcohol al 90 %, se agrega un poco de negro animal exento de hierro, se calienta, se filtra y se deja cristalizar en cubetas de gres o de hierro esmaltado. Así se obtienen 12 Kg de fenacetina que se cristalizan por tercera vez en 35 Kg de alcohol de 60 % y un poco de negro de sangre, se calienta, se filtra, y en la solución se hace burbujear un poco de SO<sub>2</sub>, luego se deja cristalizar durante 24 horas en frío, agitando al principio un poco la masa para estorbar la cristalización.

La fenacetina blanquísima se recoge en un filtro, se lava con un poco de alcohol, y luego con un poco de agua, se centrifuga, se deseca en desecadores y se tamiza sobre tela de latón para homogeneizar la masa. Todas las aguas madres alcohólicas se destilan para recuperar el alcohol, y el residuo se reelabora con otras porciones menos puras. El rendimiento total y final es aprox. 83 % del teórico.

Antes de 1914 se vendía a 8 ptas. el Kg. Durante la guerra llegó a venderse a 400 ptas. el Kg.

Llegóse al descubrimiento de la fenacetina tratando de utilizar el par-nitrofenol, abundante *caput mortuum* en la fabricación de las materias colorantes azoicas azules.

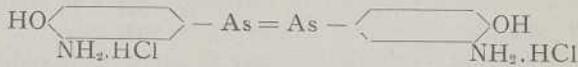
**Diaminofenol 2:4** o sea HO  $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$  NH<sub>2</sub>. Funde a 79° y al aire pardea; la solución en álcali se vuelve azul al aire, y con cloruro férrico o con bicromato se tiñe de rojo oscuro. Puede formarse por electrólisis del m-binitrobenzol o de m-nitroanilina disueltos en ácido sulfúrico concentrado; más fácilmente se obtiene reduciendo el binitrofenol 2:4 con hierro y exceso de HCl. Se usa como revelador fotográfico en estado de sulfato (*amidol*) o de clorhidrato (*diamol*). Usase también para teñir en castaño oscuro los pelos y las pieles.

**Dioxidiamidoarsenobenzol.** Es el producto preparado por Ehrlich y Bertheim en estado de biclorhidrato y entregado al comercio en diciembre de 1910 con el nombre de *salvarsán* ó *606*. Es un polvo amarillo pajizo, soluble en el agua con reacción ácida, y contiene 34 % de arsénico. Lleva también el nombre de *hata* por haber sido el Dr. Hata, del Instituto Ehrlich, el que hizo los primeros ensayos de inyección en los animales y

encontró una gran eficacia contra la sífilis en los conejos, los cuales toleraban cierta dosis de preparado, y así quedaba justificada la tentativa sobre el hombre. Los primeros experimentos sobre un paralítico sífilítico fueron llevados a cabo por *Alt*, y con gran éxito se aplicaron a muchos individuos por *Iversen*.

El salvarsán es un remedio específico contra la sífilis porque mata los espiroquetos hasta en sólo 24 a 48 horas y los síntomas sífilíticos desaparecen rápidamente hasta en los casos que resistieron a la cura mercurial o yódica. Parece ser, no obstante, que la cura es muy dolorosa, y se han presentado a veces recaídas y efectos secundarios. La fabricación de este producto fué emprendida por la fábrica de materias colorantes, antes *Meister, Lucius y Brüning* de *Höchst* (cerca de Frankfurt), la cual en 1911 vendió salvarsán a todas las naciones por valor de 25 millones de pesetas, y en 1915 Italia importó por 5 millones de liras.

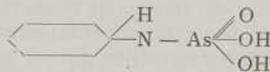
El salvarsán tiene la siguiente constitución:



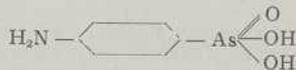
siendo pues el biclorhidrato del *p-p'-dioxi-m-m'-diamino-arsenobenxol*, que se puede obtener de diversos modos (1).

(1) Ya en 1843 *Bunsen*, estudiando los compuestos del cacodilo (tomo I, pág. 365), había hecho notar que los compuestos arsenicales orgánicos, especialmente aquellos en que el arsénico es trivalente, son menos tóxicos que los del arsénico pentavalente.

*Ehrlich* inició la preparación de compuestos arsenicales aromáticos, y en 1907, junto con *Bertheim* demostró que el ácido arsenílico no tiene la constitución



que le había atribuido *Béchamp*, quien lo obtuvo en 1863 junto con rojo magenta, oxidando la anilina con anhídrido arsenioso a 190-200°; su verdadera constitución resultaba ser esta:



ya que podía ser diazoado, lo cual prueba la existencia del grupo amínico  $\text{NH}_2$ ; hervido con álcalis diluidos no se altera, hervido con ácido yodhídrico forma la parayodoanilina, y *Contardi* y *Cazzani* lo obtuvieron (1913) reduciendo el ácido paranitrofenilarsénico



La sal monosódica del ácido arsenílico fué usada extensamente por *Roberto Koch* desde 1902, con el nombre de *atoxil*, para combatir la enfermedad del sueño, practicando inyecciones subcutáneas e intravenosas, y aún sigue usándose, aun sabiendo que a veces produce efectos tóxicos; es un verdadero específico contra el *trypansomoma* y se usó también contra la sífilis.

*Ehrlich* y sus ayudantes prepararon y ensayaron más de 600 compuestos arsenicales aromáticos, especialmente para la curación de la sífilis y en 1909 llegaron al 606, que es el salvarsán o clorhidrato de metadiamino-para-dioxi-

El salvarsán no puede ser inyectado directamente en las venas, sino que hay que transformarlo en la sal sódica, salificando con álcalis los dos grupos fenólicos OH.

*arsenobenzol*, y lo obtuvieron por diversos métodos, p. ej. transformando el ácido arsenílico en el aminooxalilderivado, luego en el m-nitrooxalilderivado y finalmente en el ácido metanitro-paraoxifenilarsénico



el cual por reducción del grupo NO<sub>2</sub> da el salvarsán.

La sociedad Meister, Lucius y Bruning, de Höchst, obtuvo más fácilmente el metanitro-para-oxifenilarsénico tratando directamente el fenol con anhídrido arsenioso y nitrando luego con mezcla nítricosulfúrica el ácido paraoxifenilarsénico formado en la primera reacción:



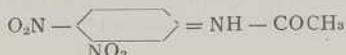
*Bart* obtuvo mejores rendimientos diazoando la paracloranilina para substituir el grupo NH<sub>2</sub> con ácido arsénico:



que fué nitrado y luego saponificado para substituir el Cl por OH.

*Carrer* obtuvo el mismo producto en 1913 con rendimientos aun mejores, partiendo de la dimetilánilina.

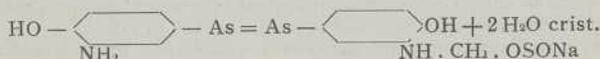
*A. Contardi* en 1918 obtuvo el mismo producto de modo más sencillo y más económico por dos vías: a) partiendo de la m-nitro-p-cloranilina (preparada por el método *Nölting-Collin* y *Claus-Stiebel* nitrando la p-cloranilina), de la cual pasa con una sola operación de diazoación y tratamiento con arsenito sódico (v. más adelante), y con óptimos rendimientos, al ácido metanitroparaoxifenilarsénico; b) nitrando la m-nitroacetanilida por el método *Wender* modificado, obtuvo en preponderancia la binitroacetanilida:



separando los otros dos isómeros que siempre se forman, con benzol, en el cual son solubilísimos; desacetilando y después diazoando y tratando con ácido arsenioso, se obtiene con una sola operación directamente el ácido metanitro-para-oxifenilarsénico, por eliminación de NH<sub>2</sub> y de un grupo NO<sub>2</sub>.

La definitiva transformación en salvarsán por medio de la reducción del grupo amónico es químicamente fácil, pero prácticamente difícil, porque siendo el salvarsán extremadamente oxidable, con formación de productos muy venenosos, conviene practicar todas las operaciones, incluso la desecación, fuera del contacto del aire, es decir, en una atmósfera de gases inertes; y por estas razones, *Ehrlich* preparó en 1911 el *neosalvarsán*, más estable y más fácilmente aplicable por los médicos, introduciendo en la molécula (mediante hidrosulfito) un grupo sulfoxílico, que es el primero en ser oxidado, preservando el compuesto fundamental terapéuticamente activo.

El neosalvarsán tiene la siguiente constitución:



Prepárase del siguiente modo: disuélvense en 13 litros de agua 513 gr de clo-

La solución para las inyecciones debe ser preparada pocos momentos antes del uso, para impedir que el aire forme óxido de salvarsán, extremadamente venenoso. Verdad es que el *neosalvarsán* (v. la nota) es más resistente a la oxidación, porque antes debe oxidarse el grupo sulfoxílico que se destaca, pero entonces precipita la base del 606, que la débil alcalinidad de la sangre no deja disolver, y puede producir depósitos en el organismo humano; para evitar tales inconvenientes, también el neosalvarsán se mezcla con varias sales (neosalvarsán 1914) que rebajan su contenido en arsénico de 30,6 % a 20-21 %. Pero el neosalvarsán 1914 es terapéuticamente algo menos eficaz que el 606.

Al salvarsán preparado en Italia (en el Instituto Sueroterápico de Milán) bajo la dirección del Prof. *Contardi* y del Dr. *G. Castelli* se le dió el nombre de *iacol* y al tipo correspondiente al neosalvarsán el de *neoiacol*.

Vestigios de salvarsán se pueden descubrir con p-dimetilaminobenzaldehído disuelto en ácido clorhídrico diluído y en presencia de un poco de sublimado corrosivo, por formarse una coloración naranja característica. Para establecer el estado de conservación de los preparados se practica el ensayo biológico, teniendo en cuenta que la dosis tolerada por las ratas de ensayo para inyecciones subcutáneas es de 1 cm<sup>3</sup> de solución al 1 : 125 por cada 20 gr de peso del animal.

El salvarsán, además de servir para la cura de la sífilis (90 % de curaciones), se emplea con éxito en la enfermedad del sueño, en las tercianas, etc.

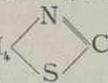
## Tiofenoles

**Tiofenol** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · SH (*sulfhidrato de fenilo*). Se obtiene calentando pentacloruro de fósforo con fenol o reduciendo el cloruro de benzolsulfonilo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · SO<sub>2</sub>Cl. Forma un líquido de olor muy desagradable y tiene el carácter de los mercaptanes.

Da fácilmente sales, p. ej. la de mercurio, en agujas (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>Hg. El tiofenol en solución amoniacal da por oxidación *bisulfuro de fenilo* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> que funde a 60°.

El *sulfuro de fenilo* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S se obtiene del tiofenol con cloruro de diazobenceno; tiene olor aliáceo.

ruro de magnesio cristalizado y 2950 gr de hidrosulfito sódico (o sulfoxilato sódico) (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 111) y en seguida se añade una solución fría de 197 gr de ácido m-nitro-p-óxifenilarsénico disuelto en 4,5 litros de agua y 135 cm<sup>3</sup> de sosa cáustica diez veces normal; caliéntase a 55-60° y entonces sigue separándose un precipitado amarillento hasta completa reducción (es decir, hasta que una pequeña prueba filtrada da sólo un ligero enturbiamiento por el calor). Recógese luego el precipitado en un filtro, se aspira y se exprime, y se disuelve en seguida en 1700 cm<sup>3</sup> de alcohol metílico puro y en la cantidad teórica (0,75 mol) de ácido clorhídrico alcohólico; agregando a la masa éter fuertemente enfriado se precipita en cristales finísimos amarillentos el *biclorhidrato del neosalvarsán*, que se recoge en filtro, se aspira, se lava con éter y se deseca en el vacío; consérvase luego en tubitos soldados, en los cuales se ha practicado el máximo vacío, o se han llenado con gases inertes. Durante todas esas operaciones conviene evitar todo lo posible el prolongado contacto con el aire.

**Amidotiofenoles**  $C_6H_4(SH)(NH_2)$ . El compuesto orto forma fácilmente productos de condensación del tipo  $C_6H_4$   o más complejos, como

la *primulina* (materia colorante amarilla diazoable sobre la fibra) obtenida calentando la paratoluidina con azufre y sulfonando después; y también, calentando el p-amidofenol con sulfuro de sodio y azufre se obtiene el *negro Vidal* que se aplica al algodón en baño alcalino y reductor de sulfuro sódico, engendrando un negro hermoso y sólido, caracteres comunes en general a los colores correspondientes a este grupo de *colorantes al azufre*.

## J. Azo-, diazo-, diazoamino-compuestos e hidracinas

### 1. Azoderivados

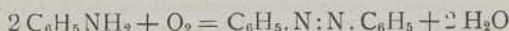
Son productos intermedios de reducción de los nitroderivados y contienen un núcleo característico de dos átomos de nitrógeno, unidos a sendos grupos aromáticos.

Mientras en solución ácida con H los nitroderivados se reducen directamente a aminas aromáticas, en solución *alcalina* se condensan dos núcleos bencénicos, unidos entre sí por 2 átomos de nitrógeno; así se pueden derivar del nitrobenzenceno los siguientes compuestos: 1.º, *azoxibenceno*  $C_6H_5N - NC_6H_5$ ; 2.º, *azobenceno*  $C_6H_5N : N - C_6H_5$ ; 3.º, *hidraazobenceno*

$C_6H_5NH - NH.C_6H_5$ . Reduciendo el nitrobenzenceno con polvo de zinc en solución neutra se forma *fenilhidroxilamina*  $C_6H_5.NH.OH$ .

Así como oxidando las aminas de la serie grasa se separan los grupos alquílicos en forma de ácidos, y se engendra amoníaco, las aminas aromáticas dan productos intermedios importantes, p. ej. los azoxicompuestos.

Los compuestos azoicos son sustancias indiferentes, cristalizadas, de color rojo más o menos amarillento. Son solubles en alcohol e insolubles en agua; algunos destilan inalterados (p. ej. el azobenceno). Los halógenos substituyen el hidrógeno en el núcleo aromático; los oxidantes los transforman en azoxicompuestos, los reductores en hidrazo- y aminocompuestos. Obtiénense, junto con azoxicompuestos, también oxidando las aminas con permanganato potásico:



**Azobenceno**  $C_6H_5N : N.C_6H_5$  (*bencenazobenceno*). Obtiénese reduciendo el nitrobenzenceno con soluciones de  $SnCl_2$  en exceso de KOH, o bien destilando el azoxibenceno con limaduras de hierro.

El azobenzenceno se puede preparar según la D. R. P. 138496 y 210806; y en el laboratorio del siguiente modo: en una calderita de hierro con camisa para baño de aceite y refrigerante de reflujo, provista de robusto agitador, se introducen 245 g de nitrobenzol y 60 g de solución de sosa cáustica

al 60 %; caliéntase a 125° (temperatura del aceite 140°) y luego se agrega poco a poco, en 30-40 minutos, 800 g de fundición pulverizada, previamente tratados con 160 g de solución de sosa cáustica al 60 % calentada a 120°. Al cabo de unas 3 horas de continua agitación a 125°, la reducción está terminada; se enfría hasta 75° prosiguiendo la agitación y entonces se agregan 600 cm<sup>3</sup> de benzol, se agita por otros 5 minutos y luego se descarga todo el contenido de la caldera, se deja posar el hierro, y la solución benzólica del azobenceno se destila en baño maría para recuperar el benceno; el residuo de hierro se extrae todavía otro par de veces con benzol, para agotarlo. El rendimiento en azobenceno es casi teórico.

Se trató también de obtenerlo por electrólisis del nitrobenceno suspendido en una solución alcalina, en caliente, según D. R. P. 127727 y 141535.

Forma cristales anaranjados que funden a 68°; hierve a 293°, sin descomponerse; es insoluble en agua y destila con vapor de agua. Por reducción, en solución ácida, da la bencidina:



Conócense naturalmente también los homólogos superiores, como el *azotolueno*, etc.

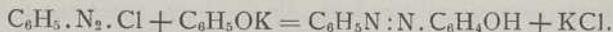
Los *azoxiderivados*, cuya constitución fue precisada por *Angeli*, son sustancias neutras que se obtienen de los correspondientes nitroderivados, por reducción con sosa cáustica alcohólica, o por oxidación, con agua oxigenada, de los correspondientes azocompuestos.

Forman sustancias cristalizadas, amarillas a rojas, y por reducción se transforman fácilmente en azocompuestos.

El **azoxibenceno** se forma oxidando la anilina con permanganato potásico en solución alcohólica o mejor haciendo hervir el nitrobenceno con potasa alcohólica. Funde a 36° y está constituido por cristales amarillo pálido. Calentado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado se transforma en **oxiazobenceno**:



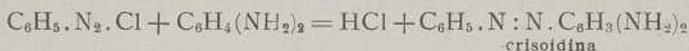
Los *oxiazocompuestos* se forman también por acción de los diazocompuestos sobre los fenoles (especialmente resorcina y naftoles) en presencia de álcalis:



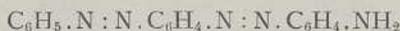
Estos compuestos son cristalinos, de color amarillo, rojo o pardo, fácilmente solubles en alcohol e insolubles en agua; tienen carácter de materias colorantes azoicas (*tropeolinas*).

**Aminoazobencenos.** Contienen uno o más grupos amínicos en los núcleos bencénicos de los azobencenos y por lo tanto son compuestos azoicos y al mismo tiempo compuestos básicos. Fórmanse de las siguien-

tes maneras, que conducen a la posición para- para el grupo amínico: el *aminoazobenceno* nitrando el azobenceno y reduciendo luego el mononitroazobenceno formado; o bien por la transposición de los diazoaminoderivados y por lo tanto indirectamente del diazobenceno, con aminas primarias y secundarias; o bien por *copulación* de los diazocompuestos con las aminas terciarias, en cuyo caso el hidrógeno amínico de los aminoazocompuestos es substituído. Si el grupo amínico no puede formarse en posición para (porque este puesto se halle ya ocupado), la reacción es más difícil y se forman *o-aminoazoderivados*.—Haciendo reaccionar los diazocompuestos con *m*-diaminas se obtienen *diaminoazobencenos* que son materias colorantes azoicas (*crisoidinas*, amarillas, rojas o pardas):



El grupo amínico de los *p*-aminoazobencenos es a su vez diazoable y se forman diazocompuestos que reaccionan nuevamente con aminas para dar unos compuestos llamados *disazoaminocompuestos* o *tetrazoocompuestos*:



y se conocen también trisazocompuestos. Estas substancias sirven para el *escarlata de Biebrich* o de *croceína*, etc.

El *p-aminoazobenceno*  $\langle \text{ } \rangle \text{N} : \text{N} \langle \text{ } \rangle \text{NH}_2$  o *amarillo de anilina* (1) se presenta en agujas o escamas amarillas que funden a 127°; hierve a 225° a la presión de 12 mm y aun a la presión ordinaria hierve sin descomponerse. Tiñe de amarillo los tejidos de lana, pero muy poco establemente porque lentamente se sublima; se usa como *amarillo al alcohol* para teñir lacas, grasas, manteca, queso, etc. Del clorhidrato se conocen dos formas: la amarilla que es quizás la forma quinoide



y la encarnada



Usase en la preparación de muchas materias colorantes diazoicas, del

(1) En el laboratorio se puede preparar el *p-aminoazobenceno* del siguiente modo: En un vaso provisto de agitador y enfriado por el exterior se hacen reaccionar 250 g de anilina, 110 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado, manteniendo la temperatura bajo 34° mientras se agrega, en 30 minutos, 45 g de nitrito sódico (calculado al 100%) disuelto en un poco de agua; al cabo de 2 horas de agitación se eleva la temperatura a 40° y al cabo de otra hora se eleva a 46°, manteniéndose después esta temperatura por tres horas. En este punto toda la masa se vierte en una cápsula que contenga 250 cm<sup>3</sup> de agua y 250 g de hielo, y en seguida se agregan, agitando, unos 200 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado de modo que al fin la masa indique una marcada reacción ácida con el rojo Congo. Así todo el exceso de anilina entra en disolución en estado de clorhidrato, mientras el clorhidrato de aminoazobenceno queda sin disolver y se recoge en un filtro, donde se lava primero con solución al 10% de cloruro de sodio adicionada de 2% de ácido clorhídrico, y por último con sólo ácido clorhídrico al 2%. El producto se seca luego sin que la temperatura exceda de 50° para evitar la formación de coloraciones negro azuladas de indulina. Se obtienen así unos 125 g de clorhidrato seco (que al aire tiende a teñirse de amarillo, y hasta de violeta).

amarillo al ácido o amarillo sólido (derivado mono- y disulfónico en estado de sal sódica), de la p- fenilendiamina, de las indulinas, etc.

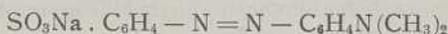
Conócense también el diamino- y el triaminoazobenceno y los aminoazotoluenos.

El dimetilaminoazobenceno



forma escamas amarillas que funden a 117°, mientras su clorhidrato forma agujas violetas. Obtiénese por copulación del cloruro de diazobenceno con dimetilanilina. Sirve también para teñir la manteca.

La sal sódica de su derivado monosulfónico



forma el conocido indicador *metilnaranja* o *anaranjado de metilo*, o *tropcolina II*, o *naranja III*, que es insensible al ácido carbónico y al ácido sulfhídrico, mientras con los otros ácidos se tiñe de rojo y con los álcalis de amarillo; obtiénese de la *diácida sulfanílica* (anhídrido del ácido p-diazobencenosulfónico

( $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N}_2\text{OH} \end{cases}$  con ácido nitroso = *ácida*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{SO}_2 \\ \text{N}_2 \end{cases} \text{O}$ ) con dimetilanilina (pág. 236).

Los hidrazoderivados son sustancias incoloras, cristalinas, de reacción neutra, que se descomponen por ebullición (p. ej. el hidrazobenceno da anilina y azobenceno). Se obtienen por reducción de los compuestos azoicos con sulfuro amónico o con hidrosulfito sódico, o con polvo de zinc y álcalis. Tratados con oxidantes (p. ej.  $\text{FeCl}_3$  o lentamente con aire) se transforman fácilmente en derivados azoicos; con reductores enérgicos, p. ej. amalgama de sodio, se transforman en compuestos amínicos; con ácidos enérgicos, ocurren transposiciones moleculares, especialmente si la posición para (respecto al grupo NH) está libre, con formación de compuestos diamino difenlicos; p. ej. del hidrazobenceno se obtiene bencidina (véase más abajo); si una posición para está ocupada, la transposición se reduce al otro núcleo (transposición semibencidínica).

**Hidrazobenceno**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Se obtiene reduciendo el azobenceno o también el nitrobenzoceno con polvo de zinc y potasa alcohólica (1).

(1) En una calderita de hierro, provista de agitador, se tratan 182 g de azobenceno (v. más atrás) con 500 g de alcohol y 400 g de sosa cáustica al 30 %, a la temperatura de 45°, se prosigue agregando por pequeñas porciones 450 g de polvo de zinc hasta que la solución está sólo débilmente teñida de amarillo, o incolora; si la temperatura no excede de 60° no se forma anilina. Se filtra luego rápidamente en el vacío y el zinc residuo se trata con 200 cm<sup>3</sup> de alcohol al 90 %, se hace hervir y el filtrado se agrega al primero; repítase una o dos veces la extracción, y el polvo de zinc que queda, a veces arde espontáneamente. La solución alcohólica se divide en dos capas: en la superior se encuentra disuelto el hidrazobenzol, en la inferior el zincato sódico; decántase la solución del hidrazobenzol, satura-se con  $\text{CO}_2$  y se destila gran parte del alcohol, se agrega al residuo 400 cm<sup>3</sup> de agua, se agita y el hidrazobenzol precipita primero como aceite, que se solidifica en masa cristalina y se recoge en un filtro; el rendimiento es casi teórico.

Forma cristales incoloros que funden a 131°. Con fuertes reducciones de anilina, con oxidantes (FeCl<sub>3</sub> u oxígeno atmosférico) se transforma en azobenceno.

Es interesante su transformación en *bencidina* (diaminodifenilo) por la acción de un ácido enérgico, aun en frío:

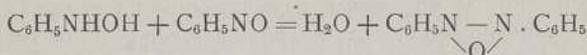


que da un sulfato poco soluble en agua fría. Esta formación de la *bencidina* demuestra que ésta contiene los grupos NH<sub>2</sub> en posición para, lo cual está confirmado por no conseguirse obtener la misma transformación cuando se parte de un hidrazobenceno cuyo hidrógeno en posición para esté ya substituído por otro grupo.

**Reducción electrolytica de los nitroderivados.** Ha sido estudiada especialmente por *Gattermann, Haber y Elbs*, quienes hallaron que en el paso electrolytico, en solución ácida, del nitrobenceno a la anilina, se obtienen diversos productos intermedios y entre ellos los productos *primarios* serían:



mientras que en solución *alcalina* alcohólica se verifican dos reacciones secundarias, pues el nitrosobenceno formado primeramente reacciona con la fenilhidroxilamina que se forma después, engendrando azoxibenceno:



éste es ulteriormente reducido y da el hidrazobenceno que reacciona con el nitrobenceno en exceso formando azobenceno y azoxibenceno.

Para reducir el hidrazobenceno a anilina precisa una tensión en los electrodos mucho mayor que para la formación del nitrosobenceno y de la fenilhidroxilamina; con una tensión de 1,47 voltios sólo se obtienen indicios de anilina.

## 2. Diazoderivados

En los compuestos diazoicos de la serie aromática (descubiertos por *P. Griess*, 1859) el grupo característico —N<sub>2</sub>— está unido a un solo radical aromático (*arilico*: Ar) y a un residuo ácido (X). Pero el grupo N<sub>2</sub> forma dos series de compuestos:

1.º Sales de *diazonio* en las cuales un átomo de carbono es pentava-

---

Obtiénese también disolviendo 91 g de azobenceno en 250 cm<sup>3</sup> de alcohol, agréganse 250 cm<sup>3</sup> de amoníaco al 20 %; se hace pasar una corriente rápida de H<sub>2</sub>S durante casi una hora, no pasando de 60°; la solución se vuelve primero obscura, luego se decolora, y por enfriamiento se separan bellísimos cristales de hidrazobenceno puro. A las 12 horas se recoge en el filtro y se lava con un poco de agua.



Para diazoar bases débiles hay que disolverlas en ácido sulfúrico o ácido nítrico concentrados.

Las sales del diazonio son muy explosivas cuando secas y por esto en las diversas reacciones se emplean en soluciones acuosas, pues entonces son absolutamente inocuas.

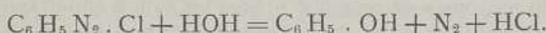
En estos compuestos, el grupo  $C_6H_5N_2$  — se comporta como el catión amonio y con los ácidos minerales fuertes da sales da reacción neutra, mientras con ácido carbónico da una sal de reacción alcalina a causa de la fácil disociación hidrolítica, como ocurre con los carbonatos alcalinos (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 385 y tomo II, pág. 52).

Esas sales tienen una conductibilidad eléctrica notable, y por lo tanto se encuentran disociadas como  $KCl$  y  $NH_4Cl$ , y como esta última sal, forman un *cloroplatinato de diazonio*  $(C_6H_5N_2Cl)_2PtCl_4$ ; conócese también el hidrato  $C_6H_5N_2.OH$  (obtenido del cloruro con  $AgOH$ ), soluble, incoloro, muy alcalino, que no se ha podido todavía aislar. Todas estas reacciones atestiguan la existencia de un átomo de nitrógeno pentavalente en el grupo  $N_2$ . Por lo tanto son posibles dos fórmulas de constitución:  $C_6H_5N \equiv NX$  o bien  $C_6H_5 \cdot \underset{\overset{X}{|}}{N} \equiv N$ , pero de diversas reacciones resulta

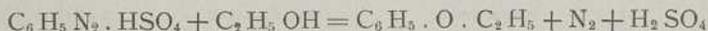
ser la última la más probable.

**PROPIEDADES.** En los compuestos diazoicos se consigue de diversas maneras eliminar el grupo  $N_2$  en estado de nitrógeno libre; en tal caso el grupo bencénico se une con una valencia al otro grupo que estaba unido al  $N_2$ ; en efecto:

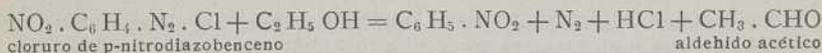
a) Calentando la solución acuosa de una sal de diazonio se forma un fenol:



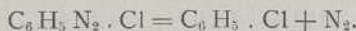
b) Hirviendo una sal de diazonio con alcohol se desprende  $N_2$  y el grupo benzólico se une a un grupo oxialkílico:



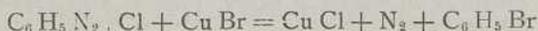
pero en ciertos casos, por condiciones especiales, el alcohol se reduce y queda en libertad el aldehído junto con  $N_2$ :



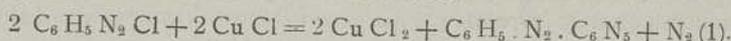
c) Tratando el cloruro de diazonio con cloruro (o halogenuro) cuproso, disuelto en ácido clorhídrico concentrado (*Sandmeyer*, 1884), se introduce el cloro (o el halógeno) en el núcleo:



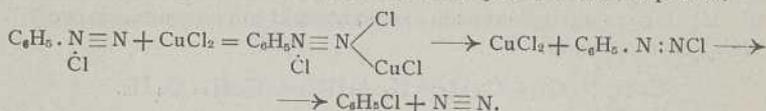
El mismo resultado se obtiene con el polvo de cobre, que también ejerce acción catalítica (*Gattermann*):



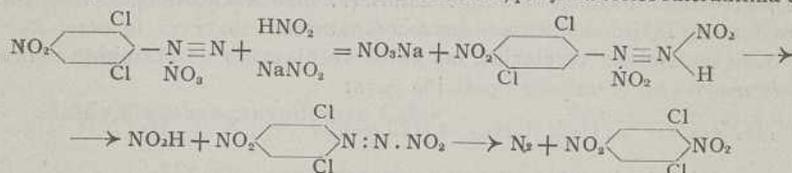
pero pueden formarse también azoderivados:



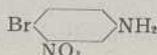
(1) *A. Contardi* (1922) ha demostrado en varias decenas de reacciones, especialmente con nitroanilinas más o menos halogenadas, que las sales cúpricas dan el mismo resultado y en algunos casos mejor resultado que las sales cuprosas, porque no es posible la formación de los azoderivados. Y para las sales cúpricas sirve la misma interpretación dada por *Hantzsch* para las sales cuprosas:



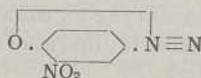
Algunas aminas nitrohalogenadas, una vez transformadas en sales de diazonio, p. ej. con ácido nítrico y nitrito sódico, si se tratan con nitrito sódico en solución ácida, son ulteriormente nitradas en el núcleo; p. ej.: la bicloronitranilina da:



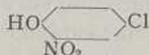
En ciertos casos, en vez del nitrito sódico conviene el nitrito cúprico, y en otros no basta ni uno ni otro para substituir el grupo  $\text{NH}_2$  por el  $\text{NO}_2$ : p. ej. la bromonitranilina de *Nölting*:



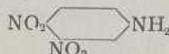
da nitroazofenol:



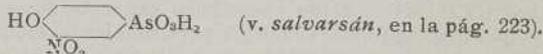
que no se descompone ni aun haciéndolo cristalizar en ácido sulfúrico hirviendo al 30% o en ácido nítrico de densidad 1,52 (a 162° estalla) y hervido con cloruro cúprico da cloronitrofenol:



Si en la bromonitranilina el grupo  $\text{NO}_2$  hubiese estado en posición para, se tendría la reacción general de *Contardi* con formación de binitro bromanilina. En cambio la binitranilina

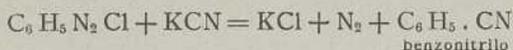


se comporta como la bromonitranilina de *Nölting*, pero si la sal de diazonio de ésta o de la binitranilina se vierte en una solución alcalina de arsenito sódico, el halógeno es substituído por  $\text{OH}$  y el diazogruppo por el grupo  $\text{AsO}_2\text{H}$ :



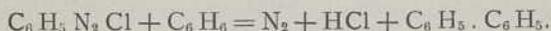
La reacción *Contardi* se verifica siempre en los casos en que el grupo  $\text{NO}_2$  que se introduce sea luego de nuevo substituíble con  $\text{NH}_2$  mediante tratamiento con amoníaco (regla de *Körner* y de *Laubenheimer*, 1874-1876, según la cual en los polinitroderivados más o menos halogenados el amoníaco alcohólico, en frío o a 190°, substituye con  $\text{NH}_2$  un grupo nítrico o un halógeno que se halla en posición 1:2 ó 1:4 respecto a otro grupo  $\text{NO}_2$ , pero no al que se halle en posición 1:3 ó 1:5; (v. págs. 78, 81, 85):

d) De modo análogo obran a menudo HI y KI, como también  $H_2S$ , o bien también cianuro cuproso que así permite substituir un grupo amínico con un grupo CN pasando por el diazocompuesto:



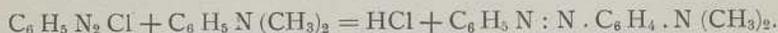
Aquí se ve que luego se puede llegar por una reacción general a los ácidos aromáticos, por simple saponificación sucesiva.

e) El cloruro de diazobenceno seco, tratado con benceno, en presencia de  $AlCl_3$ , da el *difenilo*:



f) Tratando un diazocompuesto con una amina primaria o secundaria (o bien tratando la amina con ácido nitroso, sin la presencia de otros ácidos), se forman los *diazoaminocompuestos* (v. más adelante) que luego se transforman fácilmente en aminoazocompuestos.

Con las aminas terciarias, las sales de diazonio dan también *aminoazoderivados* con la unión en posición para:



Las sales de diazonio forman oxiazobencenos (pág. 227).

**Cloruro de diazobenceno**  $C_6H_5N_2Cl$  (*cloruro de fenildiazonio*). Está formado por agujas incoloras solubles en agua que se obtienen del correspondiente bromuro con  $AgCl$  húmedo; el *bromuro* se obtiene en escamas nacaradas haciendo reaccionar soluciones etéreas de bromo y de diazoaminobenceno (queda tribromoanilina en disolución).

En disolución, que es como ordinariamente se usa, se obtiene diazoando el clorhidrato de anilina (1).

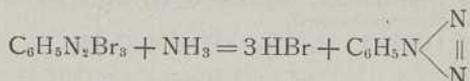
**Nitrato de diazobenceno**  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3$  (*nitrato de fenildiazonio*). Es la sal más usada y se obtiene haciendo burbujear vapores nitroso-nítricos en una solución etérea fría de diazoaminobenceno, o bien en una papilla acuosa de nitrato de anilina hasta que éste queda disuelto; se filtra y al líquido se agrega el triplo del volumen de alcohol y de éter, hasta que se separa el nitrato en forma de agujas incoloras solubísimas en agua, insolubles en éter, benzol, cloroformo, etc. Tiene reacción fuertemente ácida y estalla fácilmente por el choque.

(1) He aquí cómo se verifica prácticamente una diazoación: Agítanse en una cápsula 93 g de anilina con 300  $cm^3$  de agua caliente y se agregan en delgado chorro 250  $cm^3$  de ácido clorhídrico concentrado; se deja enfriar hasta 40° y luego se agrega hielo suficiente para rebajar la temperatura a 0°, quedando un poco de hielo en la masa; en este punto se agregan rápidamente 70 g de nitrito sódico (calculado al 100%) previamente disueltos en el agua necesaria para formar una solución al 20%; agítase fuertemente hasta que una gota de la masa da coloración azul sobre un papel almidonado al yoduro de potasio (ligero exceso de nitrito) y tiñe todavía de azul negruzco un papel de rojo Congo (ligero exceso de ácido clorhídrico). La diazoación queda terminada en 2 ó 3 minutos (en grande en 30 minutos) y la temperatura final es de unos 7°. El cloruro de fenildiazonio es soluble en agua; el nitrato y el sulfato son menos solubles.

**Sulfato de diazobenceno**  $C_6H_5N_2 \cdot (SO_4H)$  (*sulfato de fenildiazonio*). Se obtiene preferiblemente tratando con ácido de concentración media una solución concentrada de nitrato bruto de diazobenceno y precipitando varias veces con alcohol en exceso y éter y dejando cristalizar en desecador. Forma cristales muy solubles en agua que a  $100^\circ$  deflagran.

**Perbromuro de diazobenceno**  $C_6H_5N_2 \cdot Br_3$ . Se obtiene de las sales de diazobenceno con HBr y agua de Br.

Con amoníaco forma la **diazobencenimida**  $C_6H_5N_3$ :



llamada también *benzenacimida*, que se obtiene más fácilmente haciendo obrar el ácido nitroso sobre la fenilhidracina, y puede considerarse también como el derivado fenílico del ácido nítrhídrico  $HN_3$  (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 530).

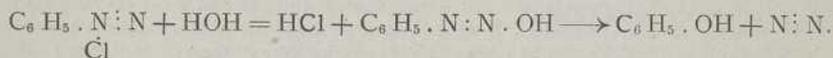
**Ácido diazobencensulfónico**  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N_2 \cdot OH \\ \diagdown SO_3H \end{array}$ . Se conoce en estado de

anhídrido  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N_2 \\ \diagdown SO_3 \end{array}$  y se obtiene vertiendo en ácido sulfúrico diluido

una mezcla de sulfanilato sódico y nitrito sódico. Forma agujas blancas muy solubles en agua. Sirve para preparar colorantes azoicos.

El **hidrato de fenildiazonio** con KOH forma un compuesto potásico  $C_6H_5N_2OK$ , de manera que se podría concluir que el hidrato de fenildiazonio se comporta simultáneamente como ácido (por esta reacción) y como base, pero no siendo posible admitir esa doble función tan marcada en la misma substancia, supone *Hantzsch* que en solución acuosa debe formarse una mezcla de *hidrato de fenildiazonio*  $C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot OH$  y de *hidrato de sin-*

*diazobenceno*  $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OH$ , y por lo tanto, las reacciones generales arriba citadas se explicarían, p. ej. así:



De otra suerte, no se podía explicar satisfactoriamente ninguna de aquellas reacciones, sin el paso de las sales de *diazonio* con N pentavalente a los diazocompuestos verdaderos con nitrógeno trivalente ( $-N=N-$ ).

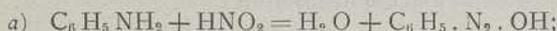
### 3. Diazoaminoderivados

Contienen el grupo aminodiazóico  $-N=N-H$ ; son substancias cristalinas, amarillas, que no se combinan con los ácidos y se obtienen agregando a las sales de diazonio (aun apenas formadas en disolución), aminas primarias o secundarias, p. ej. el clorhidrato de anilina; la separación de

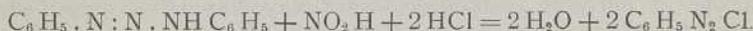
la masa cristalina amarilla se provoca con solución concentrada de acetato sódico:  $C_6H_5N_2 \cdot Cl + C_6H_5NH_2 = HCl + C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NH C_6H_5$ .

A 2 moléculas de anilina y 3 moléculas de HCl se agrega lentamente y enfriando con hielo, 1 mol. de nitrito sódico, y se precipita con solución concentrada de acetato sódico.

Fórmanse también directamente haciendo reaccionar la anilina libre con el ácido nitroso, pero se puede suponer que se forma el hidrato de diazobenceno como producto intermedio:



Los diazoaminocompuestos con ácido nitroso, en solución ácida se transforman en sales de diazonio, porque también es diazoado el residuo amínico que todavía existe  $-NH C_6H_5$ :



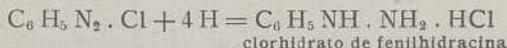
Calentando la solución de diazoaminobenceno con clorhidrato de anilina se forma el aminoazobenceno que es una materia colorante de la cual se derivan otros colorantes (1). En esta transformación, que es común a todos los diazoaminocompuestos, el clorhidrato de anilina actúa catalíticamente y no toma parte en la reacción; el grupo  $NH_2$  se sitúa en la posición *para* con respecto al grupo diazoico, y si la posición *para* está ocupada, el  $NH_2$  va al lugar orto:



H. Goldschmidt ha demostrado que la constante de velocidad de esta transformación aumenta al crecer la cantidad de catalizador (clorhidrato de anilina), y la potencia catalítica de las diversas sales de las aminas es proporcional a su grado de ionización en agua.

#### 4. Hidracinas

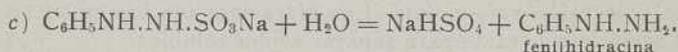
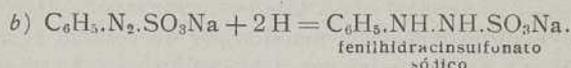
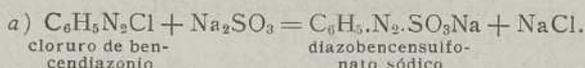
Obtíenense reduciendo las sales de diazonio con una solución clorhídrica de cloruro estannoso:



(1) La preparación del *aminoazobenceno* se describió en la pág. 228 (nota) y también se citaron allí sus derivados *p*-*dimetilaminoazobenceno* (o *bencenazo-dimetilanilina*), así como su derivado sulfónico, ácido *dimetilaminoazobenceno-sulfónico* (p, p) cuya sal sódica (*metilnaranja*, *naranja III*, *tropeolina D*, *heliantina*) se prepara del siguiente modo: 100 p. de ácido sulfanílico seco se disuelven en 1500 partes de agua y 35 partes de sosa calcinada, después de enfriar se diazoa con 42 p. de nitrito sódico disuelto en 200 p. de agua y ácido clorhídrico, al fin se copula con 70 p. de dimetilánilina disuelta en ácido clorhídrico, después se alcaliniza con sosa cáustica y así precipita en parte la masa amarilla; el resto precipita con sal. La solución con vestigios de ácidos minerales se tiñe de rojo y por esto se usa como indicador (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 140), pero no lo alteran el ácido carbónico ni el ácido sulfuroso de los bisulfitos.

Si en vez del cloruro de estaño se emplea sulfito sódico, se obtiene primero el diazosulfonato, que por adición de polvo de zinc y ácido acético y subsiguiente ebullición con ácido clorhídrico, separa el clorhidrato de fenilhidracina poco soluble en agua y menos en ácido.

Las tres fases de la reacción serían las siguientes:



**Fenilhidracina**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$  (1). Tiene carácter básico y forma sales bien cristalizadas. Es el compuesto más importante de este grupo. Es un líquido oleaginoso, incoloro, que pardea al aire, es poco soluble en agua, cuando está muy pura forma una masa cristalina incolora que funde a  $19^\circ,6$  y hierve a  $243^\circ$  casi inalterada; con vapor de agua destila sin alteración; es fácilmente soluble en alcohol y éter. Con reductores enérgicos forma anilina y amoníaco. Con oxidantes (p. ej. cloruro de cal) puede dar compuestos de diazonio, pero ordinariamente se pasa hasta la eliminación del nitrógeno, engendrando agua y benceno. Da reacciones características con las *lactonas*, con los *açúcares*, con los *aldehidos* y con las *cetonas* (tomo I, páginas 367 y 378) y reduce el reactivo de Fehling hasta en frío.

Con las dicetonas forma osazonas (tomo I, págs. 506 y 696); con ácido acetacético forma fenilmetilpirazolona, de la cual por metilación se pasa a la antipirina. Con ácido nítrico la fenilhidracina da *nitrosafenilhidracina*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(NO).NH}_2$ , muy venenosa.

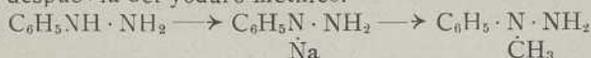
La constitución de la fenilhidracina  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$  se deduce de que la

(1) Industrialmente se obtiene del siguiente modo: 26 p. de solución de bisulfito sódico al 40 % se neutralizan con sosa cáustica al 25 %, se enfría a  $0^\circ$  con 50 p. de hielo y se agrega una solución de diazonio obtenida de 10 p. de anilina, 24 de ácido clorhídrico bruto, 40 de agua y 7,5 p. de nitrito sódico disuelto en 15 p. de agua. De tal modo se separa una parte del diazobencensulfonato sódico, que vuelve a disolverse al calentar la masa hasta  $40^\circ$ . Entonces se agrega por pequeñas porciones 10 p. de polvo de zinc, se calienta y se van agregando unas 14 partes de ácido clorhídrico conc. hasta que la solución está completamente decolorada. Se hierve, se filtra si la solución no queda límpida, y se agrega a la masa caliente un volumen mitad de ácido clorhídrico fumante. Pronto cristaliza como papilla cristalina el clorhidrato de fenilhidracina insoluble, se agita por algunas horas enfriando, y se recoge la sal sobre un filtro al vacío, de gres, o con una centrifuga de ebonita; de las aguas madres se obtiene todavía más clorhidrato evaporando una porción. Si el clorhidrato está puro y no contiene resinas, disolviendo una pequeña porción en exceso de sosa cáustica y luego tratando con ácido acético diluido debe quedar un líquido límpido; en caso contrario se purifica todo el clorhidrato disolviéndolo en un peso casi doble de agua a  $100^\circ$ , filtrando y dejando cristalizar, o bien tratando con un exceso de sosa cáustica al 30 %, si se quiere liberar la fenilhidracina, que después de enfriar se extrae con benzol, del cual se separa por destilación del disolvente en el vacío. El rendimiento es aproximadamente 75 % del teórico.

nitrometilánilina  $C_6H_5-N-\overset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}$  (derivada de una amina secundaria, metil-

anilina  $C_6H_5NHCH_3$ , con ácido nitroso), por reducción forma la *asim-fenilmetilhidracina*  $C_6H_5\overset{\text{N}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}-NH_2$ , a la cual se puede llegar también partiendo de

la fenilhidracina, por la acción del sodio metálico (que substituye al H imídico) y después la del yoduro metílico:



Substituyendo el hidrógeno amínico por un residuo ácido se forman las *hidracidas* ( $\alpha$  y  $\beta$ ), las cuales con ácido sulfúrico y bicromato potásico dan una coloración rojo-violeta. Las hidracidas son insolubles en agua y pueden servir por lo tanto para separar ácidos solubles.

El *clorhidrato de fenilhidracina*  $C_6H_5NH.NH_2.HCl$  cristaliza en escamas blancas solubilísimas en agua, insolubles en HCl fumante.

**Difenilhidracina**  $(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH_2$ . Se obtiene reduciendo en solución alcalina con polvo de zinc y ácido acético glacial la *difenilnitrosamina*  $(C_6H_5)_2N \cdot NO$ . Es una base que hierve a  $34^\circ$  casi sin descomposición, es fácilmente oxidable al aire, reduce ligeramente y sólo en caliente el licor de Fehling, porque es insoluble en agua. Con ácido sulfúrico concentrado se colora en turquí. Sus sales son inestables. Distínguese del isómero hidrazobenceno en que este último con los oxidantes da azobenceno, mientras que la difenilhidracina en frío forma la *tetrafeniltetrazona*  $(C_6H_5)_2 : N : N : N : N (C_6H_5)_2$  y en caliente difenilamina y materias colorantes violetas con gran desprendimiento de nitrógeno. Con ácido nitroso el hidrazobenceno forma nitrosoderivados, y en cambio la difenilhidracina forma, como las otras hidracinas secundarias, difenilnitrosamina y óxido de nitrógeno.

**Bencilfenilhidracina**  $C_6H_5CH_2 \cdot N(C_6H_5)NH_2$ . Se obtiene de la fenilhidracina y cloruro de bencilo. Conócese también la *bencilhidracina*  $C_6H_5CH_2 \cdot N \cdot NH_2$  que hierve a  $135^\circ$  en el vacío.

**p-Nitrofenilhidracina.** Se obtiene de la p-nitranilina; forma cristales amarillos y sirve como reactivo de los aldehidos y cetonas.

**$\beta$ -Fenilhidroxilamina**  $C_6H_5 \cdot NH.OH$ . Se obtiene oxidando débilmente la anilina o reduciendo cautamente el nitrobenceno con polvo de zinc y agua. Forma cristales incoloros que funden a  $81^\circ$ ; con los ácidos da p amidofenol, con oxígeno da azoxibenceno y con bicromato da nitrosobenceno. El isómero  $\alpha$   $NH_2 \cdot OC_6H_5$  no tiene importancia.

## L. Alcoholes aromáticos y derivados

El grupo alcohólico primario, el grupo aldehídico y el cetónico forman una cadena lateral del núcleo bencénico y aportan todas las propiedades generales de los alcoholes primarios, de los aldehidos y de las

cetonas. Conócense también alcoholes bi- y trivalentes, p. ej. *alcohol ftálico* (orto-), *alcohol xililénico* (para-)  $C_6H_4(CH_2OH)_2$  *fenilglicerina*  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ .

### Alcoholes aromáticos

**Alcohol bencilico**  $C_6H_5 \cdot CH_2OH$  (descubierto por *Cannizzaro* en 1853). Se obtiene del cloruro de bencilo con acetato potásico y ulterior saponificación del éter formado, o mejor por la acción de una solución acuosa de KOH sobre el aldehido benzoico:



El alcohol da fácilmente con  $PCl_5$  cloruro bencilico. Por oxidación da primero aldehido benzoico y después ácido benzoico, lo cual demuestra también su constitución. Forma éteres simples, mixtos y compuestos; con ácido sulfúrico se resinifica (a diferencia de los alcoholes de la serie grasa). Tiene los verdaderos caracteres de un alcohol y por lo tanto es insoluble en los álcalis (a diferencia de los fenoles). Es poco soluble en agua y hierve a  $206^\circ$ . Es un isómero de los cresoles  $C_6H_4(CH_3)(OH)$ .

Conócense diversos *homólogos* superiores y los respectivos isómeros:  $C_6H_4(CH_3)(CH_2OH)$  *alcoholes tolílicos*, *p*- $C_6H_4(CH_2OH)(C_3H_7)$  *alcohol cumínico*, etc.

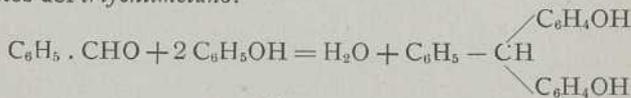
El *alcohol cinámico* o *estireno* contiene una cadena lateral no saturada:  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$ ; se encuentra como éter (*estiracina*) en el estoraque; forma cristallitos aciculares con olor a jacinto.

### Aldehidos aromáticos

Los *aldehidos aromáticos* con potasa alcohólica en parte se reducen y en parte se oxidan, pues dan benzoato potásico y alcohol bencilico:



Los aldehidos aromáticos con la dimetilanimilina o con fenol forman compuestos del *trifenilmetano*:

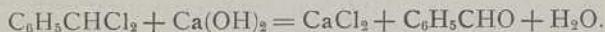


**Aldehido benzoico**  $C_6H_5 \begin{array}{l} \diagup O \\ CH \\ \diagdown H \end{array}$ . Hállase en estado de glucósido en la

amigdalina ( $C_{30}H_{27}NO_{11}$ ) de las almendras amargas. Es un líquido de olor agradable, poco soluble en agua, hierve a  $179^\circ$ , tiene un peso específico de 1,05 y forma la *esencia de almendras amargas*. Oxidase fácilmente; con bisulfito da productos cristalinos, adiciona  $H_2$ , HCN, etc.; forma una oxima y una fenilhidrazona; con amoníaco da una substancia especial, la *hidrobenzamidina*:  $3 C_6H_5CHO + 2 NH_3 = 3 H_2O + (C_6H_5CH)_3N_2$ . Además

de producirse por oxidación del alcohol bencílico, se puede obtener destilando una mezcla de formiato y benzoato de calcio.—Cuando está puro puede solidificarse en masa cristalina que funde a 26°.

Hasta hace poco tiempo se preparaba en la industria calentando a presión el cloruro de benzal con lechada de cal y carbonato de calcio.



Del producto de la reacción se obtenía el aldehído destilando con corriente de vapor, mientras las impurezas y también el escaso ácido benzoico quedaba como sal en el residuo no destilado.

Este proceso fué notablemente mejorado por *P. Schulze* (D. R. P. 82927 y 85493) quien usando catalizadores consiguió la reacción completa a temperatura más baja excluyendo así el uso de autoclaves y trabajando en recipientes abiertos, con recuperación de ácido clorhídrico purísimo. A 60 Kg de *benzotricloruro* (como se obtiene saturando el tolueno con cloro: v. cloruro de benzal (1), resulta con el p. esp. 1,35-1,38) se agregan 160 g de benzoato férrico seco o mejor 20 g de hierro finamente dividido, y se calienta a 25-30°, luego se superpone cuidadosamente 16 Kg de agua y se calienta a 90-95°. A medida que ocurre la reacción, se desprende ácido clorhídrico puro, que se condensa en agua, y el residuo se trata con lechada de cal (obtenida de unos 9 Kg de cal viva) y luego se destila en corriente de vapor para expulsar el aldehído benzoico. El residuo después de la filtración y descomposición con HCl, da cierta cantidad de ácido benzoico.

En conjunto se obtienen más de  $\frac{8}{10}$  de benzaldehído y unos 12 % de ácido benzoico.

También puede obtenerse según la patente D. R. P. 126241, tratando directamente el benceno con una mezcla gaseosa de CO y HCl en presencia de  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Al Br}_3$ .

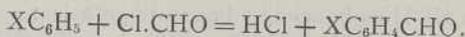
Procedimiento muy usado ahora en la industria es el inventado por *Poner* de la B. A. S. F. de Ludwigshafen (1887) mantenido secreto por muchos años, pero publicado hacia 1898 en la patente francesa 276258 y estudiado técnicamente por *R. Raschig* en 1900; 150 Kg de tolueno se agitan fuertemente con 350 Kg de ácido sulfúrico de 52° Bé y se agregan gradualmente 45 Kg de bióxido de manganeso finísimo (precipitado) manteniendo siempre la temperatura a 40°. El benzaldehído formado está exento de cloro y se puede separar del toluol con una corriente de vapor, o mejor y más puro por el método de *Griesheim* (D. R. P. 154499) que consiste en diluir aquella mezcla decantada con 4 veces su peso de agua y una vez obtenida la emulsión se hace que absorba por burbujeo 26 % de anhídrido sulfuroso; de este modo todo el aldehído pasa a la solución acuosa y se puede decantar para separarlo del tolueno y de las impurezas no disueltas. Basta después calentar la solución sulfurosa aldehídica de 30° a 100° para elimi-

(1) Conviene tener presente que el tratamiento del tolueno con cloro para obtener cloruro de benzal y semejantes, no se puede realizar en recipientes de hierro, porque éste actúa como catalizador, y el cloro entra como substituyente en el núcleo bencénico (del modo visto para el benceno), y por esto hay que usar recipientes de hierro esmaltado, mientras que el tratamiento sucesivo del benzol se hace en recipientes de cobre y la separación final del benzaldehído se lleva a cabo en recipientes plumbados.

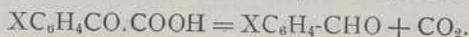
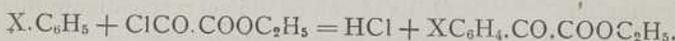
nar todo el anhídrido sulfuroso, el cual, así recuperado, se hace burbujear en otra porción de mezcla de aldehído y tolueno; una vez enfriado, se separa casi la totalidad del aldehído benzoico puro y las aguas madres se utilizan en sucesivas operaciones, para no perder ni aun los vestigios de aldehído que han quedado disueltos.

El benzaldehído comercial y para uso industrial costaba antes de la guerra a unas 4 pesetas el Kg; el puro a unas 5 pesetas y el químicamente puro a 12 pesetas. El destinado a usos industriales debe tener un peso específico de 1,052 a 1,054 y destilar completamente en corriente de hidrógeno entre 176° y 180°; debe disolverse en ácido sulfúrico concentrado sin pardear demasiado; y con bisulfato amónico también debe dar una solución completa; si contiene ácido benzoico, puede valorarse con fenoltaleína. Usase especialmente como esencia de almendras amargas y en perfumería, además de utilizarlo en la fabricación de colorantes de la serie del trifenilmetano.

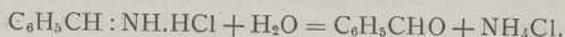
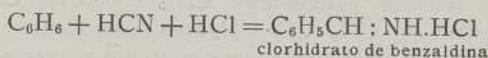
Para obtener los **homólogos del aldehído benzoico**, se puede hacer actuar el HCl gaseoso y el óxido de carbono gaseoso sobre un hidrocarburo aromático, en presencia de  $AlCl_3$  y  $Cu_2Cl_2$ ; quizás en estas condiciones se forme primero cloruro de formilo y éste dé la siguiente reacción:



También se obtienen aldehídos tratando los hidrocarburos aromáticos con éter cloroxálico en presencia de  $AlCl_3$ , saponificando el éter cetónico primeramente formado y eliminando el  $CO_2$  del ácido, por destilación seca:



Haciendo reaccionar HCl y HCN con los hidrocarburos aromáticos también se forman aldehídos, pero se obtienen *aldinas* como productos intermedios:



**Aldehído cinámico**  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHO$ . Es un aceite de olor agradable, que hierve a 246°, es volátil con vapor de agua y se separa del aceite de canela, del cual es el componente principal, mediante bisulfito sódico.

**Nitrobenzaldehído**  $C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . Se prepara de diversas maneras y p. ej. el compuesto orto se puede obtener oxidando el o-nitrotolueno, o bien partiendo del cloruro de o-nitrobencilo. Sus cristales incoloros funden a 46° y con acetona y sosa cáustica conduce a la síntesis del índigo.

Nitrando el benzaldehído se forma en preponderancia el m- y 20% de o-nitrobenzaldehído.

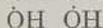
**Cuminaldehido**  $C_6H_4(C_3H_7) \cdot CHO$  (*aldehido cumínico* o *cuminol* o *isopropilbenzaldehido*). Se encuentra en la esencia de comino.

### Cetonas aromáticas

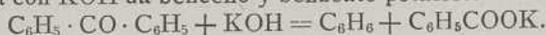
**Acetofenona**  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$  Se obtiene destilando el acetato de calcio con benzoato de calcio y mejor tratando el benceno con cloruro de acetilo, en presencia de  $AlCl_3$ .

Forma cristales que funden a  $20^\circ$ ; hierve a  $200^\circ$ ; es poco soluble en agua, da buen olor y se emplea en medicina como hipnótico con el nombre de *hipnona*. Por oxidación puede dar ácido bencilfórmico, o bien ácido benzoico y  $CO_2$ ; los halógenos en caliente dan productos de sustitución en la cadena lateral.

**Benzofenona**  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (*difenilcetona*). Se forma por destilación seca del benzoato de cal o bien del benzol y cloruro de benzoilo  $C_6H_5COCl$  en presencia de  $AlCl_3$ . Tiene un carácter análogo al de los compuestos alifáticos y con H da *benzihidrol*  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$  y *benzopinacona*  $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$



Fundida con KOH da benceno y benzoato potásico:



La benzofenona se conoce en dos modificaciones físicamente distintas: una inestable que funde a  $27^\circ$  y otra estable que funde a  $49^\circ$ .

**Difenilcetona**  $\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \rangle CO$ . Es la cetona del correspondiente difenilmetano.

Obtiénese calentando la fenantrenquinona con cal. Forma cristales amarillos que funden a  $84^\circ$ . Con H naciente da *alcohol fluorénico*  $(C_6H_4) : CH.OH$  (escamas incoloras que funden a  $153^\circ$ ) y con KOH fundida da *ácido difenilcarbónico*  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

Conócense también policetonas:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  *benzoiacetona* y  $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  *acetofenoncetona*.

Condensando el benzaldehido con acetofenona o acetona en presencia de NaOH se obtienen cetonas no saturadas:  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COCH_3$  *benzalcetona* (funde a  $41^\circ$ );  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  *benzolcetofenona* (*calcona*) (funde a  $58^\circ$ ).

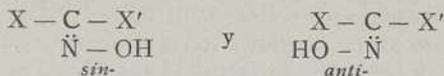
### Oximas, acinas e hidrazonas

**Oximas aromáticas.** Presentan casos interesantes de estereoisomería (tomo I, págs. 32 y 379). Así, la *benzaldoxima* se conoce en dos modificaciones: la *anti-benzaldoxima*, líquida, que hierve sin alteración, y la *sin-benzaldoxima*, sólida, que pierde fácilmente agua (con anhídrido acético) para formar un benzonitrilo:  $C_6H_5 \cdot C-H = H_2O + C_6H_5C \equiv N$ , mientras que



la antialdoxima por el mismo tratamiento da un acetilderivado, y por lo tanto es posible distinguir por esta propiedad las sinaldoximas de las antialdoximas.

Las *cetoximas* presentan también dos isómeros, pero *solamente* en el caso de que los dos residuos unidos al grupo cetónico no sean iguales:



La *benzofenonoxima*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  no presenta casos de isomería,  $\text{N} \cdot \text{OH}$

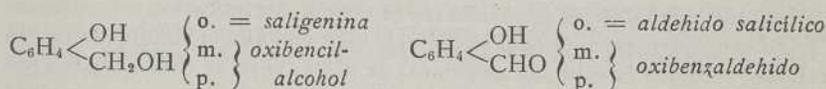
pero éstos aparecen si en uno de los grupos bencénicos se substituye un átomo de hidrógeno por halógenos, grupos alquílicos, etc.

En las *cetoximas* se presenta la *transposición de Beckmann* (1) con la cual las dos cetoximas isómeras, que tienen también diverso punto de fusión, dan origen a dos amidas substituidas diferentes según que la transposición afecte al grupo X o al X'.

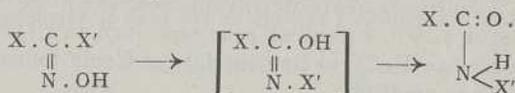
**Benzalacina**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Se obtiene condensando dos moléculas de benzaldehído con una molécula de hidracina (sulfato); forma cristales amarillos que funden a 93°.

**Benzalfenilhidrazona**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Forma cristales incoloros que funden a 156° y presenta casos de estereoisomería.

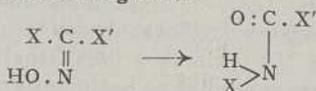
## M. Oxialcoholes, oxialdehidos y alcoholes cetónicos aromáticos

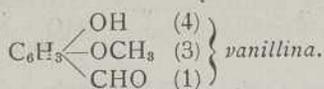
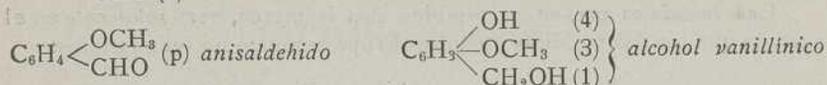
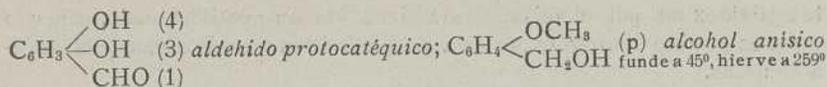


(1) La *transposición de Beckmann* se obtiene con las cetoximas en general tratándolas con cloruro de acetileno o con ácido sulfúrico concentrado, o en algunos casos por simple fusión: el oxígeno de la oxima se cambia por un radical unido al carbono cetónico, engendrando una amida substituida con probable formación intermedia de un compuesto oxhidrílico tautómero inestable:



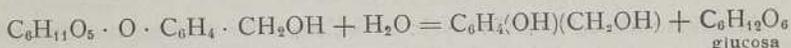
y con esta transposición de Beckmann se puede determinar la constitución de las oximas isómeras *sin-* y *anti-*, pues en efecto, la oxima arriba escrita es la *anti-* y la transposición para la *sin-* será la siguiente:





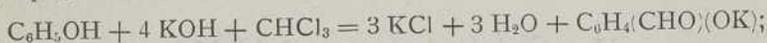
Conócense los tres isómeros de los alcoholes oxibencílicos que tienen punto de fusión diverso: o- = 82°; m- = 67°; p- = 110°; el más común de ellos es la

**Saligenina** (alcohol o-oxibencílico)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})$ . Se encuentra como glucósido en la *salicina*, de la cual se puede obtener por la acción de la emulsina, de la ptialina o de ácidos diluidos (Piria 1845):



Es soluble en éter, en alcohol y en agua hirviente; con  $\text{FeCl}_3$  toma color azul subido.

Los **oxialdehidos aromáticos** o aldehidos fenólicos se forman, por ejemplo, haciendo reaccionar cloroformo y potasa cáustica con los fenoles:



o bien tratando los fenoles con los ácidos cianhídrico y clorhídrico en presencia de cloruro de zinc o de aluminio, y entonces como productos intermedios se forman los clorhidratos de las *aldinas*.

Estos aldehidos con los oxidantes dan con dificultad el correspondiente ácido fenolcarbónico, el cual se obtiene bien en cambio fundiéndolos con álcalis; reducen la solución amoniacal de plata, pero *no reducen al reactivo de Fehling*. Forman con los álcalis alcalifenolatos solubles, que con yoduro alquílico engendran luego los éteres alquílicos de los fenoles.

**Aldehido salicílico** (u *oxibenzaldehido*)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot (\text{CHO})$ . Se encuentra en el aceite volátil de la *spiraea ulmaria*; para la formación sintética con cloroformo véase lo que antes hemos dicho: se separa del p-aldehido que se forma simultáneamente destilando con vapor de agua.—Es un líquido que hierve a 196°, y tiene un peso específico de 1,172 a 15°. Es algo soluble en agua y con  $\text{FeCl}_3$  se tiñe en violeta. Como todos los o-oxialdehidos tiñe la piel de amarillo.

**Aldehido anísico** (o *anisaldehido*). Se obtiene oxidando cautamente el *anetol*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$  con bicromato y ácido sulfúrico, destilándolo luego con vapor y purificándolo con bisulfito sódico. Tiene un peso específico de 1,123 a 15° y hierve a 248°. Huele fuertemente a flores de espiño albar y por esto se emplea en perfumería (costaba 25 pesetas el Kg).

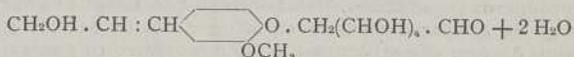
**Vanillina** o *vanilina* o *vainillina*  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CHO)(4 \cdot 3 \cdot 1)$ , (m-metoxi-p-oxibenzaldehído, o éter metílico del aldehído protocatéico). Se encuentra (2%) aproximadamente) en las bayas o frutos de la *vainilla* (*vanilla planifolia*) (1); puede también obtenerse por oxidación del *alcohol coniferílico* que se encuentra como glucósido en los jugos de las coníferas (*coniferina*  $C_{16}H_{22}O_8 + 2 H_2O$ ) (2), en los espárragos, en los jugos de remolacha, en ciertas maderas, en el asafétida, en la orquídea *Nigritella suaveolens*, etc., y se forma también oxidando la resina de los olivos.

Artificialmente se obtiene con facilidad tratando la esencia de clavo con álcalis diluidos, que disuelven el eugenol y lo transforman en *isoeugenol*  $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH : CH \cdot CH_3)$ , que es oxidado con ozono o con permanganato.

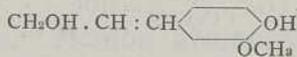
Forma cristales blancos delgados que funden a 80-81°, 5, se subliman y hierven a 285°; huele fuertemente a vainilla; es poco soluble en agua fría, algo en la caliente, en alcohol, en el éter, en cloroformo, etc.

(1) La **vainilla** es una planta herbácea sarmentosa que crece en México, la Reunión, Madagascar, Perú, Guayana, etc. El fruto es delgado, carnoso, cilíndrico, de 10 a 30 cm de longitud, encorvado en los extremos, de superficie longitudinalmente estriada o lisa; contiene numerosas semillas negras, redondas; despiden un olor muy agradable. La recolección de los frutos se practica antes de la completa maduración, pues de otra suerte las cápsulas se abren y pierden las semillas; se interrumpe la vitalidad introduciéndolas en agua a 80-85° o en estufa a 50-70° o por exposición al sol; las cápsulas se vuelven entonces pardo-oscurecidas, y se dejan exudar durante 20-30 días a 30-40°; así se cubren de un polvo cristalino perfumado; se reúnen luego en manojos de 50 frutos y se comercian en cajas de 3 a 10 Kg. Las clases inferiores son las de frutos pequeños y el *vainillón* de las Antillas, del Brasil y de la Guayana. Úsase en pastelería, en la fabricación de licores, en perfumería y en ciertas clases de chocolate.

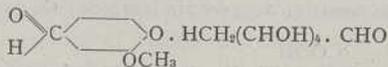
(2) La **coniferina** (llamada también *laricina* o *abietina*) es un glucósido del alerce y se puede obtener de la savia de las ramas frescas de las coníferas, cortadas en primavera, haciéndolas hervir con agua, una vez desmenuzadas, para coagular los albuminoides, decolorando con negro animal, filtrando, concentrando y dejando cristalizar. Se encuentra también en los espárragos y en muchas maderas. La constitución fué precisada por F. Tiemann y W. Haarmann (1874):



Forma cristales que funden a 185°, pero a 100° pierde el agua de cristalización. Es insoluble en éter, poco soluble en agua fría, algo en la caliente. Es levógira. En ácido sulfúrico concentrado se tiñe de azul, y luego en rojo; con HCl y subsiguiente exposición a la luz se tiñe de azul. Por la acción de ácidos diluidos calientes o de emulsina se desdobra en glucosa y *alcohol coniferílico*:



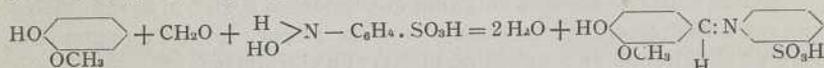
por reducción produce eugenol y *alcohol glucovanillínico*, mientras que por oxidación forma primero la *glucovanillina*:



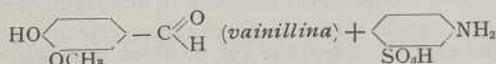
la cual por hidrólisis con ácidos diluidos da la vanillina.

Hoy día en la industria se fabrican notables cantidades de *vanillina sintética*, por diversos procedimientos cuyos detalles se mantienen secretos (1).

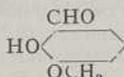
(1) La introducción del grupo aldehídico en el guayacol, calentando éste con clorotormo y sosa cáustica, conduce a bajos rendimientos; mejor resulta por el proceso *Sandmeyer-Geigy* (D. R. P. 105798) que produce la condensación de guayacol y formaldehído en presencia de una hidroxilamina aromática (p. ej. *ácido fenilhidroxilaminsulfónico* obtenido reduciendo con hierro el ácido nitrobenzen-sulfónico) y descomponiendo por hidrólisis el producto de condensación intermedio. Las diversas fases de la síntesis completa serían las siguientes: clorobenceno (v. pág. 50)  $\rightarrow$  o-nitroclorobenceno (separado del isómero para: v. pág. 89)  $\rightarrow$  o-nitroanisol (v. nota de la pág. 219)  $\rightarrow$  anisidina (v. pág. 219)  $\rightarrow$  guayacol (v. pág. 69); luego sigue la mencionada condensación:



y éste por hidrólisis con agua (+ H<sub>2</sub>O) da:

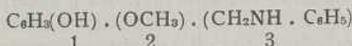


simultáneamente se forma una sensible cantidad de *isovanillina* contigua:



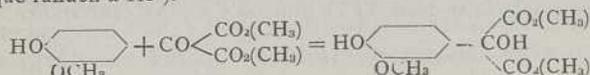
que carece de toda aplicación industrial. De 100 Kg de clorobenzol se llega al fin a un rendimiento práctico de unos 30 Kg de vanillina pura.

Según las patentes de *Meister-Lucius y Brünnig* (D. R. P. 91503, 92084 y 109408), se condensa el guayacol con el anhídrido de la anilina formaldehídica y se forma la m-metoxi-p oxibencilamina:

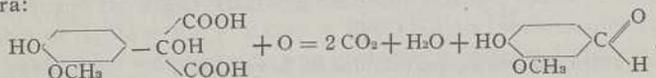


que por oxidación da la vanillina.

En 1909 *A. Guyot y A. Gry* utilizaron la nueva reacción general de *Guyot* (1909) para la preparación de los aldehídos en la fabricación de la vanillina pura, con un rendimiento de aprox. 75 % del teórico, sin formación de isómeros, de resinas o de productos secundarios. He aquí cómo proceden: a 250 gr de ZnCl<sub>2</sub> se agregan 124 gr de guayacol disuelto en 500 g de ácido acético glacial y una molécula-gramo de éter dimetilico del ácido mesoxálico (o cualquier otro éter α-β-dicetonico), se calienta algunas horas a 50°, se diluye con agua, se extrae el producto de condensación formado, con éter, éste se evapora y del residuo se eliminan los vestigios de guayacol inalterados con corriente de vapor de agua; así queda el éter dimetilico del ácido p-oxi-m-metoxifeniltartrónico (cristales incoloros que funden a 115°):



este producto se saponifica en caliente con exceso de solución de sosa cáustica para descomponer el éter; después de enfriar se acidifica, se agrega CuCl<sub>2</sub>, se calienta a la ebullición y con adición de igual peso de dimetil-p-toluidina se puede calentar a 170° y hasta cesar el desprendimiento de CO<sub>2</sub> con formación de vanillina pura:



En el mundo existen 7-8 fábricas que producen anualmente hasta 150 t de vanillina sintética.

La vanillina sintética antes de la guerra europea (1914) se vendía por grandes partidas hasta a sólo 20 ptas. el Kg, cuando 30 años atrás la vanillina natural costaba hasta 3500 ptas. el Kg.

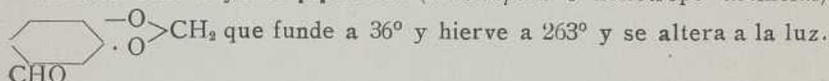
La producción de vainilla en *Madagascar* fué de 163 t en 1911 (150 toneladas en 1910); en *México* la producción en 1910 fué de 140 t (en 1909, 90 t); en *Taiti* 100 t; el precio medio de la vainilla en 1911 fué de unas 30 ptas. el Kg.

Las colonias francesas dan  $\frac{2}{3}$  de la producción mundial, y el consumo de Francia en 1912 fué de 60 t (en 1866, 4 t; en 1896, 20 t).

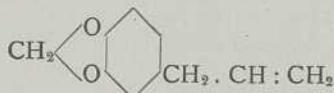
En 1920 la producción de Madagascar y dependencias fué de unas 400 t y en las islas de la Reunión de unas 90 t.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron 450000 Kg de vainilla. *Italia* importó las siguientes cantidades de vainilla: 9322 Kg en 1911, por 261212 liras, 10364 Kg en 1913, 8546 Kg en 1916, 18752 Kg en 1919, 21347 Kg en 1920 por 1601025 liras, unos 7000 Kg en 1921. El consumo de vainilla pura, natural, artificial y sofisticada, en Italia, se evaluaba groseramente en 1913 en unos 30000 Kg.

Con HCl a 200° se transforma en aldehído pirocatéuico, cuyo éter metilénico constituye el **piperonal** (*heliotropina* o *heliotropo* artificial)



Según la pureza costaba en la anteguerra de 20 a 30 ptas. el Kg. Habíase obtenido oxidando el *ácido pipertnico* (v. piperidina más adelante); hoy se prepara oxidando el *isosafról* que se obtiene calentando con álcali el *safrol*  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , o sea:



que abunda en el *aceite de sasafrás* y de alcanfor.

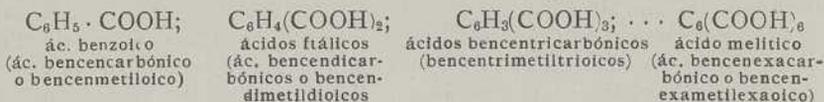
**Benzoilcarbinol**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Se obtiene del *bromuro de fenacilo*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Forma escamas brillantes, es estable y tiene un fuerte poder reductor. El correspondiente acetaldehído es el *fenilglioxal*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$  análogo al aldehído pirúvico.

## N. Ácidos aromáticos

Análogamente a los ácidos grasos, forman sales, anhídridos, éteres, amidas, etc., sin contar todos los productos ordinarios de substitución que puede dar al mismo tiempo el núcleo bencénico.

El grupo característico también es para ellos el carboxilo  $\text{COOH}$ , y existen ácidos mono- y polibásicos según el número de grupos car-

boxílicos, los cuales se expresan en la formación racional de los nombres:



También existen ácidos aromáticos no saturados en las cadenas laterales, que se comportan como los compuestos no saturados de la serie grasa:



También se han obtenido varios ácidos de los hidrobencenos, con carácter más bien de compuestos alifáticos.

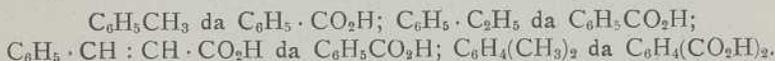
Los oxiácidos aromáticos que tienen un grupo OH en el núcleo se comportan en parte como fenoles y en parte como ácidos, y son análogos a los alcoholes-ácidos aromáticos cuando en las cadenas laterales existen grupos ácidos y verdaderos grupos alcohólicos.

En cada ácido de la serie grasa se puede substituir un átomo de hidrógeno por un residuo del benceno, y así se llega a ácidos aromáticos de la serie acética (p. ej. ácido fenilacético  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$ ), glicólica, succínica, etc.

En general los ácidos aromáticos son cristalizados, difícilmente solubles en agua, a menudo solubles en alcohol y éter; los menos complejos subliman o destilan sin alteración; los otros pierden  $CO_2$ , mientras los primeros pierden  $CO_2$  solamente cuando se destilan con cal sodada. Sus sales alcalinas son solubles en agua, pero los ácidos se precipitan libres por la adición de un ácido mineral.

#### Métodos generales de formación:

a) Oxidando los hidrocarburos homólogos del benceno, por cada cadena lateral, cualquiera que sea su longitud y naturaleza, se obtiene siempre un solo grupo carboxílico unido directamente al núcleo bencénico. Cuando existen varias cadenas laterales, el ácido nítrico diluido las oxida gradualmente y el ácido crómico las oxida todas de una vez:



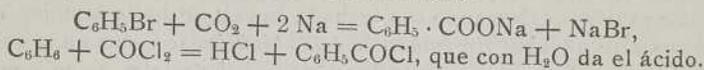
Entre los compuestos bisubstituidos, los *orto* se oxidan demasiado fácilmente sin dar carboxilos, a no ser que se oxide con mucha moderación, empleando ácido nítrico diluido y permanganato; los derivados *para* se oxidan fácilmente con ácido crómico y los *meta* menos fácilmente. Los compuestos que en la posición *orto* contienen un grupo negativo, aunque sólo se trate del OH, no son oxidados ni aun con ácido crómico.

b) Oxidando los alcoholes primarios o los aldehidos de la manera ordinaria.

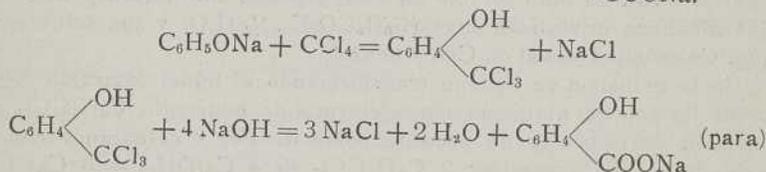
c) Saponificando los nitrilos:  $C_6H_5CN + 2H_2O = NH_3 + C_6H_5 \cdot CO_2H$ . Los nitrilos a su vez se forman destilando el fenilsulfonato potásico con KCN o con prusiato amarillo:  $C_6H_5SO_3K + KCN = SO_3K_2 + C_6H_5CN$

(benzocnitrilo) y se obtienen fácilmente de los cloruros de las cadenas laterales:  $C_6H_5CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$  (cianuro de bencilo). Los nitrilos se pueden obtener también de las aminas primarias diazoándolas y produciendo después la reacción de Sandmeyer (pág. 232); y también de los aldehidos pasando a través de las oximas, (tomo I, pág. 369).

d) Por la acción del  $CO_2$  sobre el monobromobenceno en presencia de  $Na_2$  (Kekulé), o bien reaccionando el benceno o sus homólogos con fosgeno  $COCl_2$  en presencia de  $AlCl_3$  (Friedel y Crafts):



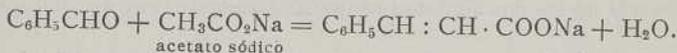
e) Se obtienen ácidos fenólicos haciendo reaccionar  $CO_2$  o bien  $CCl_4$  y alcalis sobre fenatos sódicos:  $C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COONa} \end{matrix}$



Si en vez de tetracloruro de carbono se hace reaccionar el cloroformo, se obtienen orto- y para-oxialdehidos.

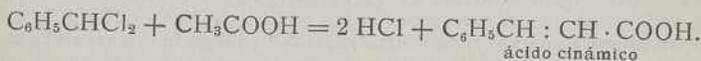
f) Las síntesis con el éter acetacético y con el éter malónico son análogas a las de la serie grasa (tomo I, págs. 461 y 503) y se operan sobre los fenoles, sobre los derivados halogenados en la cadena lateral, etc.; así se obtienen ácidos cetónicos complejos que tanto pueden dar el desdoble ácido como el cetónico.

Los ácidos aromáticos de cadena lateral no saturada se obtienen por los mismos procedimientos que se emplean para preparar los ácidos no saturados de la serie grasa, o bien por la reacción de Perkin (tomo I, pág. 438) entre ácidos grasos y los aldehidos aromáticos, en presencia de anhídrido acético para absorber  $H_2O$  a medida que se forma:



Si se usan productos sustituidos del aldehido benzoico, se puede llegar a una variada serie de ácidos aromáticos no saturados.

También el cloruro de benzal con acetato sódico da ácidos no saturados:



El éter acetacético y también el ácido málico reaccionan con los fenoles en presencia de ácido sulfúrico concentrado formando una especie de

anhídridos de ácidos fenólicos no saturados, p. ej.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \text{O} - \text{CO} \end{matrix}$  cumarina

### a) Ácidos aromáticos monobásicos

Los casos de isomería son análogos a los de los derivados halogenados de los hidrocarburos aromáticos.

**Ácido benzoico**  $C_6H_5 \cdot COOH$ . Hállase en la Naturaleza en diversas resinas (p. ej. en el benjuí) y en el bálsamo de Tolú, y de ellas se obtiene por sublimación o calentando con lechada de cal; se halla también en los frutos rojos de gayuba. En estado de *ácido hipúrico* se forma en la orina de los herbívoros, la cual por putrefacción da glicocola y ácido benzoico. Forma pajitas blancas de densidad 1,292, que funden a  $121^{\circ},4$ ; hierve a  $249^{\circ},2$ , sublima a  $100-120^{\circ}$  y destila con vapor de agua. Tiene olor irritante, y 100 partes de agua disuelven 2 partes a  $10^{\circ}$ , 4,25 partes a  $31^{\circ}$  y 22 partes a  $76^{\circ}$ . Es muy soluble en éter, alcohol, cloroformo y  $CS_2$ . Las sales alcalinas cristalizan bien ( $C_6H_5CO_2K \cdot \frac{1}{2} H_2O$ ) y son solubles en agua. Calentado con cal da  $CO_2$  y benzol.

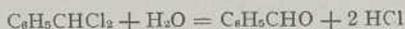
En la industria se obtiene transformando el toluol (extraído de los aceites ligeros de alquitrán) en tricloruro de bencenilo  $C_6H_5CCl_3$  por la acción del cloro (y un poco de polvo de Fe) y calentando con lechada de cal bajo presión:  $2 C_6H_5CCl_3 + 4 Ca(OH)_2 = 3 CaCl_2 + (C_6H_5COO)_2Ca \cdot 4 H_2O$  (con vestigios de benzaldehído y de ácido clorobenzoico). En vez de tratar con cal conviene oxidar directamente con ácido nítrico en caldera con agitadores, mientras se desprende HCl, y después se destila o se deja cristalizar, se centrifuga y se purifica sublimándolo en aparatos especiales. En vez de oxidar con ácido nítrico, *Jessnitzer* (D. R. P. 236489 de 1910) propone hacerlo con hipoclorito de calcio (1).

El benzonitrilo  $C_6H_5 \cdot CN$  que se encuentra en los aceites medios de la destilación del alquitrán da ácido benzoico puro por simple saponificación (D. R. P. 109122).

Según la D. R. P. 136410 se obtiene fácilmente ácido benzoico y ácido ftálico calentando naftol u otros derivados de la naftalina con álcalis fundidos o en disolución, en presencia de óxidos metálicos ( $MnO_2 \cdot CuO, Fe_2O_3$ ); de la mezcla de los dos ácidos, se separa el benzoico por destilación.

**Usos.** El ácido benzoico se utiliza en Medicina, en la fabricación de algunos azules de anilina, en la preparación del tabaco, en el estampado

(1) Prácticamente el ácido benzoico se puede preparar del siguiente modo: En una caldera de destilación se cargan 30 Kg de tricloruro de bencenilo, 100 Kg de lechada de cal (correspondiente a 17 Kg de CaO) y 10 Kg de polvo de hierro; se calienta con vapor indirecto hasta  $50^{\circ}$  y luego la temperatura asciende espontáneamente y produce la destilación del agua y del benzaldehído formado:



y el ácido clorhídrico es fijado por la cal, y así no ataca la caldera. La masa líquida restante en la caldera se filtra, y tratando el líquido con ácido clorhídrico, se pone en libertad el ácido benzoico. En 8-10 horas queda terminada toda la operación.

El *benzoato de calcio* ( $C_6H_5CO_2$ )<sub>2</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O se disuelve en 38 partes de agua a  $5^{\circ}$ , y algo también en el alcohol.

ÁCIDOS AROMÁTICOS MONOBÁSICOS

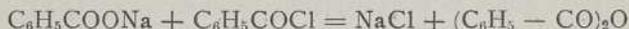
Fórmula	NOMBRE	Situación de los grupos	Punto de fusión
$C_6H_5.CO_2H$	Ácido benzoico (bencencarbónico)	—	121°
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	o-tolúico (o-metilbencencarbónico)	1-2	105
»	m-tolúico (m	1-3	111
»	p-tolúico (p	1-4	179
$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	fenilacético	—	76
$C_6H_3(CH_3)_2.CO_2H$	hemilítico (dimetilbencencarbónico)	1,2-3	144
»	o-xililico (1. $CH_3$ ; 2. $CH_3$ ; 4. $CO_2H$ )	1,2-4	166
»	m-xililico vecinal	1,3-2	98
»	» asimétrico	1,3-4	126
»	mesitilénico	1,3-5	166
»	p-xililico	1,4-2	132
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	hidrocinámico	—	49
$C_6H_5.CH \begin{matrix} /CH_3 \\ \backslash CO_2H \end{matrix}$	hidratrópico (ác. metilfenilacético)	—	<-20° (267° ebul.)
$C_6H_4(C_2H_5)(CO_2H)$	o-etilbenzoicos	1-2	68
»	p	1-4	112
$C_6H_2(CH_3)_3(CO_2H)$	prehnitilico (ác. trimetilbencencarb.°)	1,2,3-4	168
»	α-isodurilico	1,2,3-5	215
»	durilico	1,2,4-5	149
»	γ-isodurilico	1,2,4-6	127
»	mesitilencarbónico	1,3,5-2	152
$C_6H_4(C_2H_7)(CO_2H)$	cumínico (ác. p-isopropilbenzoico)	1-4	117
$C_6H_3(CH_3)_4(CO_2H)$	prehnitolcarbónico (ac. tetrametilbenzoico)	1,2,3,4-5	165
»	isoduroilcarbónico	1,2,3,5-4	161
»	duroilcarbónico	1,2,4,5-3	179
$C_6(CH_3)_5(CO_2H)$	pentametilbenzoico	1,2,3,4,5-6	210,5
$C_6H_5.CH : CH.CO_2H$	cinámico	—	133 (hierve 300°)
$C_6H_5.C \begin{matrix} /CO_2H \\ \backslash CH_2 \end{matrix}$	atrópico	—	107 (hierve 267°)
$C_6H_5.C : C.CO_2H$	fenilpropiólico	—	137
$C_6H_4 \begin{matrix} /OH \\ \backslash CH : CH.CO_2H \end{matrix}$	o-cumárico	1-2	208
»	p-cumárico	1-4	206
$C_6H_4(OH)(CO_2H)$	o-oxibenzoico (ác. salicílico)	1-2	159
»	m	1-3	200
»	p	1-4	210
$C_6H_4(O.CH_3)(CO_2H)$	anisico	1-4	184
$C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$	o-oxitolúilico	1,2-3	164
»	m	1,3-4	177
»	p	1,4-3	151
»	β-m	1,3-2	168
$C_6H_3(OH)(CH_2.CH_2.CO_2H)$	hidroparacumárico	1-4	178
$C_6H_5.CHOH.CO_2H$	mandélico	—	118
$C_6H_5.CH \begin{matrix} /CO_2H \\ \backslash CH_2OH \end{matrix}$	trópico	—	117
$C_6H_5.CO.CO_2H$	benzoilfórmico	—	65
$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$	benzoiacético	—	103
$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$	protocatéquico	1,3-4	199
$C_6H_4(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$	orchillico (ác. 1. metil-3,5. dióxi-2-bencencarbónico)	1,3,5-2	176
$C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$	gálico (ác. 3,4,5-trioxi-1. bencencarbónico)	3,4,5-1	221

de tejidos y (contra los reglamentos de higiene) para la conservación de substancias alimenticias (1) (1 %<sub>00</sub> especialmente de *benzoato sódico*  $C_6H_5.CO_2Na$ ,  $H_2O$  en la margarina, en las conservas de tomate, etc.), pues no está bien demostrada su inocuidad a pesar de tratarse de una cuestión muy debatida. En 1910 se realizaron importantes experimentos en los Estados Unidos de América para resolver este grave problema y se demostró la inocuidad del ácido benzoico y del benzoato sódico hasta la dosis de 1 gramo al día, pero en América, Alemania, Italia, etc., fué prohibido su uso.

*Italia* fabrica ácido benzoico, pero lo importa en parte, como muestran las siguientes cifras: 73 quintales en 1910 por 32000 liras; 41 quintales en 1913, 53 en 1916, 54 en 1918, 164 en 1920 por 656000 liras; unos 20 quintales en 1921.

Antes de la guerra (1914) se vendía a 4-5 ptas. el Kg; después de la guerra hasta a 40 ptas. Kg.

**Anhídrido benzoico**  $(C_6H_5CO)_2O$ . Se obtiene calentando un benzoato alcalino con cloruro de benzoilo:



o bien, según la D. R. P. 146690, calentando casi dos partes de clorosulfonato sódico  $ClSO_3Na$ , con 3 partes de benzoato sódico; cambiando las proporciones se puede obtener *cloruro de benzoilo*.

En frío no se combina con el agua y sólo por ebullición da ácido benzoico. El anhídrido costaba, antes de 1915, de 20 a 25 pesetas el Kg, según la pureza.

**Cloruro de benzoilo**  $C_6H_5CO.Cl$ . Se forma por acción de  $PCl_5$  o  $POCl_3$  sobre el ácido benzoico. Industrialmente se prepara por reacción del cloro con el aldehído benzoico y también se obtiene con el clorosulfonato sódico. Es un líquido incoloro, que hierve a  $194^\circ$  y despidе un olor muy irritante. Con agua se descompone en frío muy lentamente (a diferencia del cloruro de acetilo) formando  $HCl$  y ácido benzoico. Reacciona fácilmente con muchas substancias en solución alcalina e introduce en ellas el grupo benzoilo  $C_6H_5CO-$  (reacción *Schotten* y *Baumann*). Por ejemplo, una mezcla de  $C_6H_5COCl$  y un poco de  $KOH$  reacciona *en frío* con la anilina para formar *benzanilida*  $C_6H_5NHCO.C_6H_5$  (blanca, funde a  $158^\circ$  y hierve sin alteración). Con hidroxilamina da *ácido benzihidroxámico*  $C_6H_5CO.NH.OH$  el cual con  $FeCl_3$  da una coloración violeta.

El cloruro de benzoilo se emplea en la preparación de aldehído ben-

(1) De los distintos métodos propuestos para buscar el ácido benzoico en las substancias alimenticias citaremos el siguiente: según la señora *Jonescu* (1909) se busca el ácido benzoico en la *leche* transformándolo en *ácido salicílico* con agua oxigenada al 3 %<sub>00</sub>, diluida 10 veces y ensayando después la reacción del ácido salicílico con una solución de cloruro férrico (peso específico 1,28) diez veces diluida (igual procedimiento que para buscar el ácido salicílico en la cerveza, en el vino, etc). En la *manteca* y en la *margarina* se acidula con ácido sulfúrico y se destila con vapor, y sobre el destilado se ensaya la reacción susodicha.

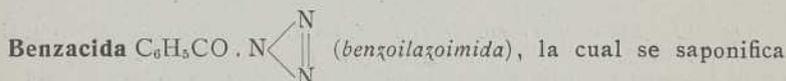
zoico y en la de varias materias colorantes; costaba antes de 1915 a unas 7 pesetas el Kg, pero el purísimo costaba 20 pesetas.

**Benzoato de etilo**  $C_6H_5CO_2C_2H_5$ . Huele a menta y se obtiene calentando ácido benzoico con alcohol etílico en presencia de ácido sulfúrico.

**Benzamida**  $C_6H_5CONH_2$ . Se obtiene por la acción del  $NH_3$  (o carbonato amónico) sobre  $C_6H_5COCl$ , o bien por la del ácido sulfúrico sobre el benzonitrilo. Forma cristales nacarados que funden a  $128^\circ$  y son solubles en agua hirviente. Da derivados metálicos más fácilmente que la acetamida.

La **dibenzamida**  $(C_6H_5CO)_2NH$  funde a  $148^\circ$ .

**Benzhidracida**  $C_6H_5CO.NH.NH_2$  Se obtiene del hidrato de hidracida y de los éteres benzoicos; con ácido nitroso forma la:

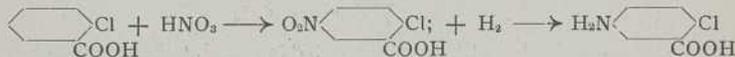


fácilmente y produce ácido nítrhídrico y ácido benzoico.

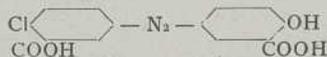
**Acido hipúrico**  $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO_2H$ . Se obtiene calentando el anhídrido benzoico con glicocola. Encuéntrase en la orina cuando se ingiere ácido benzoico o tolueno; abunda en la orina de los caballos y de otros herbívoros. Sus cristales rómbicos funden a  $187^\circ$  y son solubles en agua caliente.

**Acido clorobenzoico**  $C_6H_4(Cl)(CO_2H)$ . El halógeno toma de preferencia la posición meta (1) y así el ácido nítrico, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, da en preponderancia *ácido m-nitrobenzoico*

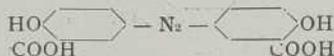
(1) Es interesante el *ácido o-clorobenzoico* (cristales que funden a  $140^\circ$  y hierven a  $287^\circ$ , casi insoluble en agua). Fórmase en mediana cantidad como subproducto en la fabricación del aldehído benzoico (v. pág. 239); una sola fábrica había acumulado en varios años hasta 30000 Kg de ese caput-mortuum, y por lo tanto no conviene prepararlo expresamente oxidando con permanganato el orto-clorotolueno en caliente. Sólo desde hace pocos años *C. Mettler* logró transformar aquel engorroso subproducto en una excelente materia colorante, la *ericro-moflavina A*, a través de los siguientes productos:



que diazoado y copulado con ácido salicílico da un colorante azoico de valor nulo

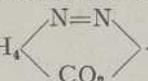


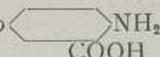
el cual, calentado a  $135^\circ$  con potasa y un poco de óxido de cobre da la *ericro-moflavina*:



o *ácido azosalicílico*.

$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$  (1) del cual se derivan por reducción los *ácidos azobenzóicos* y los *ácidos amidobenzóicos*  $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$ ; éstos, con su doble función de ácidos y de bases, se pueden asimilar a la glicocola y con ácido

nitroso dan los *ácidos diazobenzóicos*  $C_6H_4$  

**Ácido antranílico** u *o-amidobenzóico* . Es importante por-

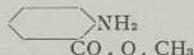
que se usa en la fabricación del índigo sintético y de muchos colorantes azoicos, de medicamentos y de perfumes, especialmente del *ácido tiosalicílico* y del *éter metílico del ácido antranílico* (2). Forma cristales o escamillas que funden a 145° y subliman fácilmente; es insoluble en agua, algo soluble en alcohol con marcada fluorescencia azul; su sabor es muy dulce; cuando destila se descompone en  $CO_2$  y anilina.

(1) El *ácido m-nitrobencóico*, que se forma en proporción de 80 % (junto con apr. 18 % de *orto* y 1,3 % de *para*), se obtiene más puro y casi sin isómeros, nitrando directamente el benzaldehído y oxidando luego el metanitrobencaldehído en frío con una solución de hipoclorito sódico en presencia de sosa cáustica y calentando sólo al final; se filtra y por enfriamiento cristaliza la sal sódica, de la cual con un ácido mineral se pone en libertad el ácido m-nitrobencóico que es insoluble en agua fría y cristaliza bien del alcohol diluido. Funde a 141° y tiene una densidad de 1,494.

Reduciendo con hierro y ácido acético da el *ácido m-aminobencóico* (cristales que funden a 174°, de densidad 1,51, insolubles en agua fría, algo solubles en la caliente y en alcohol) que se usa en la preparación de colorantes azoicos.

El *ácido trinitrobencóico sim.*  $C_6H_3(NO_2)_3$ .  $COOH$  (1 : 2 : 4 : 6), cristales que funden a 210° con desprendimiento de  $CO_2$  y formación de trinitrotolueno (pág. 81), se obtiene calentando con reflujo a 150-200°, 100 partes de trinitrotolueno (pág. 86) con una mezcla de 1000 p. de ácido sulfúrico conc. y 500 p. de ácido nítrico conc. hasta que una pequeña porción se disuelva bien en sosa (D. R. P. 77559); mejor resulta oxidando 50 partes de trinitrotolueno con 150 partes de ácido nítrico conc. de 48° Bé, calentando a 90-95° y agregando por pequeñas porciones a la masa agitada 100 p. de clorato potásico; la temperatura se eleva espontáneamente a 110-120° y se obtiene así ácido trinitrobencóico muy puro (G. Lüttgen D. R. P. 226 225). La oxidación resulta perfectamente también con ácido crómico en solución sulfúrica (Griesheim D. R. P. 127325). El ácido trinitrobencóico hervido con agua se transforma completamente en *trinitrotolueno*.

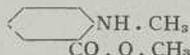
(2) El *éter metílico del ácido antranílico*



forma cristales que funden a 24°,5; hierve a 135° 5; se volatiliza con vapor de agua; es soluble en éter, alcohol, ácidos minerales, y algo en el agua; la solución alcohólica o etérea presenta una hermosísima fluorescencia azul.

En la Naturaleza se halla en el aceite esencial de neroli y de jazmín, y tiene marcado olor de azahar.

El *éter metílico del ácido metilantranílico*

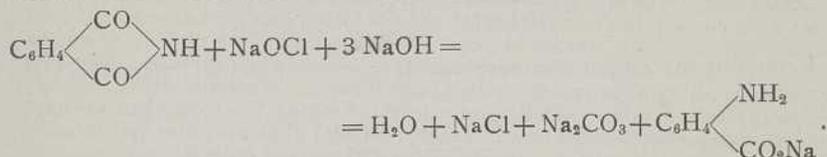


se halla en el aceite esencial de mandarinas, tiene olor más débil que el anterior, funde a 19° y hierve en el vacío a 130°.

Es interesante su formación por transposición molecular del ortonitrofenol:



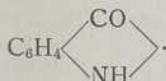
aunque ninguna de las tentativas encaminadas a hacer cuantitativa esta reacción ha dado resultados prácticamente útiles (D. R. P. 114 839). El proceso de fabricación más conveniente es el que parte (D. R. P. 55 988) de la ftalimida, que se obtiene económicamente de la naftalina; trátase con hipoclorito sódico y sosa cáustica en las siguientes exactas proporciones:



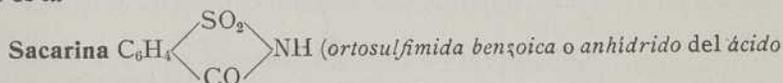
Prácticamente se mezclan 10 partes de ftalimida en polvo con una solución fría de 20 partes de sosa cáustica disuelta en 70 partes de agua; al cabo de una hora de reposo se agita y se agregan 100 partes de una solución de hipoclorito sódico al 5% de Na O Cl; la temperatura se eleva espontáneamente a 60°, después se calienta a 80° para terminar la reacción; se deja enfriar y se neutraliza con ácido sulfúrico y clorhídrico, y después, por adición de ácido acético, se separa la mayor parte del ácido antranílico, y el que queda en las aguas madres se precipita con sulfato de cobre.

Antes de la guerra europea (1914-18) el ácido antranílico puro se pagaba a 70-80 ptas. el Kg; el comercial a 20-25 ptas.

El ácido antranílico forma un anhídrido interno, el *antranilo*



De los diversos ácidos sulfonbenzoicos tiene importancia sólo el ácido ortosulfonbenzoico  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \text{H} (\text{OH})$  porque con amoníaco da una imida que es la



Es una substancia blanca, cristalina, cuyos cristales al romperse dan notable fosforescencia. Funde a 224° descomponiéndose en parte; calentada al vacío se sublima inalterada. Es poco soluble en agua fría (1 : 250), menos todavía en benzol frío (1 : 1904), algo soluble en alcohol etílico frío (1 : 40). La solubilidad en los diversos disolventes aumenta mucho en caliente. Tiene un calor de combustión de 4751,3 calorías.

La sacarina se comporta como un ácido enérgico capaz de descomponer carbonatos y acetatos para formar sales, todas muy dulces, y de las

cuales sólo la sal sódica, *crystalosa* o *sacarina soluble*,  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{NNa}$ ,

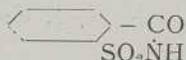
que contiene dos moléculas de agua de cristalización, tiene empleo como dulcificante, por su mayor solubilidad en agua con respecto a la sacarina.

La sacarina es unas 550 veces más dulce que el azúcar, y a diferencia de éste, no tiene valor alimenticio alguno, porque se emplea en mínima cantidad y porque pasa a través del organismo humano en breve tiempo, eliminándose inalterada junto con las heces y la orina. En cambio es importante e interesante como substancia dulcificante.

Fué descubierta casualmente por *C. Fahlberg* y por *Ira Remsen* en 1879, cuando tratando de oxidar la *ortotoluolsulfamida* para obtener el *ácido ortosulfaminbenzoico*:



obtuvieron en cambio con sorpresa la correspondiente imida (anhídrido interno):

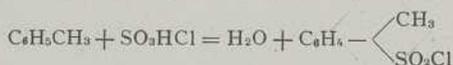


de la que inmediatamente reconocieron el poder extraordinariamente dulcificante. *Fahlberg* patentó el método en 1886, después de haber estudiado el sistema de fabricación, pero no halló en América el apoyo financiero para industrializar el descubrimiento, y debió pasar a Leipzig-Plagwitz donde pudo iniciar la fabricación en pequeña escala industrial, y más tarde en Salbke-Westerhüsen en vasta escala industrial.

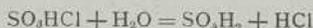
El método de fabricación fué progresivamente perfeccionado por *A. Hempel* y especialmente por *Heyden*, y así surgieron diversas fabricas que causaron la baja del precio hasta 15 ptas. el Kg, antes de 1914 (1).

(1) **Fabricación de la sacarina.** De los diversos procesos para la fabricación de la sacarina (*Fahlberg* D. R. P. 35 211; 35 717 de 1886 y D. R. P. 64 624; 101 582; 103 299; 103 943; 220 171; *Monnet* de las *Usines du Rhône*, D. P. R. 98 030 de 1898 pero ya conocido y usado por *Heyden* en 1891; v. también D. R. P. 76 881; 77 435; 95 338; 133 919; 137 935; 154 655), describiremos el usado hoy en la industria.

Las materias primas son tolueno purísimo y ácido clorosulfónico (clorhidrina: v. *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 464) las cuales en frío dan una mezcla formada por aprox. 35 % de *orto*- y 65 % de *para*-sulfocloruro de tolueno



Como el agua que se forma reacciona a su vez sobre la clorhidrina:



con desprendimiento de HCl recuperable, por cada molécula de tolueno toman parte en la reacción dos moléculas de clorhidrina.

El *ortosulfocloruro de tolueno* es un líquido que destila inalterado en el vacío a 126°, tiene por densidad 1,3443 a 17° y es soluble en alcohol.

De los dos isómeros el interesante es el *orto*, y de éste se forma tanto más cuanto más baja es la temperatura de la masa en reacción (por evitar que el ácido sulfúrico sulfone el tolueno) y cuanto mayor es el exceso de clorhidrina: por 100 de tolueno, en vez de 252 de clorhidrina (cantidad teórica) se usa 350 y hasta 400.

La operación se ejecuta prácticamente en un aparato semejante a los nitradores comunes (pág. 79) y el enfriamiento se obtiene haciendo circular la salmuera de una máquina frigorífica. En el aparato con agitador se introducen por ejemplo 400 Kg de clorhidrina, se enfria a 0°, y se dejan caer lentamente 100 Kg de

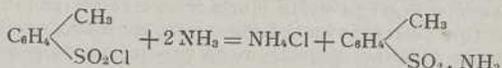
Th. Paul (1920) demostró que hay ciertas substancias que elevan todavía el poder edulcorante de la sacarina, y así p. ej. disolviendo 280 mg de

tolueno de modo que la temperatura no pase de 5°, se agita por 12 horas y luego la masa se vierte en un cajón plumbado que contenga hielo (o mejor, se deja caer lentamente en ácido sulfúrico al 60% frío y agitado y así se desprende más completamente el ácido clorhídrico que se recupera en los Cellarius comunes (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 247); la agitación es continua y la temperatura no debe exceder de 30°; al fin se deja caer en la cuba casi otro volumen igual de agua, pero de modo que la temperatura de la masa no pase de 40°. Así se separan los dos isómeros sulfocloruros de tolueno (el para cristalizado), se omite al fin la agitación, se deja en reposo por media hora, se decanta con cualquier aparato automático el ácido de la mezcla aceitosa de sulfocloruro; la masa aceitosa se recoge en un cristizador de fundición provisto de agitador lento, y se lleva la temperatura a unos -5°, haciendo circular por la doble camisa, primero agua fría y por último salmuera de la fábrica de hielo. De tal modo el para cristaliza casi por completo. La masa pastosa fría se centrifuga y así se obtiene ortosulfocloruro en estado de aceite y el para como masa cristalina, que se lava en la centrifuga en movimiento, con agua tibia a 30°. La precedente operación de cristalización y centrifugación se practica en una cámara frigorífica.

El parasulfocloruro de tolueno forma cristales incoloros que funden a 69°. Este *caput mortuum* se usó en parte para preparar p-cresol fundiéndolo con sosa cáustica y también para regenerar el tolueno con vapor recalentado; pero es más conveniente utilizarlo para fabricar anhídrido acético por el proceso Heyden (D. R. P. 123 052 de 1900).

En el local en que se separa el orto del para el trabajo es penoso, porque además del frío y del olor desagradable, casi repugnante, de esos productos brutos, los vapores del ambiente irritan fuertemente los ojos, y entre los operarios deben establecerse turnos de pocas horas.

La parte aceitosa (orto) que contiene menos de 20% de para se envía al compartimiento de la amidación. Para esta operación se emplea un aparato cilíndrico de hierro, provisto de agitador y de serpentines para el enfriamiento o calentamiento; agrégase el amoníaco acuoso al 20% en peso igual al del sulfocloruro que amidar, se diluye con un volumen igual de agua, y se introduce gradualmente el ortosulfocloruro, de modo que la temperatura no pase de 35°, agitando siempre enérgicamente, hasta por 3-4 horas sucesivas, de modo que al fin la masa quede todavía alcalina por el ligero exceso de amoníaco:



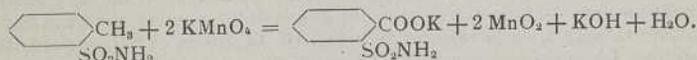
(ortotoluensulfamida mezclada con 10-20% de paratoluensulfamida). Para eliminar el cloruro amónico y recuperar la correspondiente cantidad de amoníaco, se agrega a la masa una cantidad de cal viva (previamente hidratada y eflorecida) correspondiente aprox. a la mitad del peso del ortocloruro usado y de todos modos en cantidad suficiente para descomponer el cloruro amónico; se diluye todavía con un peso de agua igual o mayor que el del sulfocloruro y por medio del vapor indirecto que circula en los serpentines se calienta toda la masa a la ebullición, y el amoníaco que se desprende puede ser absorbido previo enfriamiento en serpentines, en recipientes de agua en serie dispuestos superiormente al aparato de amidación para poder en sucesivas operaciones descargar el amoníaco recuperado. Después de esto, se enfría la masa líquida restante, se filtra y una vez vuelta a calentar a 85° se precipita la ortosulfamida con ácido clorhídrico, agregado en cantidad limitada, establecida con pequeños ensayos preliminares, de modo que por último quede en disolución solamente la parasulfamida, que teniendo un carácter marcadamente más ácido que el isómero orto, queda disuelta también con una mínima alcalinidad de la masa; agitando siempre, se enfría a 40° y se recoge en un filtro al vacío la ortosulfamida, que se lava repetidamente con agua caliente; el líquido filtrado, junto con todas las aguas de loción, se recoge en tinajas de madera, y se acidifica marcadamente para precipi-

sacarina en 1 litro de agua y agregando 120 mg de dulcina, resulta una solución que corresponde a la de 535 mg de sacarina.

La *dulcina* es por su parte 200 veces más dulce que el azúcar y se

tar toda la parasulfamida y la escasa orto que quedó en disolución. Recogiendo también este precipitado sobre otro filtro, lavándolo luego con un poco de amoníaco muy diluido, se disuelve sólo la ortosulfamida y la para constituye un *caput mortuum* (v. más atrás las tentativas de utilización). La ortosulfamida primeramente recogida sobre filtro, y bien lavada y centrifugada, si una vez desecada funde a 148-152° (el producto químicamente puro funde a 154°) es bastante pura para pasar a la última fase de la elaboración, es decir, a la *oxidación*.

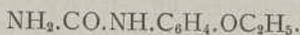
Esta última operación se hace en solución alcalina con permanganato potásico o sódico:



La oxidación se verifica a una temperatura inferior a 40° y lentamente con solución diluida de permanganato para producir lo menos posible de ácido sulfaminobenzoico, poco dulce y remotamente amargoso. Prácticamente se ponen por ejemplo 500 litros de agua en un aparato semejante a los nitradores comunes (pág. 79), se disuelven 175 Kg de sosa cáustica al 30%, agitando y haciendo circular por la camisa y por los tubos refrigerantes la salmuera de una fábrica de hielo, hasta alcanzar la temperatura de 8 10°, y entonces se van agregando aprox. 300 Kg de sulfamida (calculada seca) agitando por media hora hasta disolución completa; luego se inicia sin demora la adición lenta del permanganato (unos 450 Kg, ya en polvo tamizado, en pequeñas porciones, ya mejor en disolución) durante 5-6 horas, enfriando y agitando siempre de modo que la temperatura no exceda de 30 32°; terminada la adición de permanganato se agita todavía por una hora y luego se pasa el conjunto a otro aparato de dobles paredes y provisto de agitador donde se calienta hasta 70° por media hora para hacer precipitar el bióxido de manganeso; si el líquido queda verde o ligeramente rosado se decolora con un poco de bisulfito sódico, y luego se filtra en caliente por un filtro prensa o mejor por un filtro al vacío y se lava varias veces el bióxido restante con pequeñas porciones de agua tibia hasta que el líquido que filtra da enturbiamiento por simple acidificación (precipitación de sacarina). Al líquido filtrado se une la primera y la segunda agua de loción y luego en una tina de madera provista de agitador se agrega ácido clorhídrico o sulfúrico (a base de ensayos preliminares exactos realizados en el laboratorio) de modo que el líquido quede todavía ligeramente alcalino; de este modo precipita toda la sulfamida que no ha reaccionado (hasta 20%), se recoge sobre un filtro y se usa en una operación subsiguiente. Al líquido filtrado se agrega ahora ácido clorhídrico (precisado con ensayos de laboratorio) de modo que precipite toda la sacarina sin precipitar el ácido sulfaminobenzoico que siempre se forma; durante la precipitación en tina de madera la masa se agita continuamente, luego se filtra en frío con filtro al vacío o con centrifuga y se lava repetidamente con agua pura hasta que el líquido de loción deje de dar reacción ácida con el rojo Congo, y todo el cloruro sódico que era retenido por la sacarina quede disuelto y expulsado; las últimas aguas de loción sirven para las primeras lociones de otra operación subsiguiente. La sacarina blanquísima se deseca sobre bastidores en desecador de aire caliente a 60-70°. El rendimiento es bueno si sumando el peso de la sacarina con el peso de la sulfamida recuperada se obtiene aprox. el peso de la sulfamida sometida a la oxidación. Puede oxidarse también con bicromato y ácido sulfúrico al 35% (v. pat. ingl. 153 520 de 1920).

Si la sacarina es pura, funde a 224° pero el valor comercial se establece también a base de la cantidad de nitrógeno que contiene; este último se determina calentando al baño maría con reflujó por 3 horas 5 gr de sacarina con 250 cm<sup>3</sup> de agua y 15 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado, alcalinizando al fin la masa con sosa cáustica y destilando el amoníaco formado, para fijarlo en una solución normal de ácido sulfúrico.

obtiene calentando la urea con p-fenetidina; forma cristales blancos que funden a 173°, poco solubles en agua fría; su fórmula es



Durante muchos años se ha venido discutiendo si la sacarina era nociva a la salud, y aunque esta substancia a fuertes dosis constituya un antifermto, y por lo tanto a la larga podría resultar perjudicial para el organismo humano si fuese posible ingerirla en grandes cantidades, prácticamente debe tenerse por inocua, ya que se elimina del organismo inalterada, y en el uso doméstico bastan dosis pequeñísimas para obtener los efectos edulcorantes deseados.

No obstante, en todas las naciones fué prohibido su empleo (exceptuando el uso farmacéutico para diabéticos), incluso en Alemania (en 1902), para no lesionar los intereses de... los fabricantes de azúcar y los intereses fiscales de los gobiernos que tenían cargada de impuestos la fabricación del azúcar. Pretendióse justificar semejante prohibición en motivos higiénicos, porque algunos hombres de ciencia poco escrupulosos se prestaron a declarar la nocividad de la sacarina.

Durante la guerra europea (1914-1918) en todas las naciones por la escasez del azúcar fué ordenado por los gobiernos el empleo de la sacarina y del azúcar sacarinado, porque entonces la sacarina había dejado de ser nociva; y en efecto, a pesar del prolongadísimo consumo, no se manifestó inconveniente alguno. Esperemos que ahora, terminada la guerra, surjan otros hombres de ciencia complacientes dispuestos a demostrar la toxicidad de la sacarina para beneficiar a los fabricantes de azúcar y al fisco.

ESTADÍSTICA. En los *Estados Unidos* de América en 1918 se produjeron 200 t de sacarina, y en 1919, 270 t.

En *Italia* antes de la guerra europea se importaba sacarina del extranjero (unos 225 Kg, sin contar la enorme cantidad de contrabando) para uso farmacéutico; durante la guerra europea fué importada para mezclarla con el azúcar, porque éste escaseaba; la importación, especialmente procedente de Suiza, fué: 315 Kg en 1916, 15 143 Kg en 1917, 28 000 Kg en 1918 por 6 000 000 liras, 16 000 Kg en 1919 y nula en 1920. En 1919 comenzó la producción en Italia por parte de la SIPE en el establecimiento de Linate (Milán) con una potencialidad de 15 000 Kg mensuales, bajo la inspección de la Hacienda y elaborando la sulfamida preparada en el establecimiento de Cengio (Savona). A fines de 1921 cesó la fabricación de la sacarina en Italia.

*Alemania* en 1895 con 3 fábricas produjo 32 937 Kg de sacarina, en 1898 con 6 fábricas produjo 86 808 Kg, y en 1901 con 6 fábricas produjo 189 734 Kg correspondientes, en poder dulcificante, a más de un millón de quintales de azúcar; Alemania en 1901 exportó 53 000 Kg de sacarina, y luego las fábricas alemanas emigraron a Suiza, Holanda, etc.

*Suiza*, antes de 1914-18, producía en 6 fábricas, 80 000 Kg anuales de sacarina, que era expedida de contrabando a las diversas naciones. En 1898 el tribunal de Domodossola condenó a unos culpables de contrabando de 623 Kg de sacarina a una multa de 623 000 liras. En Hungría en 1908 se descubrió que un farmacéutico había vendido de contrabando

por 500 000 ptas. de sacarina. En 1912 fueron arrestados 296 contrabandistas por tentativa de exportar de Suiza unos 10 000 Kg de sacarina.

*España* había importado en 1913, 151 Kg de sacarina por 8 177 ptas.; en 1916 la importación fué de 7 Kg; en 1917 de 5 Kg, en 1918 nula, en 1919 de 17 Kg, en 1920 de 2 Kg por 108 ptas. y en 1921 de 16 Kg por 866 ptas.

En *Rusia*, cuando era libre el consumo se importaron 56 332 Kg en 1899, y a consecuencia de la prohibición la importación se redujo a 831 Kg en 1906; pero el consumo aumentó, por el contrabando.—En 1909 se celebró en Bruselas una reunión internacional que señaló la conveniencia de que todas las naciones prohibieran el uso de la sacarina en los alimentos o bebidas, e inspeccionaran severamente el comercio y el contrabando de la misma.

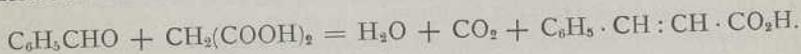
**Ácidos toluicos**  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ . Sus tres isómeros se obtienen oxidando los correspondientes xilenos con ácido nítrico diluido. El ácido paratoluico se forma también por oxidación de la trementina.

El ácido *fenilacético*  $C_6H_5CH_2COOH$  ( $\alpha$  tuluico) es un isómero de los ácidos toluicos, pero por oxidación da ácido benzoico, mientras que los otros dan ácidos ftálicos.

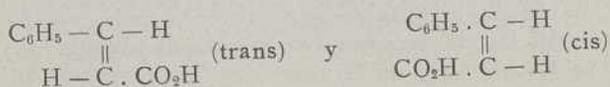
**Ácidos xililicos**  $C_6H_3$   $\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ . Conócense diversos isómeros.

**Acido cumínico**  $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$  (ácido p-isopropilbenzoico). Fórmase en los organismos animales por oxidación del cimeno, pero abunda en la esencia de comino, de la cual se obtiene por oxidación con permanganato potásico. Destilándolo con cal da cumeno. Funde a  $117^\circ$ .

**Acido cinámico**  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Hállase en el estoraque y en algunos bálsamos (Tolú, Perú, etc.) y se obtiene en forma de sal sódica destilándolos con NaOH. Se obtiene según la síntesis de Perkin (tomo I, página 438), calentando el aldehído benzoico con acetato sódico en presencia de un deshidratante (anhídrico acético), o bien del cloruro de benzal con acetato sódico en autoclave a  $200^\circ$  y también por la síntesis malónica con aldehído benzoico en presencia de amoníaco:



El ácido cinámico funde a  $133^\circ$  y hierve a unos  $300^\circ$ . Da fácilmente productos de adición en la cadena lateral a causa del doble enlace y por la misma razón reduce al permanganato potásico en presencia de carbonato sódico (reacción de Baeyer, tomo I, pág. 163). Teóricamente, por el doble enlace, deberían existir dos estereoisómeros:

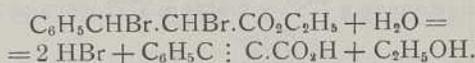


Pero en realidad se conocen cuatro, es decir, además del común, trans, otros tres: el *ácido alocinámico* (funde a 68°) y dos *ácidos isocinámicos* (funden a 58° y a 62°) bastante estudiados por *Liebermann, Michael* y por *Erlenmeyer jun.*

*Bülmann* (1909) demostró que el ácido alocinámico y los dos isómeros isocinámicos son simplemente modificaciones trimorfas del mismo individuo químico *cis*, pero en estado de fusión o de disolución son idénticos por la conductibilidad eléctrica, por la absorción de los rayos ultravioletas, por el índice de refracción. En otro tiempo no se lograba preparar las tres formas cristalinas, porque en el ambiente y adheridos a los operadores había siempre mínimos gérmenes de cristales de la forma más común, que inoculaban todas las soluciones: sólo usando la esterilización por el calor de los recipientes de vidrio empleados, y protegiéndolos con tapones de algodón en rama, fué posible obtener corrientemente las diversas formas cristalinas separadas.

El ácido cinámico costaba antes de 1913 a 20 pesetas el Kg; se usa en Medicina y para la síntesis de algunos perfumes.

**Ácido fenilpropiólico**  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot CO_2H$ . Se obtiene calentando con potasa alcohólica el bibromoderivado del éter cinámico:

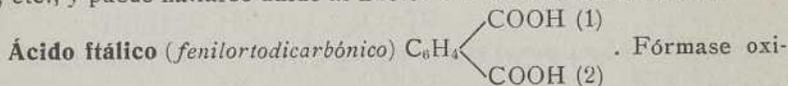


Forma agujas brillantes que funden a 137° y se subliman fácilmente. Su sal sódica se usa en soluciones al 1-3 % para inhalaciones contra la tuberculosis y costaba a 100 pesetas el Kg antes de 1914.

El ácido *o-nitrofenilpropiólico* que se obtiene del mismo modo partiendo del éter del ácido *o-nitrocínámico*, se emplea en la síntesis del índigo.

### b) Ácidos aromáticos bibásicos y polibásicos

La basicidad está dada por el número de grupos carboxílicos, y los casos de isomería son análogos a los de los derivados bihalogenados. El grupo carboxílico puede engendrar derivados etéreos, amidas, cloruros, etc., y puede hallarse unido al núcleo o a las cadenas laterales.



dando los compuestos de dos cadenas laterales, evitando el empleo del ácido crómico que destruiría parcialmente el núcleo bencénico.

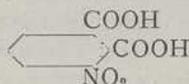
Industrialmente, se había obtenido clorurando primero la naftalina, y oxidándola después (*Laurent*); de algunos años a esta parte se obtiene más ventajosamente oxidando la naftalina con ácido sulfúrico fumante en presencia de sales de mercurio y mejor de sales de las tierras raras (torio, etc.), que actúan como catalizadores.

Este procedimiento catalítico de *Sapper* permite recuperar todo el mercurio, y el mismo anhídrido sulfuroso que durante la operación se desprende se reutiliza por entero, transformándolo de nuevo en anhídrido

sulfúrico, de manera que se puede decir que la oxidación de la naftalina se verifica a expensas del oxígeno del aire. Este procedimiento económico ha hecho posible la preparación industrial del indigo artificial.

También puede dar buenos resultados el procedimiento de la fusión de los naftoles con álcalis, en presencia de óxidos metálicos, y simultáneamente se produce ácido benzoico. Según la D. R. P. 152063, por electrólisis de la naftalina en presencia de una solución ácida de un compuesto de cerio se obtiene naftoquinona y ácido ftálico.

Cuando el ácido ftálico está sustituido en posición orto, p. ej.:



un solo grupo carboxílico es eterificable, y se forman sólo esteres ácidos, pero si el sustituyente se halla en otra posición, los dos carboxilos son eterificables con formación de esteres neutros.

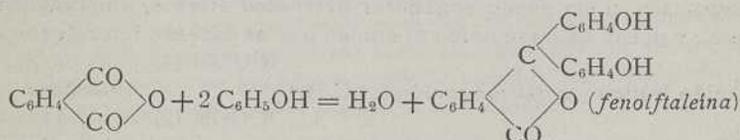
Es una substancia blanca, cristalina, soluble en agua caliente, alcohol y éter. Funde a 213° y después se transforma en **anhídrido ftálico**

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  que funde a 128°, y hierve a 277°, pero se sublima mucho antes; despide un olor característico, y hervido con agua regenera el ácido ftálico.

El ácido ftálico con  $\text{PCl}_5$  da directamente *cloruro de ftalilo*

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$ , que por reducción forma la *ftalida*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$

mientras con benceno (+  $\text{AlCl}_3$ ) da la *ftalofenona*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$ . El anhídrido ftálico calentado con fenoles y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  forma las *ftaleínas*, por ej.:



polvo amarillo que como fenol se disuelve en los álcalis dando una coloración rojo-violeta (*Indicadores, Quim. inorg.* tomo I, pág. 140). Calentando anhídrido ftálico con resorcina a 210°, en presencia de  $\text{ZnCl}_2$ , se obtiene

la *fluoresceína* (resorcinaftaleína)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \quad \text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  cuya solución alcalina, aun muy diluída, presenta una intensa fluorescencia amarillo-ver-

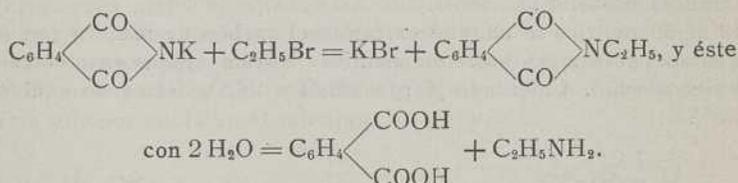
dosa, mientras la misma solución vista por transparencia es rojiza (v. más adelante, materias colorantes del trifenilmetano) (1).

La *tetrabromofluoresceína*, llamada *eosina*, da sales alcalinas cuyas soluciones presentan una marcada fluorescencia amarillo-verde-rojiza, y sirve para teñir en rojo la seda, a la cual comunica bellísimos efectos de fluorescencia; pero el tinte no es muy sólido, especialmente a la luz.

El anhídrido ftálico, con amoníaco seco, en caliente, da *ftal-*

*imida*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} NH$  y es importante porque el hidrógeno imídico puede

ser substituído por metales, y el metal, con halogenuros alquílicos, puede cambiarse por alquilos; el producto así resultante, calentado con ácidos o álcalis, da origen a ácido ftálico y a una *amina primaria*, exenta de aminas secundarias y terciarias (importante síntesis general de las aminas primarias, descubierta por *Gabriel*):



El ácido ftálico tiene importancia en la síntesis del índigo y de los colores del grupo de la pironina, pero se encuentra generalmente en el comercio en estado de anhídrido (aun llevando el nombre de ácido) al precio, antes de 1914, de 150 pesetas el quintal (riqueza 65 %); el químicamente puro costaba a 5 pesetas el Kg.

**Ácido isoftálico**  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH (1) \\ \diagdown COOH (3) \end{matrix}$ . Se forma oxidando la colofonia

con ácido nítrico y en general oxidando los metaderivados del benceno. No da anhídridos y es poco soluble en agua, de la cual cristaliza en caliente. La sal barítica es soluble en agua.

**Ácido tereftálico** (1 : 4)  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ . Se forma oxidando la esencia

de trementina o la de comino. Obtiénese también oxidando el ácido p-toluico con permanganato. Es un polvo casi insoluble en agua y alcohol; se sublima sin alteración y da una sal de bario poco soluble. No da anhídrido.

(1) Úsase a menudo para reconocer si determinadas venas de agua del subsuelo se hallan en comunicación entre sí, y para descubrir infiltraciones en los pozos. En 1877 *Durand*, de Basilea, vertió en el Danubio, entre Möhringen e Immendingen, una solución alcalina de 1014 g de fluoresceína, y a las 60 horas el agua del riachuelo Ach (que desemboca en el lago de Constanza) apareció fluorescente por 36 horas, quedando así demostrada la comunicación subterránea entre el Danubio y el Rhin (lago de Constanza).

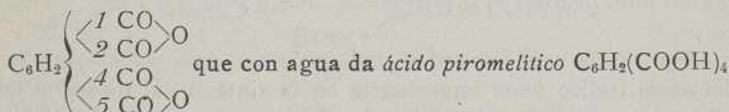
**Ácidos polibásicos.** Están estudiados los ácidos tri-, tetra-, penta- y exacarbónicos, pero no tienen gran importancia práctica.

Los ácidos *bencentricarbónicos* son: **ácido trimesínico** o **trimésico** (1:3:5) que se deriva del mesitileno; **ácido trimelítico** (1:2:4) que se obtiene de la colofonia; **ácido hemimelítico** (1:2:3).

Los ácidos *bencentetrecarbónicos* son: **ácido piromelítico** (1:2:4:5) (funde a 264°), **ácido prehnítico** (1:2:3:4) (funde a 237°, convirtiéndose en anhídrido), **ácido melofánico** (1:3:4:5) (funde a 280°, transformándose en anhídrido).

**Ácido melítico**  $C_6(COOH)_6$  (*ácido bencenexacarbónico*). Se obtiene de la *melita*, especie de mineral que se encuentra en los yacimientos de lignito, y no es más que la sal de aluminio del ácido melítico  $C_6 \cdot (COO)_6 Al_2 + 18 H_2O$ , en octaedros amarillos.

El ácido melítico se obtiene oxidando el carbón de madera con permanganato potásico en solución alcalina. Forma agujas insolubles en agua y en alcohol. Calentado pierde  $2 H_2O$  y  $2 CO_2$ , formando *anhídrido piromelítico*:



El ácido melítico no puede dar derivados clorurados, sulfonados o nitrados, porque todos los átomos de hidrógeno bencénico están substituídos por carboxilos; pero por reducción con amalgama de sodio da fácilmente *ácido hidromelítico*  $C_6H_6(COOH)_6$ , que destilado con cal da origen al benceno.

### c) Oxiácidos o ácidos fenólicos

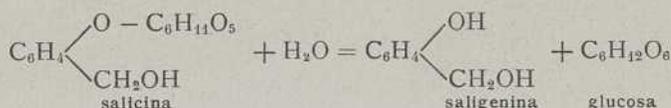
Fórmanse por las acciones químicas mencionadas en la página 249 y oxidando los homólogos del fenol o fundiéndolos con álcalis. La basicidad está dada por los grupos carboxílicos y fenólicos, porque unos y otros pueden salificarse, pero respecto al carbonato sódico la basicidad es debida solamente a los grupos carboxílicos; una vez eterificados así el grupo carboxílico como el fenólico, solamente el ester del carboxilo es susceptible de saponificación.

**Ácido salicílico** (*ácido o-oxibenzoico*)  $C_6H_4 \begin{cases} OH & (1) \\ COOH & (2) \end{cases}$ . Es el más im-

portante de los oxiácidos y fué descubierto por *R. Piria* en 1839 y preparado en 1885 tratando con álcali el aldehído salicílico.

La constitución fué establecida por *Kolbe* en 1853 por el hecho de descomponerse fácilmente en  $CO_2$  y fenol, y en 1860 logró la síntesis con  $CO_2$  y fenol en presencia de sodio metálico.

Se deriva de la *salicina* (glucósido del sauce), la cual por hidrólisis da glucosa y *saligenina*:

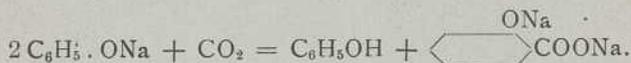


y la saligenina por oxidación da ácido salicílico.

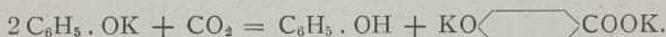
Hállase como éter en la esencia de *Gaultheria procumbens*.

Industrialmente se fabricaba calentando el fenato sódico con CO<sub>2</sub> a 140° en autoclave, según el procedimiento de *Kolbe* (D. R. P. 426 de 1877); del salicilato sódico resultante se ponía en libertad el ácido salicílico con un ácido mineral. Por el procedimiento *Marasse* (D. R. P. 73279, 76441, 78708) se calentaba a 140-160° una mezcla de fenol y carbonato potásico en exceso en presencia de CO<sub>2</sub> pero los rendimientos eran bajísimos. Sólo más tarde, cuando estuvieron mejor estudiadas las condiciones de reacción, se obtuvieron mejores rendimientos y un producto más puro.

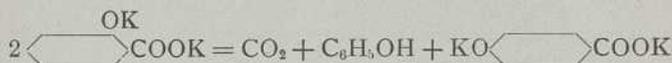
Es interesante, en efecto, la diversa manera de comportarse el fenato sódico y el fenato potásico con respecto al CO<sub>2</sub> en caliente. El primero se transforma sólo por mitad en el salicilato bisódico:



También el fenato potásico se transforma sólo por mitad, pero el producto de reacción es el compuesto *para*:

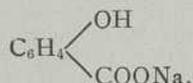


En el primer caso la reacción se inicia a 100°, el rendimiento aumenta hasta 180°, pero luego no crece ni aun calentando a 300°; en el caso de la sal potásica, entre 100° y 150° se forma ortosalicilato bipotásico, pero a temperatura más elevada comienza a formarse el isómero *para* y a 220° se forma exclusivamente este último. El salicilato ortomonopotásico a 220° se transforma en parabipotásico:



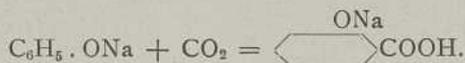
mientras el salicilato monosódico en ninguna condición forma el isómero *para*. La parasal monosódica obtenida por otras vías se transforma a 290° en fenol, CO<sub>2</sub> y por mitad en salicilato bisódico.

Según *Schmitt*, se puede transformar todo el fenol en ácido salicílico si se hace reaccionar CO<sub>2</sub> a la temperatura ordinaria sobre el fenato sódico: entonces se forma primeramente *fenolcarbonato sódico*: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ONa + CO<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · CO<sub>2</sub>Na, el cual, por simple caldeo fuera del contacto del aire, se transforma cuantitativamente en el salicilato sódico común



S. *Tijmstra Bx* (1905-1912) demostró en cambio que el producto final

que se forma en todos estos procesos es el isómero monosódico, es decir, el ácido orto-sodiofenolcarbónico por acción simple y directa de  $\text{CO}_2$ :



Teniendo en cuenta todos estos comportamientos, se ha llegado hoy a métodos de fabricación más económicos y más racionales (1).

El ácido salicílico está formado por cristales blancos que funden a  $156^\circ\text{S}$ , se subliman a  $200^\circ$  y destilan con vapor recalentado a  $170^\circ$ ; es poco soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  fría (a  $15^\circ$  en la proporción 1:444) algo en la caliente (1:13) y fácilmente soluble en alcohol y en éter; poco en benzol y en cloro-

(1) **Fabricación del ácido salicílico.** Durante muchos años se ha trabajado por el método de Kolbe (1877), pero los rendimientos eran bajos y la mitad del producto quedaba otra vez en forma de fenol, obteniéndose además, un ácido salicílico bruto muy obscuro y muy impuro. Mejores resultados se han obtenido

en cambio con los perfeccionamientos de *R. Schmitt* (D. R. P. 29939) y *R. Seifert* (D. R. P. 38742, y para los homólogos del ácido salicílico D. R. P. 31240 y 33635). Para no hallar graves dificultades en la purificación del producto final, conviene partir de materias primas purísimas: fenol que funda a  $39^\circ,5$  y se halle seco, sosa cáustica pura al 98 %, finamente molida, y anhídrido carbónico puro, comprimido o líquido (*Quím. inorg.*, tomo I, página 676) usando estas substancias en proporción casi teórica.

Las diversas fases de la reacción se practican en una especie de autoclave de fundición o de hierro de dobles paredes (figs. 79 y 80) como propuso *A. Hempel* (1900) según el sistema de *Frederking* ya usado en muchos otros aparatos o calderas de calefacción; el autoclave está provisto de un agitador muy robusto que lleva dos series de brazos *a* y una de brazos *c* que rascan el fondo y las pare-

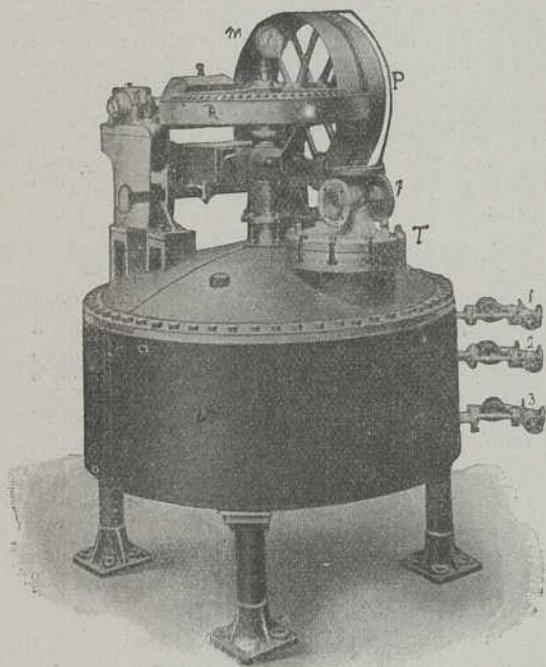


Fig. 79

des, y para facilitar la trituración de los grumos y su reducción a harina se fijan en las paredes unas espátulas *b* que detienen, cortan y pulverizan los grumos; el autoclave se halla revestido de material calorífugo *v*. Por la boca *T* se carga primero la sosa en polvo y un poco de agua para disolverla en caliente, haciendo circular vapor por los serpentines (1-3) y agregando luego la cantidad calculada de fenol puro, en fragmentos o en fusión; la masa se disuelve fácilmente, y luego

formo. El sabor es dulzaino acidulo astringente. Calentándolo con  $\text{POCl}_3$  forma el *anhidrido interno*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  polvo blanco que se reblandece a  $110^\circ$  y funde a  $261^\circ$ .

Con agua de bromo el ácido saliclico da un precipitado:  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$ . Con cloruro férrico se colora en violeta, aun estando en solución alcohólica (a diferencia del fenol, que sólo toma aquel color en solución acuosa). Con

agua de cal en caliente da una sal básica  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ca}$ , lo cual permite separarlo de sus isómeros que no dan semejante reacción.

Úsase como antiséptico para conservar las substancias alimenticias,

se calienta hasta  $150^\circ$ - $160^\circ$  (porque la humedad del fenato no se desprende fácilmente ni aun a  $110^\circ$ ) y se practica simultáneamente el vacío, con lo que el fenato sódico se reduce a harina. Cuando la masa está seca se enfría rápidamente hasta  $100^\circ$ , haciendo circular agua por los tubos que antes han servido para el caldeoamiento. Ahora se deja entrar en el autoclave anhídrido carbónico puro, a unas 6 atmósferas, proveniente de un cilindro de  $\text{CO}_2$  líquido provisto de válvulas de reducción y colocado en una balanza o báscula para interrumpir la corriente de  $\text{CO}_2$  cuando ha penetrado la cantidad necesaria, y haciendo continuamente girar el agitador. Terminada la reacción, se descarga la presión, se disuelve la masa en un poco de agua, y la solución, entre amarilla y parda, se envía a un recipiente separado para ser liberada del escaso fenol inalterado, que siempre queda, según el proceso *Hoffmann* (D. R. P. 65131); se diluye con un poco de agua y se calienta la solución con sal de estaño hasta que se ha vuelto límpida e incolora; se precipita luego el estaño en estado de  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  para preparar nuevamente la sal y se filtra. De la solución pura se precipita el ácido salicílico mediante un exceso de ácido clorhídrico, se recoge en un filtro de gres al vacío, se lava con agua y se centrifuga. Obtiénese así ácido salicílico comercial ya aplicable a muchos usos industriales, mientras que para el uso farmacéutico debe ser ulteriormente purificado.

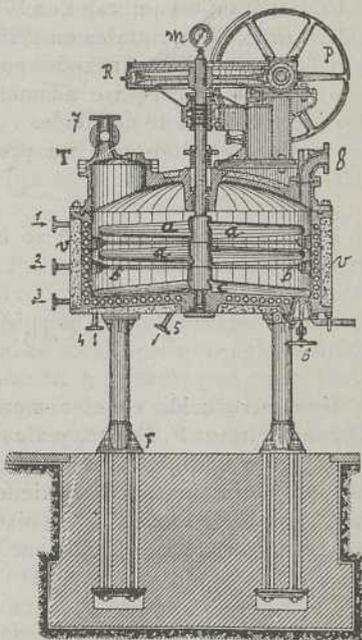
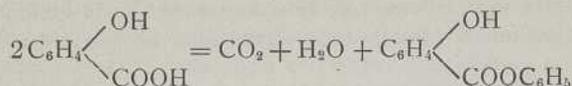


Fig. 80

Antes se sometía a destilación en corriente de vapor de agua en aparatos estañados plateados. La sublimación da un producto muy hermoso, pero son necesarias grandes precauciones para purgarlo del fenol. Resulta más fácil la cristalización por enfriamiento más o menos rápido (según la forma de los cristales que se desean obtener) de una solución acuosa saturada a  $100^\circ$ , ya que la solubilidad a  $100^\circ$  es de 8% y a  $15^\circ$  es sólo de 0,225%. Las abundantes aguas madres se concentran y dan ácido salicílico comercial.

pero está prohibido por los reglamentos de higiene (1); empléase en las fábricas de materias colorantes *negro diamante*, *crisamina*, *rojo diamina sólido F*, etc., y de perfumería. La sal sódica se usa mucho en Medicina. El éter metílico constituye el perfume delicado contenido en el *aceite esencial de gaulteria* (v. más adelante).

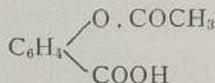
Calentando a 200° pierde CO<sub>2</sub> y da *salicilato de fenilo* (*salol*):



que se usa como antiséptico intestinal. Funde a 42° y hierve a 172° en el vacío, y se obtiene industrialmente calentando una mezcla de salicilato sódico, fenato sódico y oxiclورو de fósforo (o fosgeno) a 125°. Luego se lava con agua y se cristaliza del alcohol decolorando con negro animal (D. R. P. 37973, 43713, 62776, 73452, 85565).

El ácido salicílico costaba antes de la guerra a 300-350 pesetas el quintal; Alemania en 1905 exportó 5018 quintales entre ácido salicílico y su sal sódica y en 1912 produjo unas 1000 toneladas de ácido salicílico en gran parte usado para materias colorantes. Italia, en 1910, importó 357 quintales por 107000 liras; 454 quintales en 1913, 145 quintales en 1916, 635 en 1918, por 2223000 liras, 817 quintales en 1920 por 1780000 liras y unos 1000 quintales en 1921, de ellos 323 entregados por Alemania a cuenta de las reparaciones de guerra. Impórtanse además casi otros tantos quintales de salicilatos (excluidos los de alcaloides). Francia en 1913 consumió 300 quintales para materias colorantes. La producción mundial parece ser de unos 60000 quintales anuales.

El **ácido acetilsalicílico** se emplea en Medicina con el nombre de *aspirina*:



Fué introducida en el comercio en 1899 por la fábrica de materias colorantes, antes F. Bayer, y alcanzó gran éxito como antipirético, anti-neurálgico y analgético. Forma cristallitos blancos, brillantes, de sabor ácido, que funden a 135° y tienen un punto de solidificación de 118°. En 100 partes de agua a 37° se disuelve 1 parte de aspirina. No da coloración con cloruro férrico (a diferencia del ácido salicílico y del salol). Según

(1) Su investigación en los alimentos se lleva a cabo del modo descrito para la cerveza, la carne, el vino, etc., en la *Química analítica aplicada* de Villavechia; pero en las substancias amiláceas cocidas (pan, etc.), se encuentra el *maltol* que da la misma reacción que el ácido salicílico y se volatiliza con él; entonces el ácido salicílico se debe investigar por el método *Jorissen*: tómense 10 cm<sup>3</sup> del líquido destilado con vapor de agua, se tratan con 5 gotas de una solución al 10 % de nitrito potásico, luego con 5 gotas de ácido acético al 50 % y por fin con una gota de sulfato de cobre al 10 %; se hace hervir y si existe hasta menos de 1/10 de mg de ácido salicílico se forma una coloración rosada que pronto pasa al rojo sanguíneo (H. C. Sherman, 1910).

Bayer, se disuelven 138 Kg de ácido salicílico en 120 Kg de anhídrido acético y 500 Kg de ácido sulfúrico, se calienta primero a 50°, luego lentamente hasta 90°, después se deja enfriar, agitando siempre. se aspira la masa sobre filtro, se lava con un poco de agua muy fría y por fin con toluol. De las aguas madres se recupera por destilación el ácido acético. La aspirina pasa inalterada por el estómago y es descompuesta en los intestinos.

El consumo mundial de aspirina era en 1920 de unos 30000 quintales; los Estados Unidos de América produjeron 4500 quintales en 1918, 8880 quintales en 1919; el Canadá produjo más de 6500 quintales en 1919.

Los ácidos *m*- y *p*-oxibenzoicos dan una sal básica de bario, insoluble, y no se tiñen con FeCl<sub>3</sub>; pero los metaácidos son más estables en caliente que los para- y los ortoácidos.

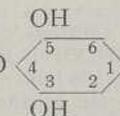
El ácido *antisico* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)(CO<sub>2</sub>H) se asemeja más que a los fenoles, a los ácidos monobásicos y se obtiene del ácido paraoxibenzoico con alcohol metílico, KOH y ICH<sub>3</sub>, saponificando luego parcialmente el éter dimetilico.

El éter *metilsalicílico* C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) forma el 90 % del aceite de gaulteria, y se prepara artificialmente con 2 partes de ácido salicílico, 2 partes de alcohol metílico y 1 parte de ácido sulfúrico concentrado. Hierve a 224°. Usase en perfumería. Costaba antes de la guerra a 4,50 pesetas el Kg.

**Acido p-oxifenilacético** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·(OH)·(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H). Fórmase en la putrefacción de la albúmina y se encuentra en la orina; con cloruro férrico se colora en verde sucio.

De los ácidos *dioxibenzoicos* y derivados, señalaremos: El **ácido protocatequico** [(CO<sub>2</sub>H)(OH)(OH) en 1·3·4]. Se presenta en escamitas o cristallitos brillantes solubles en el agua; la solución se vuelve verde con cloruro férrico y después azul y roja con un poco de sosa. Puede obtenerse sintéticamente junto con el ácido 1·2·3 calentando la pirocatequina con carbonato amónico; se prepara fundiendo diversas resinas con álcalis. Es un reductor como la pirocatequina. Su éter monometílico [O·CH<sub>3</sub>(3)] es el **ácido vanilínico** que se forma oxidando la vanillina (pág. 245).—El éter dimetilico [(O·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] es el **ácido verátrico** que se encontró en las semillas de ceba-

dilla; y el éter metilénico (CO<sub>2</sub>H·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) es el **ácido piperónico** que también se obtiene oxidando el ácido piperínico.

**Ácido gálico** C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>COOH, o bien HO  COOH (*ácido*

*trioxibenzoico*). Hállase como glucósido en diversas plantas, en el te, en las agallas, etc. Fórmase por enmohecimiento de las soluciones de tanino, o haciendo hervir éste con ácidos diluidos o con sosa cáustica.

Reduce las sales de oro y de plata; oxidase al aire, tiñéndose en pardo; con  $\text{FeCl}_3$  da coloración negruzca y por esto se usa para fabricar tinta (1); en fotografía se emplea por sus propiedades reductoras.

Cuando está puro forma agujas incoloras (+  $\text{H}_2\text{O}$ ) que a  $120^\circ$  pierden la molécula de agua de cristalización, funden entre  $220$  y  $240^\circ$  y luego destilan descomponiéndose en  $\text{CO}_2$  y ácido pirogálico. Es poco soluble en agua fría (1 : 130), fácilmente soluble en la caliente (1 : 3) y en alcohol (1 : 5), y en cambio es poco soluble en éter. Reduce el reactivo de

(1) La tinta clásica, a base de sales de hierro, se obtiene agregando a la solución acuosa de ácido gálico o de tanino, una solución de sulfato ferroso ligeramente acidulada con ácido acético o clorhídrico para retardar la oxidación y la formación del precipitado negro; a esta solución pardusca se agrega una solución de carmín de indigo o de campeche para hacer visible la escritura, la cual después sobre el papel y expuesta al aire se vuelve negra e insoluble, porque evaporándose o neutralizándose el ácido con el apresto del papel (albúmina, etc.), se facilita la oxidación con el oxígeno del aire y el primitivo color azul se vuelve negro intenso.

Para conseguir que la tinta sea adherente sin que se corra, se agrega un poco de goma, y para conservarla sin que se altere se pone una pequeñísima cantidad de ácido fénico. Un litro de esta *tinta normal* se puede obtener con 23,4 gr de tanino + 7,7 de ácido gálico + 10 de goma + 2,5 de HCl (gas), o sea 7,5 gr de solución de HCl concentrado + 30 gr de sulfato ferroso + 1 gr de ácido fénico y el resto agua: se deja 4 días en reposo, se decanta del poso y se tiñe con el carmín de indigo o con extracto de campeche.

La *tinta de campeche* se puede obtener de esta manera: 20 gr de extracto de campeche seco o 30 en pasta (hematina) se disuelven en 800 gr de agua; a la solución caliente se agregan 15 gr de sosa en cristales (ó 7 gr de sosa Solvay) y se deja caer gota a gota, y agitando, 100  $\text{cm}^3$  de una solución que contiene 1 gr de cromato neutro de potasio (amarillo); así se obtiene una hermosa tinta negroazulada que se puede conservar mejor con una pequeñísima cantidad de ácido fénico; no ataca a las plumillas metálicas y se seca con facilidad.

Las tintas de color consisten en soluciones gomosas de colores de anilina. Las tintas de copiar son como las ordinarias, pero más concentradas y adicionadas de glicerina o azúcar, dextrina o cloruro de calcio, etc., que mantienen húmedo el escrito durante cierto tiempo.

Italia ha tenido las siguientes importación y exportación de tintas: tintas de imprenta: importación, 4280 quintales en 1910, 3668 quintales en 1912, 2378 quintales en 1913 por 356700 liras, 2160 quintales en 1914, 1284 en 1916, 3150 en 1919, 2775 en 1920 por 2497500 liras; exportación, 91 quintales en 1910, 152 en 1912, 91 en 1913, 327 en 1914, 184 en 1916, 232 en 1919, 323 en 1920 por 323000 liras. Tintas varias: importación, 3557 quintales en 1910, 3820 en 1912, 3584 en 1913 por 268800 liras, 2906 en 1914, 1180 en 1916, 1598 en 1919, 2909 en 1920 por 1309050 liras; exportación, 308 quintales en 1910, 469 en 1912, 555 en 1913, 412 en 1914, 802 en 1916, 1176 en 1919, 1822 en 1920 por 637700 liras.

España ha importado las siguientes cantidades de tintas para escribir: 131861 Kg en 1911, 145798 Kg en 1912, 140689 Kg en 1913 por 227916 pesetas, 73967 Kg en 1916 por 110950 ptas., 85638 Kg en 1917, 50567 Kg en 1918, 107817 Kg en 1919, 263614 Kg en 1920 por 395421 ptas., proveniente principalmente de Alemania y Gran Bretaña; menos de Francia, y en mínima cantidad de los Estados Unidos de América. La exportación de tintas y colores preparados fué de 1083710 Kg en 1916 por 1408823 ptas., 303012 Kg en 1917, 416736 Kg en 1918, 404636 Kg en 1919, 251018 Kg en 1920 por 326323 ptas., dirigida a Francia, Uruguay, etc. En 1921 la importación fué de 123141 Kg y la exportación de 161967 Kg.

La importación española de *tinta de imprenta* está englobada con la de betún para calzado (pág. 14).

Como tratado especial de tintas puede consultarse la obra *Tintas de escribir* por R. Guareschi, y en cuanto al análisis de las tintas puede verse esa misma obra o bien V. Villavecchia, *Química analítica aplicada*, tomo II.

Fehling; con cloruro férrico da un precipitado negro-azulado y la solución alcalina absorbe oxígeno del aire y se vuelve parda.

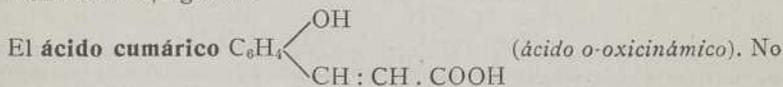
Úsase para la fabricación del pirogalol, de materias colorantes del grupo del antraceno (*pardo de antraceno*, etc.) y del grupo de la *galocianina* y de la *galoflavina*; se emplea para fabricar tinta y medicamentos. El *airol*  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO_2Bi(OH)_2$ , que es un substitutivo del yodoformo para heridas, es inodoro y no es irritante. El *dermatol*  $C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2Bi(OH)_2$ , es un antiséptico para heridas, para enfermedades intestinales y del estómago y sirve para atenuar el sudor de los pies.

Industrialmente se obtiene macerando en cubas de cemento 100 Kg de nueces de agalla trituradas con 10 litros de agua destilada en la cual se habrá desleído 1 Kg de levadura de cerveza; mántiense la temperatura de fermentación a menos de 38-40°, agregando si conviene un poco de agua destilada y remezclando de vez en vez. Cuando la temperatura ya no tiende a elevarse y el ácido gálico no aumenta ya, se pasa rápidamente la masa a un tambor giratorio donde se extrae por tres veces con una mezcla de 4 partes de éter y 1 de alcohol, durante 4 horas cada vez; luego se agota la masa en una batería de 4 difusores con nueva mezcla etérea, que después sirve para nuevos tratamientos, y de la masa sólida restante se recupera el éter con corriente de vapor de agua o de agua caliente. La solución etéreo-alcohólica de ácido gálico se destila cautamente a través de una columna rectificante, haciendo por último llegar agua destilada a la caldera para descargar todo el alcohol y así queda una solución acuosa que por enfriamiento deja cristalizar el ácido gálico bruto, y las aguas madres se concentran al vacío. Purifícase el ácido bruto preparando una solución de 10° Bé con agua destilada, y agregando 10 gr de albúmina por cada 100 litros para separar en la superficie las resinas coaguladas a 70-80°; se decanta, se filtra y se decolora el líquido, primero con un poco de hidrosulfito y después con negro animal exento de hierro, haciendo hervir por dos horas; se filtra en una cubeta de cobre, y así cristaliza, por rápido enfriamiento, el ácido gálico blanquísimo, que se deseca sobre tela de latón a 50°. Si la solución apareciese oscura por vestigios de hierro, habría que aclararla con un poco de ácido oxálico.

El ácido gálico se prepara también tratando el tanino, o las aguas madres de la preparación del tanino, con ácido sulfúrico diluido, o mejor (D. R. P. 129 164) tratando con cultivos puros de *aspergillus gallomyces*.

El ácido gálico químicamente puro costaba antes de la guerra europea a 6 liras el Kg. Italia importa anualmente unos 15-30 quintales.

Entre los numerosos *oxiácidos isómeros* con el grupo OH o COOH en la cadena lateral, figuran:



da anhídrido porque tiene constitución fumaroide, mientras su estereoisómero (*ácido cumártico*; forma maleica) sólo se conoce en sus sales y si

se pone en libertad da en seguida *cumarina*  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}$ ; ésta se puede obtener también del aldehído salicílico, calentado con acetato sódico (síntesis de Perkin).

**Ácido mandélico**  $C_6H_5-CHOH-COOH$ . De los diversos estereoisómeros, el natural es levógiro, el sintético (obtenido del aldehído benzoico y ácido cianhídrico y subsiguiente saponificación) tiene la forma racémica y en sus soluciones ciertos esquizomicetos destruyen el estereoisómero dextrógiro y dejan intacto el levógiro, mientras el *Penicillium glaucum* destruye el levógiro y deja el dextrógiro; también preparando la sal de cinchonina, cristaliza primero el dextrógiro.

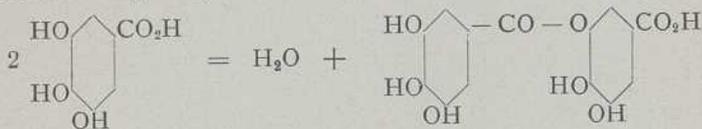
Entre los ácidos *dioxicinámicos* mencionaremos: el **ácido cafeico** (v. *Glucósidos*), el **ácido ferúlico**, el **ácido umbélico** (p-oxi-o-cumárico, que fácilmente se transforma en un anhídrido, *umbeliferona*) y su análogo, el

**ácido piperínico**  $C_6H_3 \left( \begin{array}{l} O \\ \diagdown \end{array} \right) \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  que se forma por desdoblamiento de la piperina.

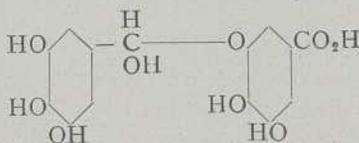
De los derivados de los ácidos *trioxicinámicos* se tratará en el capítulo de los glucósidos (*esculina* y *dafnina* que se encuentran en las castañas del castaño de Indias y en las dafnéceas); sólo citaremos ahora la **esculetina**

(una *dioxicumarina*)  $C_6H_2(OH)_2 \begin{array}{l} O - CO \\ \diagdown \end{array} \text{CH}=\text{CH}$  y el isómero **dafnetina**, que también se han obtenido por vía sintética.

**Tanino** ( $C_{14}H_{10}O_9$ ) *ácido galotánico* o *ácido tánico*. Fué ya estudiado por *Berzelius*, *Pelouze* y *Liebig*; según *Hlasiwetz* (1867) y *U. Schiff* (1873), el tanino se puede considerar con mucha probabilidad como el anhídrido parcial y mixto del ácido gálico, del cual se habrían condensado dos moléculas a expensas de un grupo carboxílico y de un grupo fenólico con separación de una molécula de agua y formación de un *ácido digálico* (o éter del *ácido oxigalolilgálico-3*):



Según *Nierestein* (1907), por el estudio de los derivados acetílicos y de hidrólisis, el tanino del comercio estaría formado por una mezcla de ácido digálico y de *leucotanino* (o éter del *ácido oxigalolilgálico-3*):



Mas parece ser que existen varios taninos, con pesos moleculares muy diversos, más o menos polimerizados. Reina todavía alguna incertidumbre sobre la verdadera magnitud molecular del tanino. *Paternò* (1907 y 1913), halló que el tanino en solución acuosa se comporta como un coloide y en solución de ácido acético llegó a la fórmula  $C_{14}H_{10}O_8$  (peso molecular 322), mientras *Walden* (1898) por vía ebulioscópica había hallado valores que oscilaban entre 760 (aproximadamente  $C_{35}$ ...) y 1560 (aproximadamente  $C_{70}$ ...) y se diferenciaban netamente de los del ácido digálico (332) (1).

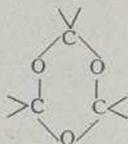
(1) **Constitución del tanino.** *P. Biginelli* (1911), basándose en la propiedad que presenta al tanino de formar compuestos de adición con agua, con alcohol y con éter (por ejemplo  $C_{41}H_{32}O_{25} \cdot C_4H_{10}O$ , que es estable aun en el vacío y es análogo

al compuesto oleaginoso obtenido por *Pelouze*:  $C_{41}H_{32}O_{25} \cdot 6 C_4H_{10}O \cdot 7 H_2O$  y a otros compuestos de *Biginelli*  $C_{41}H_{32}O_{25} \cdot 6 C_4H_{10}O$  y  $C_{41}H_{32}O_{25} \cdot 6 C_2H_5OH$  y hasta

$C_{41}H_{32}O_{25} \cdot 5 H_2O$ ) y en la propiedad que también presenta de perder  $CO_2$ ,  $H_2O$  y formar la *exaoxibenzofenona*  $C_{13}H_{10}O_7$ ; cuando se calienta la solución acuosa con  $PbO_2$  (y determinando el  $CO_2$  desprendido), sostiene que la fórmula del tanino debe ser  $C_{41}H_{32}O_{25}$  y que probablemente el tanino es un glucósido, porque, como había ya observado *Liebig* y después *Hlasiwetz*, cuando el tanino se calienta con ácido sulfúrico diluido, se descompone en ácido gálico y dextrina o goma (reaccionando con 6  $H_2O$ ); pero *Etti* (1884) y *Löwe* habían hallado que el tanino purificado con éter acético no formaba azúcares (dextrinas, etc.).

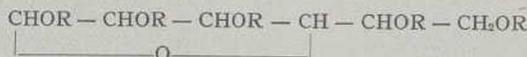
*Strecker* sostuvo que en el tanino existía glucosa y *Feist* (1912) lo confirmó.

*Lloyd* (1908) sostuvo que en la molécula del tanino existían seis moléculas de ácido gálico, condensadas alrededor del grupo exavalente:

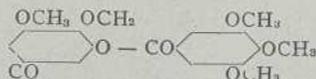


Las investigaciones de *E. Fischer* y sus discípulos (1909-1919) han conducido a síntesis interesantes y han proyectado nueva luz sobre la constitución del tanino.

*Fischer* y *Freudenberg* (1912), hidrolizando un tanino puro, llegaron a la conclusión de que estaba formado por la condensación de cinco moléculas de ácido digálico con una molécula de glucosa y excluyeron la presencia de grupos carboxílicos libres. *Fischer* preparó en efecto por vía sintética un compuesto semejante al tanino, de la siguiente constitución:



en la cual los cinco grupos *R* unidos a la glucosa están formados por cinco residuos de molécula del ácido *pentametil-m-digálico*:



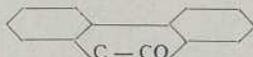
y por lo tanto ese derivado de la glucosa sería una *penta* (*pentametil-m-digaloil*-) *glucosa*, que está formada por una mezcla de dos estereoisómeros correspondientes a los conocidos isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ -glucosa, y este compuesto es semejante al *metiltanino* obtenido por *Herzig* (1905), tratando el tanino natural con diazometano.

Según las substancias de que provienen y el núcleo fundamental que contiene

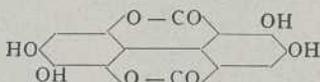
La naturaleza y el modo de condensación de los términos varía con la naturaleza de los vegetales de que provienen, y hoy se dividen en dos grupos fundamentales: 1.º *taninos hidrolizables*; 2.º *taninos condensados*. Los primeros comprenden los éteres de los ácidos fenolcarbónicos combinados con fenoles, con carbohidratos o con alcoholes polivalentes, y también los éteres de los ácidos fenolcarbónicos entre sí con otros oxiácidos (estos últimos éteres forman la clase de los *dépsidos*), además de los *glucósidos* formados por la combinación de los semiacetales de los azúcares (glucosa, ramnosa, etc.) con alcoholes, fenoles y sus derivados.—Todo el primer grupo de estos taninos tiene por componente fundamental el ácido gálico y todos se hidrolizan con la emulsina y la tannasa.

El segundo grupo, que es el de los *taninos condensados*, contiene como componente fundamental el residuo de la floroglucina, que puede aislarse tratándolo con álcalis, mientras que si se tratan con ácidos fuertes o con oxidantes o con bromo, se transforma en sustancias amorfas de bajo peso molecular (a veces en *taninos rojos*). Una clase de este grupo comprende los taninos a base de floroglucina (o también de catequina) combinada con un núcleo bencénico (1); una segunda clase comprende los taninos a base de ácido oxicinámico.

nen, se distinguen, p. ej., los siguientes taninos: el *tanino elágico*, que contiene el grupo *difenilmetilóida*:



condensado con dos moléculas de ácido digálico; el *ácido elágico*  $C_{14}H_6O_8 \cdot 2 H_2O$ , ó sea:

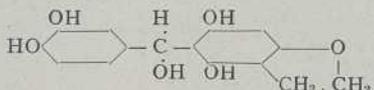


destilado con polvo de zinc da fluoreno  $C_{10}H_{10}$ .

El *tanino turco* se obtiene de las *nueces o agallas de Alepo* (*Quercus infectoria*) y el *tanino chino* se obtiene de las agallas producidas por la picadura de un insecto (*Aphis chinensis*) en la planta *Rhus semialata*; estas agallas contienen hasta 70 % de sustancias tánicas, que han sido estudiadas por *E. Fischer*, como se ha dicho más arriba.

El *tanino del zumaque*  $C_{12}H_{20}O_{11} \cdot OCH_3$  está parcialmente metilado; calentado con ácidos diluidos da ácido gálico, glucosa y ácido elágico.

Los *taninos floba* están contenidos en numerosas plantas (*Asperula odorata*, café, *Chincona brachiata*, etc.) y todos hervidos con ácidos minerales diluidos forman precipitados rojos llamados *flobafenos*; contienen como grupos fundamentales la *floroglucina* y la *catequina*  $C_6H_6O_6 \cdot 4 H_2O$  (funde a 96°), que tiene probablemente la siguiente fórmula:

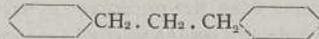


Los diversos taninos pueden reunirse, según *Procter*, en dos grupos fundamentales: *taninos catéquicos* (como los de pino, quebracho, encina, gambir, mongrove, etc.) y *taninos pirogálicos* (como los de castaño, zumaque, mirabolanos, divi-divi, valonea, nuez de agalla, etc.); los primeros, destilados con polvo de zinc, dan catequina; los últimos dan pirogalol y a veces floroglucina.

(1) En el reino vegetal existen tres grupos afines que contienen la floroglu-

El tanino está bastante difundido en la Naturaleza y abunda en el *zumaque* (*Rhus coriaria*) y en las nueces de agallas o agallas de roble, que son protuberancias o excrecencias patológicas causadas por la picadura de insectos en las ramas de roble (1). Para extraer de ellas el tanino, se muelen y pulverizan las agallas en máquinas a propósito; la harina gruesa así obtenida se somete al proceso de difusión, en una batería de difusores semejante a la aplicada a la extracción del azúcar de las remolachas (tomo I, pág. 739). La solución acuosa de tanino bruto así obtenida se filtra en una batería de filtros y se extrae con éter, agitándola en un recipiente cerrado de cobre (o bronce: en la elaboración de las substancias tánicas se excluyen los aparatos de hierro) provisto de mezclador, con éter impuro (acuoso y no privado de alcohol) que disuelve las impurezas y no el tanino; se deja luego posar en barriles por 8 a 10 días y después se decanta la capa densa inferior, que contiene el tanino, separando el éter por destilación y recuperando también el éter del extracto etéreo que contiene las impurezas. La evaporación del agua se efectúa sobre cilindros calentados que giran rápidamente, o sobre placas de zinc dispuestas en desecadores; la masa seca sufre luego un rápido y ligero tratamiento con vapor y así se obtiene el tanino al éter, muy ligero y claro. También

cina, a saber: la *antocianina*, los colorantes de la *flavona* y la *fenilestirilcetona*; todos derivan del  $\alpha$ - $\gamma$ -*difenilpropano*:



y están más o menos oxidados en la cadena lateral de tres átomos de carbono que tienen unidos los dos grupos bencénicos, los cuales a su vez contienen diversos oxhidrilos en varias posiciones. Y así en las flavonas y en las flavonolas los dos grupos bencénicos están constituidos por floroglucina y por resorcina; en las antocianinas tenemos floroglucina y pirocatequina (p. ej. en la cianidina) y a veces fenol y pirogalol; en las fenilestirilcetonas se hallan los residuos de la floroglucina y de la pirocatequina y a veces del fenol y de la resorcina.

(1) He aquí la lista de los vegetales más empleados en la obtención de tanino y extractos curtientes; indicase también la riqueza en substancia tánica y en el azúcar que siempre la acompaña:

		% substancia tánica	% azúcar
<i>Encina</i>	{ corteza de <i>Quercus</i> . . . . .	10-12	2,5-3
	{ nueces de aga la . . . . .	30-35	0,7-1
<i>Divi divi</i>	{ frutos de <i>Caesalpinia coriaria</i> . . . . .	40-45	8-9
<i>Zumaque</i>	{ hojas y ramas de <i>Rhus coriaria</i> y <i>R. co-</i> <i>tinus</i> . . . . .	26-30	4-5
<i>Valonea</i>	{ bellotas del <i>Quercus aegilops</i> . . . . .	30-35	2,5-3,5
	{ bellotas del <i>Quercus vallonea</i> . . . . .		
<i>Quebracho</i>	{ madera de <i>Schinopsis</i> o <i>Quebrachia</i> <i>Lorentzii</i> . . . . .	16-24	0,2-0,5
<i>Mirabolanos</i>	{ frutos carnosos de <i>Myrobalanus</i> . . . . .	25-40	5-6
<i>Algarrobilla</i>	{ habas de <i>Caesalpinia brevifolia</i> . . . . .	40-50	8-9
<i>Acacia</i>	{ corteza de <i>Acacia decurrens</i> . . . . .	30-35	0,8-1
	{ extracto de madera de <i>Acacia catechu</i> , madera o corteza de <i>Castanea vesca</i> . . . . .	45-55	—
<i>Castaña</i>	{ extracto de madera de <i>Castanea vesca</i> . . . . .	8-12	—
	{ extracto de corteza de <i>Castanea vesca</i> . . . . .	20-40	2-3,5
<i>Pino</i>	{ corteza de <i>Abies canadensis</i> . . . . .	10-12	2-4
	{ extracto de corteza de pino . . . . .	23-26	7-8
<i>Mimosa</i>	{ corteza de diversas acacias de Australia, especialmente <i>Acacia decurrens</i> , llamada <i>Black-Wattle-bark</i> . . . . .	30-45	1

se concentran las soluciones de tanino a presión reducida con aparatos de múltiple efecto (tomo I, pág. 761).

Las agallas desmenuzadas también se pueden extraer directamente en una batería de difusión con una mezcla de alcohol y éter, de peso específico 0,740 0,748, o se puede también extraer con aparatos agitadores; el agotamiento parcial se repite varios días, pero el residuo de las agallas contiene todavía 6 a 8 % de tanino, y si se quisiera obtener mejor agotamiento pulverizando finamente las agallas, ocurrirían obstrucciones en todas las tuberías y en los filtros por el polvo fácilmente arrastrado. *E. Knape* (1904 y 1921) obtuvo mejor agotamiento por vía húmeda, es decir, haciendo preceder la extracción con alcohol-éter de un humedecimiento con un poco de agua del material desmenuzado, que así se hincha, facilitándose el agotamiento con alcohol-éter o con sólo alcohol, que resulta más rápido y más completo, y también se obtiene un producto mejor.—Se consigue una economía si en lugar de éter se mezcla con el alcohol la dielina o también la trielina (tomo I, pág. 186).

El *tanino al agua o al alcohol* (es decir, extraído con agua o alcohol, sin la purificación con éter) es menos puro.

El tanino puro se presenta como polvo amarillo pálido, ligero, a veces en cristaltitos; por la acción de la luz amarillea; al aire pardea; se disuelve en un peso de agua igual al suyo, o en un peso doble de alcohol, o en 8 veces su peso de glicerina o de éter acético, y es casi insoluble en éter, benceno, cloroformo, éter de petróleo y sulfuro de carbono. Con sales de hierro da un precipitado negro-azulado y con albúmina, con fécula, da un precipitado gelatinoso. En solución acuosa desvía el plano de la luz polarizada hacia la derecha (unos + 15 a + 20).

El tanino se usa especialmente como mordente junto con sales de antimonio en la tintura del algodón con colores básicos; se emplea en las fábricas de tinta y como clarificante de la cerveza y del vino, junto con gelatina, con la cual da un precipitado mucilaginoso que se deposita lentamente arrastrando todas las substancias que el líquido tenía en suspensión.

*Italia* importó las siguientes cantidades de ácido tánico puro: en 1903, 909 quintales; en 1905, 1108 quintales; en 1910, 1041 quintales; en 1913, 989 quintales por 375 820 liras; en 1916, 161 quintales, y en 1920, 462 quintales por 1016 400 liras, y las siguientes cantidades de tanino bruto; 17 941 quintales en 1903, 35 077 quintales en 1905; 58 000 quintales en 1910; 108 992 quintales en 1913 por 3 051 776 liras, 136 922 quintales en 1916, 160 602 quintales en 1920 por 4 818 060 liras. La exportación del tanino impuro en 1903 fué de 103 100 quintales, en 1905, 153 845 quintales; en 1910, 239 775 quintales; en 1913, 255 479 quintales por 6 386 975 liras; en 1916, 7878 quintales; en 1919, 108 178 quintales por 21 635 600 liras; en 1920, 36685 quintales por 7 337 000 liras. La exportación de tanino puro es casi nula: 6 quintales en 1913 por 2280 liras; ninguna en 1916; 13 quintales en 1920 por 28 600 liras.

*Alemania* en 1905 exportó 7040 quintales de ácido tánico puro por 2 000 000 de ptas. y en 1909, 8135 quintales contra 772 quintales importados; en 1913, 7804 quintales exportados contra 1164 importados. En 1920 importó 366 quintales.

En *Turquía* se produjeron en 1908, 70 000 t de *valonea* (*Quercus aegilop*) que en el momento de la recolección requirió el trabajo de 10 000 obreros.

En 1909 consumiéronse en los *Estados Unidos* materias tánicas por valor de 105 millones de ptas.

*España* ha importado las siguientes cantidades de tanino: 17 341 Kg en 1911 por 18 780 pesetas; 55 737 Kg en 1912 por 60 196 pesetas; 23 312 Kg en 1913 por 25 177 pesetas; 16 848 Kg en 1916 por 18 195 pesetas; 6 614 Kg en 1917, 2 323 Kg en 1918, 26 301 Kg en 1919, 26 565 Kg en 1920 por 28 690 pesetas, y sólo 808 Kg por 873 ptas. en 1921.

### Extractos curtientes

Las cortezas o las maderas tánicas, una vez pulverizadas, se emplean en gran cantidad directamente o en forma de extractos, en el curtido de pieles.

Estos *extractos curtientes* (de cortezas de *encina*—con 10 a 20 % de sustancias tánicas,—de *mimosa*—con 30 %,—de hojas y ramas de *zumaque*—con 15 a 30 %,—de *valonea*—con 20 a 45 %,—de *nuez de agallas asiáticas*—con 55 y 75 %,—*européas*—con 25 a 30 %,—de *dividivi*—con 40 %,—de *mirabolanos*—con 30 %,—de madera de *quebracho*—con 22 %,—de corteza de *castaño amargo* o *castaño de Indias*—con 2 a 3 %,—de *cato* o *cachunde*—con 40 a 50 %,—etc.) se preparan hoy día en grande escala y de un modo muy racional. Las maderas tánicas se transforman en delgadas virutas mediante raspas o acepilladoras rotativas, haciendo la menor cantidad posible de polvo; el material desmenuzado se carga en aparatos cilíndricos de madera o de cobre, de doble fondo, dispuestos en serie, para extraer del modo más completo las materias tánicas con agua cada vez más caliente y al fin con vapor a presión inferior a las dos atmósferas, con una disposición muy semejante a la de los difusores para extraer el azúcar de las remolachas (tomo I, pág. 738). También se ha propuesto practicar la extracción de un modo continuo en un largo tubo casi horizontal con una hélice interior que transporte el material desmenuzado de uno o otro extremo, mientras una corriente de agua caliente verifica el recorrido en opuesto sentido y se descarga de un modo continuo enriquecida en materia tánica. Pero parece que los difusores son preferibles. El material casi agotado, pero mojado (aprox. 70 % de agua) se centrifuga y se deseca para ser usado como combustible. De los difusores sale el líquido a unos 5-6° Bé (aprox. 6 % de materias tánicas) mientras la madera agotada contiene menos de 2 %.

La solución diluída, una vez filtrada en filtros prensas (tomo I, pág. 753) se somete a una primera concentración en calderas con presión reducida de doble efecto (tomo I, pág. 762) hasta unos 15° Bé, se filtra en caliente a través de un primer filtro-prensa con tela poco tupida, luego por un segundo filtro-prensa con tela más tupida y mezclando si conviene el líquido con tierra de infusorios (pág. 128) o con negro de huesos, para obstruir un poco los poros de las telas y obtener una solución limpiadas que se concentra ulteriormente al vacío en tachos (boules) de simple efecto, semejantes a los usados para la cocción de los zumos sacárico

(tomo I, pág. 763); apúrase la concentración hasta 28-32° Bé y para los extractos que deben quedar sólidos en frío se llega hasta 45° Bé.

De algunos años a esta parte se refinan y se decoloran parcialmente los extractos tánicos, antes o después de la concentración, con variadísimas substancias, pero especialmente con sulfitos, bisulfitos, hidrosulfitos, sulfoxilatos alcalinos, etc. (1).

El más importante extracto es el de la madera de *quebracho* que se prepara de un modo todavía a veces poco racional en el país de origen (Argentina) (2) y contiene aprox. 65 % de materias tánicas, 5 % no tánicas,

(1) Habíanse usado como substancias precipitantes sulfato de alúmina e hidrato de bario, tiosulfato de aluminio que en caliente desprende  $\text{SO}_2$ , albúmina de sangre que con las substancias tánicas da coágulos que se precipitan arrastrando colores e impurezas; hasta se usó directamente sangre, caseína y sosa, etc.; pero con estos precipitantes se perdía hasta 20 % de materias tánicas. Tampoco la solubilización de las substancias insolubles mediante álcalis tuvo éxito, porque todavía oscurecía más los extractos, aun empleando álcalis diluidos, a presión, y con subsiguiente neutralización.

Mejores resultados se consiguieron con el uso de sulfitos, propuestos por Y. Foley en 1876, del anhídrido sulfuroso propuesto por E. Brandley, y del bisulfito de calcio (como subproducto de las fábricas de celulosa) propuesto por Mitscherlich en 1878.

E. Tagliani, Lepetit-Dollfus y Gansser (1896 y pat. ingl. 11502 de 1902) volvieron solubles los extractos (especialmente el quebracho) aun en frío, y en parte decolorado, tratando con sulfitos a 90° ó con bisulfitos o también agregando hidrosulfitos (o bien sulfitos y zinc o aluminio en polvo). El bisulfito vuelve a los extractos mucho más solubles porque transforma parte de las substancias curtientes en compuestos sulfónicos solubles y en el extracto resinoso de quebracho provoca también el desdoble de un glucósido en él contenido, comunicando al producto la propiedad de teñir las pieles en amarillo sobre mordiente de anilina; la decoloración sería en cambio debida más especialmente al hidrosulfito. Se ha propuesto también tratar el extracto bruto con sulfato de aluminio y bisulfito sódico y calentarlo después a 120-130°, sometido a presión (patente americana 740 283), o aun (patente francesa 362 780) tratar el extracto con una mezcla de formaldehído bisulfitico y formaldehído sulfoxilado (D. R. P. 206 166) y por fin, según la patente de L. Dufour de Génova que reduce el sulfito con hiposulfito y eventualmente con formaldehído. Algunos han llegado a usar las aguas de desecho sulfíticas de las fábricas de celulosa (D. R. P. 132 224 y 152 236 y patente americana 909 343 de enero 1909) y la amalgama de aluminio (D. R. P. 220021) y aun sales cromosas ( $\text{CrCl}_2$ , sulfatos, acetatos, etc.).

Un método interesante para clarificar y volver soluble aun en frío el extracto de quebracho es el de A. Redlich, L. Pollak y C. Jurenka (D. R. P. 212 876 de 1908); la papilla que se sedimenta del extracto bruto enfriado se decanta, se mezcla con 1 % de sosa y se agita durante 6 a 7 horas a 50-100°; así se obtiene una solución roja de la cual se agregan 50 litros a 1 000 litros del extracto bruto precedentemente decantado, se agita y se deja en reposo: entonces se sedimenta una masa grumosa y queda una solución clara de extracto puro, que se decanta y puede ser concentrada. El precipitado grumoso se puede disolver de nuevo en agua y sosa para clarificar otra porción de extracto bruto. Si se tiene un exceso de solución roja alcalina puede aplicarse a la clarificación de extractos de zumaque, etc.

(2) Creemos interesante completar esta edición española con la exposición siquiera condensada de la historia y estado actual de la industria del extracto de quebracho en la República Argentina, utilizando el interesante estudio contenido en la obra *Progresos industriales de la República Argentina* publicada en 1921 por el Dr. M. Leguizamón Pondal de la Universidad de Buenos Aires.

Las propiedades curtientes del quebracho colorado fueron reconocidas por primera vez en 1854, gracias a los trabajos de Ametist, jefe del laboratorio químico del Paraguay. En 1855 figuró el quebracho entre las maderas enviadas

18 % de agua y 12 % de materias insolubles. En los establecimientos europeos es refinado para obtener un producto más pobre en flobafenos

por el Paraguay a la exposición de París, y el profesor *Arnandon* de Turin, estudiando esas maderas en 1859 llamó la atención sobre el tanino contenido en el quebracho colorado. Figuró también en la exposición de París de 1867 y en la de Buenos Aires de 1872, y después de ésta fueron enviadas muestras de la madera de quebracho por el industrial *Adrián Prat* a *E. Dubosc*, fabricante de extractos tánicos en el Havre, quien en 1873 obtuvo una patente por 15 años para fabricar extracto de quebracho. En 1878 *Arata* estudiaba la constitución del tanino del quebracho colorado; *F. Portalis* comenzaba la explotación en gran escala de los extensos quebrachales de Reconquista, en el norte de Santa Fe; *Harteneck* introducía el quebracho en Alemania. Pero el completo conocimiento del quebracho arranca de la exposición de París de 1889 donde figuraba en una colección de maderas que la casa *Schuchardt* de Görlitz adquirió y estudió, haciendo público el valor del quebracho. Entonces se inició una abundante exportación, a Europa y Norteamérica, de la madera en rollos, hasta que para economizar fletes *Harteneck* se asoció con *Renner*, fabricante de extractos de Hamburgo, y después, en 1902 con *Portalis* para fundar «La Forestal del Chaco» que instaló la fábrica «Calchaquí», en el norte de Santa Fe. En la actualidad las cuatro fábricas de esta compañía pueden producir 50000 t anuales. Además existen en la Argentina unas 11 fábricas más, de otras sociedades, que pueden producir hasta 40000 t anuales.

Dos clases de quebracho distingúense ordinariamente en la Argentina: el quebracho blanco y el quebracho colorado, pero este último nombre se aplica a cuatro especies vegetales distintas, denominadas industrialmente quebracho colorado: macho, hembra, coronillo y criollo. Las tres primeras especies predominan en las provincias del interior y son pobres en tanino (15 %); la cuarta o *criollo* (*Schinopsis Balansae*, Engler) contiene 22-24 % de tanino. Pero hallándose las cuatro especies en general entremezcladas en los bosques, pueden considerarse técnicamente como una sola especie (quebracho colorado).

El árbol, de madera dura y elevado poder calorífico, mide ordinariamente 8-15 m de altura (excepcionalmente 20-25 m) y 1-1,5 m de diámetro. No forma bosques, sino que se halla más bien en pequeños grupos entre otros árboles de madera dura. Reprodúcese fácilmente por semilla. Crece en la zona subtropical, siéndole especialmente propicia la región limitada por las isothermas más frías de la zona cálida; los suelos son arcillosos, compactos, bastante impermeables. Según *Lavenir*, se trata de terrenos pobres en cal y ricos en potasa, pero en cambio el análisis de las cenizas da pocos álcalis y mucho calcio. La lluvia en esa región es de 1200 milímetros anuales.

La explotación de los quebrachales en la Argentina se hace también inmoderadamente, de suerte que se corre peligro de llegar pronto a la completa tala, si no se atiende a la repoblación.

El mismo Leguizamón Pondal (en colaboración con *R. Barassi*) ha analizado madera de quebracho proveniente de los bosques de «La Forestal» resultando: humedad 13,42 %, materias solubles totales 26,92 %, de ellas 22,80 curtientes y 4,12 no curtientes. La riqueza en taninos es mayor en los árboles jóvenes y en la base:

%	Troncos delgados			Troncos medianos			Troncos gruesos		
	Parte inferior	Parte media	Parte superior	Parte inferior	Parte media	Parte superior	Parte inferior	Parte media	Parte superior
tanino	24,20	24,10	21,50	21,90	21,70	20,00	21,53	21,00	19,50

Para desmenuzar el leño, en la fabricación del extracto, se emplean *aserrinas* de gran velocidad, cada una de las cuales absorbe 25 a 30 HP y puede desmenuzar 1500 a 2000 Kg de quebracho por hora.

(v. nota de la pág. 283) y más soluble en frío, reduciendo los productos insolubles a 0,8-1,2 %, pero sin llegar a un extracto completamente soluble en agua fría, que es menos adecuado para el curtido. En general se diluye primero el extracto bruto, se deja en reposo y se enfría para hacer depositar buena parte de flobafenos, se decanta la solución límpida y se concentra. De tal manera se pierde, no obstante, una notable cantidad de substancias tánicas, y por esto se trató de refinar los extractos por adición de substancias clarificantes y decolorantes (v. nota anterior). Una fábrica de extracto de castaño es remunerativa si consume diariamente por lo menos 300 quintales de madera.

El precio de los extractos curtientes es proporcional en gran parte a su contenido en tanino o substancias tánicas (1), que puede variar de 20 a 50 %, pero en igualdad de riqueza en materia tánica, tienen mayor precio los más ricos en materias colorantes rojas y anaranjadas; para semejante examen se emplean colorímetros especiales o bien el espectroscopio; en 1909, A. Gansser propuso, en substitución de los ensayos directos sobre la piel, curtir con los diversos extractos tiras de tejido de fustán animalizado (por simple inmersión en baño de gelatina y después en baño de aldehído fórmico); el color resultante sobre ese tejido es análogo al que resultará sobre la piel (Rendiconti della Soc. chim. ital. serie II, volumen I, pág. 50).

En estos últimos años han tenido éxito en el curtido de las pieles algunas substancias artificiales que fueron llamadas *sintanas* preparadas

---

El aserrín producido por las aserrineras cae a transportadores helicoidales (los hay de la Argentina capaces de transportar en 24 horas 190 000 Kg de aserrín) y luego a norias que lo llevan a los silos de carga de los difusores. Estos, de cobre, se hallan en número de 12 u 8 según las fábricas, dispuestos en batería, pudiéndose trabajar en ellos ya a presión ya con agua hirviendo sin presión. Parece que las mejores condiciones para la extracción son: temperatura 90°; presión 2 atm.

La solución, al salir de los difusores pasa a las tinas de decantación o *calicantos*, y se deja en ellos unas cuatro horas para permitir la sedimentación de las substancias insolubles. Los calicantos, en número de 5 a 7, están dispuestos en serie, y son de diversas capacidades (hasta de 30 000 litros).

A la salida de los calicantos el líquido, que marca 9° Bé, pasa a los concentradores; los lodos recogidos en las tinas de decantación se vierten al río.

Usanse para la concentración dos *dobles efectos*. En el primero el líquido se concentra hasta 16-18° Bé, y en el segundo hasta 25 28° Bé. El tiempo empleado a la concentración en los dobles efectos es de 6-8 horas.

Por fin en el vacuum se prosigue la concentración al vacío, dando por terminada la operación cuando el producto ha adquirido la necesaria consistencia; esta última operación dura unas dos horas, alcanzando el líquido la temperatura de 65° C.

El vacuum da un producto semifluido que se descarga por la boca inferior en bolsas de arpillera donde por enfriamiento se solidifica y hace quebradizo.

Los extractos de quebracho duros de diversas fábricas de la América del Sud han dado al análisis los siguientes resultados, referidos a un % uniforme de agua término medio 24 % (Leguizamón Pondal): extracto total: mín. 67,04 %, máx. 76,00 %; tanino: mín. 61,15 %, máx. 67,61 %; substancias solubles no curtientes: mín. 2,94 %, máx. 7,83 %; insolubles: mín. 0,00 %, máx. 8,96 %.

(1) **Análisis de las substancias curtientes.** Se halla expuesto extensamente en el tomo II de la *Química analítica aplicada* por V. Villavecchia.—En la misma obra puede verse el análisis del tanino.

por *E. Stiasny* (D. R. P. 262558 de 1913) condensado el ácido fenolsulfónico con formaldehído o bien sulfonando a 100-120° el cresol bruto con la cantidad equivalente de ácido sulfúrico concentrado, y luego se enfría y agregando formaldehído (1 mol. por 2 mol. de cresol) y neutralizando al fin con sosa (v. también D. R. P. 291457) se obtiene un jarabe pardusco que con agua da una solución semicoloidal clara y límpida, capaz de precipitar las soluciones de gelatina y de dar una coloración azul-obscura y un precipitado con cloruro férrico (como con las materias tánicas). El producto comercial preparado primeramente por la *Badische Anilin- und Sodafabrik* lleva el nombre de *Neradol D*; después se obtuvo el *Neradol N D* tratando el ácido naftalinsulfónico con formaldehído (D. R. P. 292531); y también con ácido aminonaftalinsulfónico o con oxinaftalinsulfónico (D. R. P. 253041; 293866; 285772; 265915; 266124). Por el análisis, estos extractos artificiales corresponden a un extracto con 30 % de materia tánica, y antes de la guerra europea (1914-1918) se vendían a unas 110 pts. el quintal. Dan un curtido muy claro de la piel, pero no aumentan su peso, por lo cual sólo se usan para pieles muy finas de ternera, cabra, oveja, etc., o se usan mezclados con los extractos curtientes ordinarios, de los cuales aumentan notablemente la solubilidad (como los bisulfitos) (1).

(1) **Estadística.** *Italia* tuvo el siguiente movimiento comercial de palos, frutos y arbustos para curtidos (la tarifa de aduanas incluye en esta partida los mismos productos para tinte, pero éstos tienen poca importancia, si se exceptúa el palo campeche):

		<i>Importación</i>						
		1911	1913	1914	1916	1919	1920	1921
<b>Palos tintóreos y curtientes:</b>								
Q.	306700	203500	187388	274515	46935	160104	38020	
L.	3688000	2445900	2250945	6863203	3600188	8118450	1907200	
<b>Raíces, cortezas, frutos:</b>								
Q.	186350	178720	204319	190550	96373	117917	18944	
L.	3359000	3220945	4067892	6665272	5619640	9040085	1418468	
<b>Gambir y catecú:</b>								
Q.	4064	3831	1881	3788	3128	4997	936	
L.	264160	249015	112860	378800	563040	899460	346320	
		<i>Exportación</i>						
<b>Zumaque no molido:</b>								
Q.	92580	81990	50736	67413	55358	42536	11311	
L.	1666440	1475838	1217664	1617912	4428640	3402880	1357320	
<b>Zumaque molido:</b>								
Q.	200139	155058	146244	134416	136558	150469	30902	
L.	4002780	3101160	3656100	3360400	12973010	14294555	3862750	

La producción sólo en Sicilia fué en 1913 de 100 000 quintales de zumaque sin moler y 215 000 de zumaque molido.

*Alemania* saca cada año de sus propios bosques unos 1 500 000 m<sup>3</sup> de madera

## Curtido de las pieles

La piel de los animales, especialmente de los ganados vacuno, caballar, lanar y cabrío, aunque esté depilada y descarnada (es decir, en estado

de encina para extracto, pero ha tenido la siguiente importación de materias curtientes:

	1912	1913	1920
Quebracho y maderas análogas . . . . . Q.	1 064 500	1 175 000	—
Algarrobilla, divi-divi, etc. . . . . *	72 753	63 542	—
Valonea, agallones, etc. . . . . *	91 852	171 739	—
Agallas . . . . . *	23 443	23 158	—
Mirabolano. . . . . *	103 443	117 229	—
Zumaque . . . . . *	37 722	23 831	—
Catecú, gambir . . . . . *	39 018	36 289	—
Corteza de encina . . . . . *	302 214	320 483	—
Corteza de pino . . . . . *	259 191	273 895	—
Mimosa y otras cortezas. . . . . *	403 017	433 355	—
Extracto de encina, de castaño, etc. . . . . *	355 141	357 173	24 384
Extracto de quebracho . . . . . *	121 584	172 775	74 172
Extracto de zumaque . . . . . *	19 200	8 011	1 123

Alemania exportó en 1913, 1 448 quintales de extracto de castaño y encina, 16 000 quintales de extracto de agallas, de zumaque, etc., y 201 549 quintales de extracto de quebracho.

El consumo total de materias curtientes en Alemania en 1910 fué de 378 000 t por valor aprox. de 81 000 000 ptas.

La Argentina poseía en 1914, 493 obrajes forestales y fábricas de extracto de quebracho con 78 147 000 pesos moneda nacional de capital que elaboraban por valor de 41 833 000 pesos (y ocupaban 19 700 obreros) a pesar de que 272 tenían instalaciones mecánicas con una potencia de 12 874 caballos. La mayoría de las fábricas están situadas sobre los ríos Paraguay y Paraná, y algunas existen en plena selva. El desarrollo de la industria del quebracho puede estudiarse sobre las siguientes cifras de la exportación de sus productos: rollizos, extracto seco y aserrín, debiendo advertirse que el extracto líquido ya no se obtiene, y el aserrín es en su mayor parte consumido por las tenerías del país (extraçtamos estos datos de la obra del Dr. M. Leguizamón Pondal):

Años	Rollizos		Extracto de quebracho		Aserrín	
	Toneladas	Pesos oro	Toneladas	Pesos oro	Toneladas	Pesos oro
1887	—	5 095	—	—	—	—
1888	7 001	172 700	—	—	—	—
1890	35 800	826 508	—	—	—	—
1894	74 358	962 687	—	—	—	—
1895	172 949	1 778 814	402	40 167	1 170 000	11 700
1900	239 836	2 398 362	5 957	595 701	141 000	1 407
1905	295 897	4 275 164	29 408	2 427 772	10 710	100
1910	341 969	5 604 430	53 231	4 429 357	2 622	25
1915	209 700	2 684 000	106 673	15 870 000	800	8
1916	161 700	2 321 000	97 579	19 663 098	54 800	548
1917	133 170	2 023 000	60 777	14 140 210	36 900	369
1918	14 766	240 534	13 2956	13 671 000	36 822	368
					105 105	1 634

Los Estados Unidos de América en 1908 importaron 70 000 t de extracto de quebracho sólido, en 1910, 45 000 t de madera de quebracho y en 1911 unas 42 000 t. En los inmensos establecimientos de los Estados Unidos se curten los tres quintos de las pieles producidas en el mundo.

de pellejo), no es conservable y fácilmente entra en putrefacción, aun durante la desecación, o con la humedad. Con el *curtido* (que ya se usaba 2000 años antes de Cristo) y más especialmente el *tanado*, las pieles se vuelven más resistentes, más tenaces, no entran en putrefacción, no se gelatinizan con agua hirviente, porque las fibras que han fijado la materia tánica (hasta 30 % y más) no se aglutinan durante la desecación y así queda una substancia fibrosa y no compacta ni córnea. La substancia coriácea de la piel, con el *curtido* se ha convertido en *cuero* (1). El cur-

*Inglaterra* importó las siguientes cantidades de materias curtientes:

	1909	1910	1911
Extractos curtientes . por libras esterl.	775397	749410	739329
Cortezas curtientes. . . . . Q.	27500	28200	33000
Mirabolanos . . . . . »	28000	43000	26000
Zumaque. . . . . »	121920	111120	113500
Valonea . . . . . »	219210	179210	125000
Agallas . . . . . »	6700	8000	—

*Francia* importó y exportó las siguientes cantidades de materias tánicas:

	1913	1914	1915	1916
<i>Importación:</i>				
Cortezas curtientes. . . . . Q.	42157	32379	99556	71969
Zumaque. . . . . »	69500	39700	44700	45000
Agallas . . . . . »	25899	33246	36470	20179
<i>Exportación:</i>				
Cortezas curtientes. . . . . Q.	152000	99000	27000	11335
Zumaque. . . . . »	686	713	21	267
Agallas . . . . . »	394	832	2260	2794

Antes de 1914, Francia consumía anualmente 600 000 t de madera de castaño para fabricar extractos curtientes, por valor de 40 000 000 francos (Córcega en 1909 produjo unos 250 000 quintales de extracto de castaño) y exportó en 1913 unos 1 100 000 quintales. Francia importaba aprox. 5 000 t de extracto de quebracho y exportaba más de 6 000 toneladas.

*España* importó: Palos y cortezas tintóreas y curtientes: 256 245 Kg en 1911; 678 636 Kg en 1912; 273 178 Kg en 1913 por 45 440 ptas.; 8 768 606 Kg en 1916 por 1 490 663 ptas.; 1 888 668 Kg en 1917; 3 261 504 Kg en 1918 por 554 456 ptas.; 1 333 370 Kg en 1919 por 226 673 ptas.; 335 479 Kg en 1920 por 57 031 ptas. (proveniente en especial de Francia, México y Colombia), 1 293 478 Kg en 1921 por 219 891 ptas. Extractos tintóreos y curtientes vegetales: 4 021 toneladas en 1911; 4 841 t en 1912; 6 111 t en 1913 por 6 600 000 ptas.; 3 388 t en 1916; 4 094 t en 1917 por 4 421 377 ptas.; 1 067 t en 1918; 7 979 t en 1919 por 8 617 614 ptas. (proveniente en gran preponderancia de la Argentina; en segundo lugar de Francia; y en menores cantidades de Italia, Estados Unidos, Gran Bretaña, Suiza, etc.), 4 340 t en 1920 por 4 687 082 ptas. (proveniente más de Francia que de la Argentina) y 3 061 t en 1921 por 3 305 531 ptas. (proveniente en grandísima preponderancia de la Argentina).—La exportación española de cortezas y otras materias curtientes fué: 4 627 t en 1911; 3 275 t en 1912; 2 590 t en 1913 por 362 557 ptas.; 11 269 t en 1916 por 1 577 611 ptas.; 4 667 t en 1917; 5 691 t en 1918; 10 560 t en 1919 por 1 478 381 ptas. (dirigida especialmente a Francia, Suiza e Italia), 5 014 t en 1920 por 701 915 ptas. (dirigida especialmente a Italia, Portugal y Francia), 3 136 toneladas en 1921 por 438 986 ptas.

(1) *Teoría del curtido*. En la primera mitad del pasado siglo *Davy*, *Séguin*, *Dumas* y *Berzelius* consideraban como una reacción química la absorción de tanino durante el curtido de las pieles. En 1858 *Knapp* definía el *cuero* como piel animal cuyas fibras no se apelmazaban entre sí durante la desecación, porque el tanino curtiente se había interpuesto entre ellas, ocupando los poros que las separaban; por lo tanto, según *Knapp*, se trataba de un simple fenómeno

tido de las pieles fué racional cuando se conoció con exactitud la anatomía de la piel y cuando se estudiaron los efectos de las materias curtientes sobre las diversas partes de la piel.

físico, y semejante parecer compartieron *Reiner* (1872), *Heinzerling* (1882), *Schröder y Pässler* (1892).

*Th. Körner* (1898-1903) sostuvo también que se trataba de un proceso físico, porque ni las materias curtientes ni las fibras constituyentes de la piel están electrolíticamente disociadas y por lo tanto no pueden combinarse para dar una especie de sal. También *Herzog, Adler y Wislicenus* (1904) están por la teoría física.

Como está comprobado que la piel absorbe en su superficie como una solución coloide, *Stiassny* (1908) sostiene que el curtido es un simple fenómeno físico de *adsorción*, porque el tanino no reacciona con ninguno de los productos de hidrólisis conocidos de las pieles. Y así como las materias colorantes son fijadas por el carbón, por la sílice y por la alúmina, sin que existan grupos químicos especiales para la combinación, también en el curtido todos los fenómenos conocidos apoyan la hipótesis física de la adsorción.

Según *Stiassny*, el proceso curtiente consiste en la *adsorción* de una sustancia coloide disuelta, por parte del gel de la piel y simultáneamente en transformaciones secundarias (polimerizaciones, oxidaciones, etc.), que sufre la materia adsorbida por la acción catalítica de la misma piel, y así el tanino absorbido se vuelve insoluble y el proceso irreversible. Más que una teoría puramente física, sería, por lo tanto, fisicoquímica.

También *Kohnstein* de Viena sostiene que el curtido es un fenómeno físico, fundándose en la falta de proporciones estequiométricas.

Por otra parte, *Müntz* (1870) y *Schreiner* (1890) sostuvieron que el curtido debía ser producido por un fenómeno químico, porque una misma piel absorbe siempre la misma cantidad de una materia curtiente dada; pero *Schröder y Pässler* objetan que bajo el límite de la máxima absorción, la cantidad fijada oscila al oscilar la concentración del baño curtiente y no existe razón estequiométrica alguna característica de las combinaciones químicas.

*Suida, Gelmo, Fahrion* (1903-1908) vuelven a la teoría química y sostienen que el curtido está precedido de tratamientos con ácidos o mordientes y por lo tanto puede ocurrir una ligera disociación o hidrólisis, como ocurre con la lana en el proceso de tintura; así el polvo de piel fija mejor los colores que la misma lana, y si no existen proporciones estequiométricas en la combinación se debe a que la piel está formada por fibrillas compactas y no por moléculas aisladas, como en las soluciones, y por lo tanto en el interior de la masa compacta las soluciones tánicas llegan con más lentitud, y a medida que penetran se empobrecen y se agotan.

*Fahrion* (1908-1910) observa que en el caso de curtido con aldehído fórmico no cabe hablar de sustancia coloidal, como el tanino, y por lo que respecta a la eliminación del alumbre o del tanino del cuero, por simple acción del agua, tratándose de *seudocurtido*, es decir, de compuestos inestables, fácilmente hidrolizables, cuando se ponen en contacto con el agua, el tanino se reparte entre la piel y el agua; en cuanto a la falta de proporciones estequiométricas, observa que si la piel fija más tanino de las soluciones concentradas que de las diluidas, ello está de acuerdo con la ley de la acción de la masa para las reacciones químicas reversibles.

Según *Heidenhain, Zacharias y Fahrion* (1908), así el proceso de tintura como el de curtido ocurrirían en dos fases: la física de adsorción y penetración de la materia tánica y la química subsiguiente de combinación de las sustancias curtientes con la piel. También *Garelli* (1907-1910), fundándose en sus experimentos de curtidos con tierras nobles (cerio, torio, zirconio) sostiene esta teoría y que todas las sustancias que en solución acuosa pueden dar origen por hidrólisis a hidratos o sales básicas (como las conocidas sales de cromo, de hierro o de aluminio) son capaces de curtir las pieles (es decir, la piel hidroliza y descompone las sales, que así depositan sobre las fibras de la *dermis* los hidratos o las sales básicas, y con éstas forman el cuero); y así *Garelli* obtiene curtidos con las

Si se da un corte neto en una piel fresca de buey, se distinguen perfectamente, auxiliándose si es caso con una lente, las siguientes capas: el estrato delgado exterior que forma la *epidermis* o *cutícula* (fig. 81), el estrato inmediatamente subyacente y de mayor espesor *l* que forma el *cuero* o *dermis* y constituye la verdadera piel, que formará el *cuero* después del curtido; debajo del cuero se halla la *capa grasa* de la piel *f*,

La epidermis comprende el estrato delgado coriáceo superficial formado por *queratina* y el *estrato mucoso* inmediatamente subyacente en el cual se hallan los bulbos que dan los pelos *h*; entre este estrato mucoso y la dermis existe otro estrato mucoso, la red de Malpígio, formada de células que llevan intercalados minúsculos *pigmentos* que dan luego el color a la piel. Mientras en las pieles frescas, los millares de *fibrillas* que se entrelazan en el tejido del dermis no son fácilmente visibles a simple vista, pueden en cambio distinguirse fácilmente una vez terminado el curtido. Son en efecto esas fibrillas las que

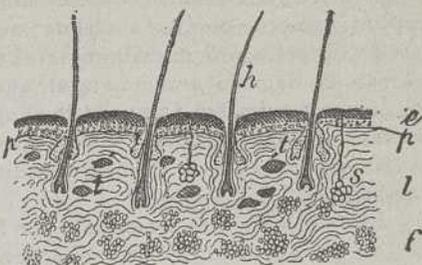


Fig. 81.

tierras nobles, es decir, con compuesto de elementos trivalentes  $Me^{III}$  (cerio, lantano y didimio) o tetravalentes (cerio IV, torio y zirconio; D. Zacharias en 1903 había curtido con sales estánnicas), y el curtido, como para el alumbre, es favorecido por el cloruro sódico (pero no debe éste usarse con las sales céricas, que desprecipitarían cloro).—Los curtidos más estables son aquellos en los cuales se verifica también en parte un fenómeno de oxidación (las sales al máximo ceden oxígeno y pasan a sales al mínimo), y los curtidos al alumbre, para el cual no se tienen sales al mínimo, son poco estables y no resisten ni aun a la acción prolongada del agua fría (*seudocurtidos*). Las sales de cromo son reducidas a óxidos por la piel y fijados por ella; los aceites y grasas deben oxidarse (formando oxiaácidos) pues de otra suerte no se completa el curtido.

R. Lepetit (Ann. de la Soc. chim. de Milán 1907, pág. 83) afirma que en el curtido de los cueros de suela y de palas de calzado no basta lograr la separación y estabilización de las fibrillas, sino que precisa provocar también el hinchamiento, llenando los intersticios entre fibra y fibra con los *flobafenos*, es decir, con las sustancias coloides en disolución y en suspensión en los extractos tánicos y constituidas por anhídridos internos de los taninos solubles y en parte por productos de condensación del formaldehído con polifenoles y ácidos fenolcarbónicos procedentes de los vegetales taníferos (según Nierenstein, los productos de reacción de la formalina con polifenoles tienen propiedades curtientes y hoy se practica con éxito con formaldehído el curtido de la piel de guantes: Trillat y Payne). También Weinschenk (1907-1908) cree haber hallado que el  $\alpha$  y el  $\beta$  naftol en presencia de aldehído fórmico llegan a producir el curtido de las pieles. Contra esta última patente surgieron críticas de Stiassny y Ricevuto (1908) quienes sostuvieron que el naftol no reacciona. Cuando se practica el curtido a base de quinonas (propuestas por Meunier y Seyewetz) el cuero se forma porque la hidroquinona derivada de la quinona reacciona con los grupos amínicos de los albuminoides. En el caso del aldehído fórmico se producen probablemente, por condensación aldólica, polímeros complejos coloides del aldehído fórmico (especialmente en presencia de carbonatos alcalinos), los cuales reaccionan con los complejos amínicos del mismo modo que el formaldehído y los aldeoles reaccionan con la anilina (pág. 200). Thuan (1909) halló que después del tratamiento con formaldehído, el curtido al cromo resulta mucho más rápido.

presentan gran afinidad para las materias tánicas, volviéndose así impu-  
trascibles. La masa de fibrillas compactas y apretadas que forman la capa  
de la piel hacia el pelo constituyen la llamada *flor*.

En la depilación de la piel (v. más adelante) se eliminan los pelos y  
también la epidermis y se deja descubierta la dermis con una superficie  
papilar cubierta por una finísima membrana *p* que rodea todos los orifi-  
cios de los pelos y da el brillo natural de la piel curtida; sus sinuosidades  
forman el llamado *grano* natural, que sirve para distinguir las pieles de  
los diversos animales. Después de eliminados los pelos, la epidermis, las  
partes carnosas, las fibras musculares, el rabo, las orejas, etc., queda  
la llamada *piel en verde* y más generalmente *piel fresca*, pronta a sufrir la  
curtumbre.

La piel seca está constituida por 50 % de carbono, 25 % de oxígeno,  
7 % de hidrógeno, 17,8 % de nitrógeno y vestigios de sustancias mine-  
rales.

Distínguense varios sistemas de curtido: a) *curtido al alumbre* o *curtido  
blanco*, empleando alumbre y cloruro de sodio; b) *curtido al aceite*, usando  
materias grasas; c) *curtido ordinario*, con sustancias tánicas; d) *curtido al  
cromo*, usando sales de cromo; además curtido al aldehído fórmico, pro-  
puesto por *Trillat y Payne*; curtido a la quinona, propuesto por *Meunier y  
Seyewetz*; curtido con naftoles, de *Weinschenk*; curtido con tierras nobles  
(cerio y torio) de *Garelli* (1907 y 1910).

*Garelli* (1914) obtuvoseudocurtidos hasta con nitrato de bismuto, y para  
impedir la separación de compuestos básicos por hidrólisis de las solucio-  
nes acuosas diluidas, agregó manita (o también glicerina) para obtener  
compuestos complejos solubles y no hidrolizables (ya preparados en 1901  
por *Vanino y Hauser*). *C. Apostolo* (1914) demostró que la piel puede absor-  
ber también sustancias suspendidas y no disueltas en el agua, y así obtuvo  
unseudocurtido hasta con azufre precipitado (o también con ácidos grasos:  
v. más adelante). *Knapp* había obtenido hace años una regular curtumbre  
con ácidos grasos, y *Garelli y Corridi* (1909) lograron unseudocurtido con  
jabones amónicos.

El *poder curtiente* de las diversas materias usadas en la práctica se  
puede establecer toscamente determinando la *temperatura de gelatinización*  
(*Tg*) o de abarquillamiento de las tiras de piel curtidas, calentándolas con  
agua. Las pieles mejor curtidas se gelatinizan a temperaturas más eleva-  
das; si indicamos por 100 la mejor curtumbre al cromo, para las otras  
curtimbres *Tg* resulta ser: 100 para el curtido a la quinona; 85-90 para el  
curtido al formaldehído; 80-86 para el curtido al neradol; 70 para el cur-  
tido vegetal (extractos curtientes vegetales); 58-60 para el curtido a los  
ácidos grasos y resinas; 50 para el curtido al alumbre, etc.

Sobre las pieles mal desecadas o frescas se desarrollan fácilmente  
diversos microorganismos, a veces peligrosos; pero no pueden preservarse  
con los antisépticos usuales (fenoles, formaldehído etc.), que ejercen  
acción curtiente), conviniendo mejor tratarlas con soluciones diluidísimas  
de ácido fórmico o con solución al 1 % de sosa cáustica o al 2 % de  
sulfuro de sodio a la temperatura de 18°.

Las pieles sin preparación procedentes de los mataderos se llaman  
*pieles verdes* y en tal estado una piel de buey pesa 30 a 40 Kg. pero al

terminar el curtimiento pesa sólo la mitad. Muchas pieles se importan de América meridional, en estado seco, y saladas o fumigadas. La piel de buey y toro da el cuero más grueso, para suelas de calzado, mientras que para suelas ligeras (*vaqueta*) sirve la piel de vaca; de las pieles de ternero se obtienen de preferencia las palas de calzado; de la de caballo, de cerdo y de foca se obtiene el material para los guarnicioneros; de las ovejas se obtiene la badana para la encuadernación de libros; de las cabras,

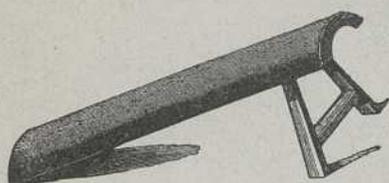


Fig. 82



Fig. 83

cueros para tafilete; de la cabra montés, del ciervo, de la gamuza, etc., por la curtumbre al aceite se obtienen las pieles de gamuza.

La preparación de las pieles para el curtido (reblandecimiento, apelmbrado, etc.), se lleva a cabo en las *tenerías* o *adobertas* del modo siguiente.

Las pieles son primero *reblandecidas* o *reverdecidas* inmergiéndolas por dos o más días (según sean verdes o secas) en agua, para separar las impurezas adherentes, la sangre, etc. Puede acelerarse el reverdecimiento, especialmente para las pieles gruesas y secas, agregando por cada m<sup>3</sup> de agua unos 3 Kg de sulfuro sódico cristalizado o bien 1 Kg de sosa cáustica. Para las pieles muy duras se procede a un abatanado previo. Luego se procede al descarnado rascando las pieles, por el lado carne o carnaza, apoyándolas en un caballete (fig. 82) y rascándolas con un cuchillo arqueado (fig. 83); vuelven a mantenerse en agua por 24 horas, se rasan de nuevo, se pasan al agua durante algunas horas, y se dejan sobre el caballete para que goteen. Abreviase toda esta operación pasando directamente las pieles reblandecidas a batanes ordinarios o formados por toneles o cajas rotatorias (fig. 84), o bien abatanándolas (*xurrándolas*) en cubas con agua fresca mediante mazos de madera.

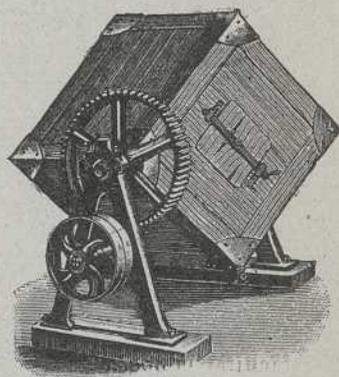


Fig. 84

Para eliminar los pelos (que están fijados a la epidermis y no a la dermis) se debe atacar o destruir la epidermis por diversos medios (fermentación pútrida, o acción de la cal, o de los sulfuros). La fermentación pútrida se obtiene salando la parte carnosa de la piel o rociándola con ácido acético bruto, doblando las pieles longitudinalmente con el pelo hacia fuera, superponiéndolas en cajas, o directamente en recintos tibios

(30-50°); de esta manera pronto se inicia la fermentación, con desarrollo de calor y de olores amoniacales; entonces se depilan en seguida las pieles sobre el caballete, con un cuchillo adecuado. Para evitar los inconvenientes de una eventual fermentación debida al exceso de temperatura, algunos ponen las pieles en tinas de cemento con un falso fondo de madera perforado y dejan gotear agua en la superficie durante 8-12 días, con lo que la temperatura no excede de 10-12° y se puede depilar fácilmente. Para las pieles ligeras, se logra la depilación macerándolas por 3 ó 4 semanas en tinas llenas de *lechada de cal* que se remueve un par de veces al día (*apelambrado*). La acción de la cal, como álcali, es reforzada por la acción de bacterias que se multiplican rápidamente; las pieles pueden absorber

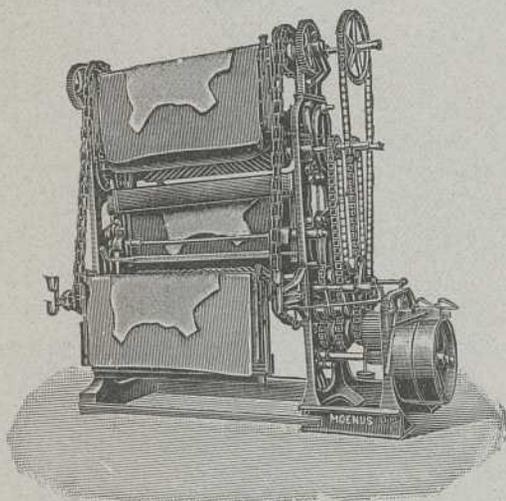


Fig. 85

hasta 2.3 % de cal. Existen encaladores con agitadores mecánicos que aceleran la acción de la cal y de las bacterias. En los encaladores se usan unos 6 Kg de cal viva por cada m<sup>3</sup> de agua o por cada 300 Kg aprox. de pieles frescas. Se acelera el proceso trabajando a temperatura superior a la ordinaria (hasta 30-35°) o agregando un poco de sosa cáustica o de sulfuro sódico. Las pieles más delicadas de pequeños animales se tratan con *sulfuros*, es decir, se embadurnan de una mezcla de una parte de sulfuro de ar-

sénico (oropimente) con 2-3 partes de cal apagada, o mejor, se usa sulfhidrato de calcio. En estos últimos tiempos, se emplea el sulfuro de sodio hasta para las pieles gruesas, porque se consigue fácilmente la depilación rascando las pieles (una vez lavadas) con un cuchillo, en sentido opuesto al del pelo, espolvoreándolas si conviene con un poco de arena o de cenizas para facilitar la operación (los pelos se utilizan en las fábricas de fieltros, pero los obtenidos con sulfuro se destinan a las fábricas de abonos). En las grandes tenerías la depilación se ejecuta con máquinas depiladoras especiales, como la representada en la fig. 85, donde las pieles van distendidas sobre tres o cuatro placas verticales de caucho y se presan luego contra cilindros rotatorios de cuchillas helicoidales con dos inclinaciones opuestas; un hábil operario en 8 horas de trabajo puede depilar algunos centenares de pieles. Las pieles elaboradas a máquina se revisan para completar la depilación en algunos puntos mediante la cuchilla curva común. Terminada la depilación, se lavan las pieles con mucha agua, se zurren sobre un ancho caballete con la parte-pelo arriba, y si es preciso, se completa el descarnado del lado opuesto rascando la piel con un cuchillo cortante o bien

mediante máquinas especiales de tambor con cuchillas helicoidales de doble inclinación como se ve en la figura 86 y que funcionan como máquinas de depilar; la carniza que se obtiene se mezcla con cal y se vende a los fabricantes de cola.

En muchas fábricas las pieles gruesas se someten a la *división* o *hendi-miento* mediante máquinas que homogenizan el espesor en toda la superficie y luego mediante un cuchillo de cinta sin fin que gira horizontalmente (fig. 87) y según el espesor, las cortan en 3-6 hojas, hasta de fracción de milímetro de espesor; pueden henderse hasta 500 pieles en 10 horas afilando automáticamente las láminas, y pueden henderse también las pieles

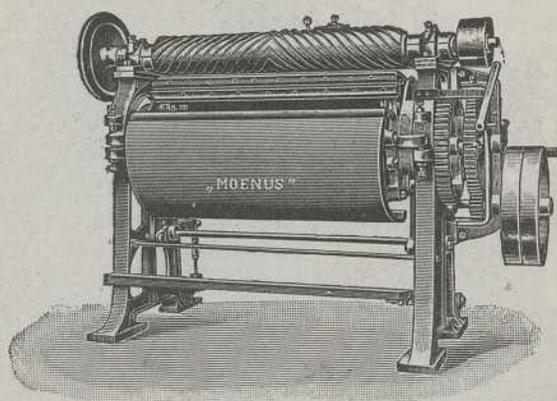


Fig. 86

curtidas. Dos cilindros bien regulados conducen la piel distendida contra la lámina cortante.

En muchas tenerías se va difundiendo el *desengrasado* de las pieles por expresión, pero mucho mejor con disolventes (bencina o tricloretileno: tomo I, pág. 186 y tomo II, nota de la pág. 291), usados en pequeña cantidad con objeto de eliminar el exceso de grasa de algunas partes, para hacerla depositar en las regiones más pobres, y así, con una distribución más homogénea, todas las operaciones del curtido resultan mejor. El exceso de grasa que se obtiene de la evaporación y recuperación del disolvente, se usa en las fábricas de jabón.

Después de estas operaciones queda la *dermis* o *piel en verde*.

Para conservar las pieles en verde, cuando no son curtidas inmediatamente, o para prepararlas mejor para el curtido al cromo, se someten al *picklaje*, es decir, se sumergen las pieles por casi una hora en una ligera solución de ácido sulfúrico y de cloruro de sodio de 9° Bé (7,5 g  $H_2SO_4$  y 80 g NaCl por litro); el ácido es rápidamente absorbido y la sal impide el excesivo hinchamiento; enjuáganse luego en una solución saturada de cloruro de sodio para eliminar todo hinchamiento, y así, con este curtido parcial, las pieles, una vez escurridas, pueden ser incluso embaladas (especialmente las de carnero). Para eliminar el picklaje de las pieles en el momento de la curtiembre, se lavan en un baño de sal al que se habrá

agregado un poco de bórax. Las pieles que fueron pickladas dan un cuero muy pastoso y permiten economizar material curtiente.

Por las operaciones hasta aquí descritas, las pieles pierden aproximadamente 12 % de su peso y después las que han sufrido el trata-

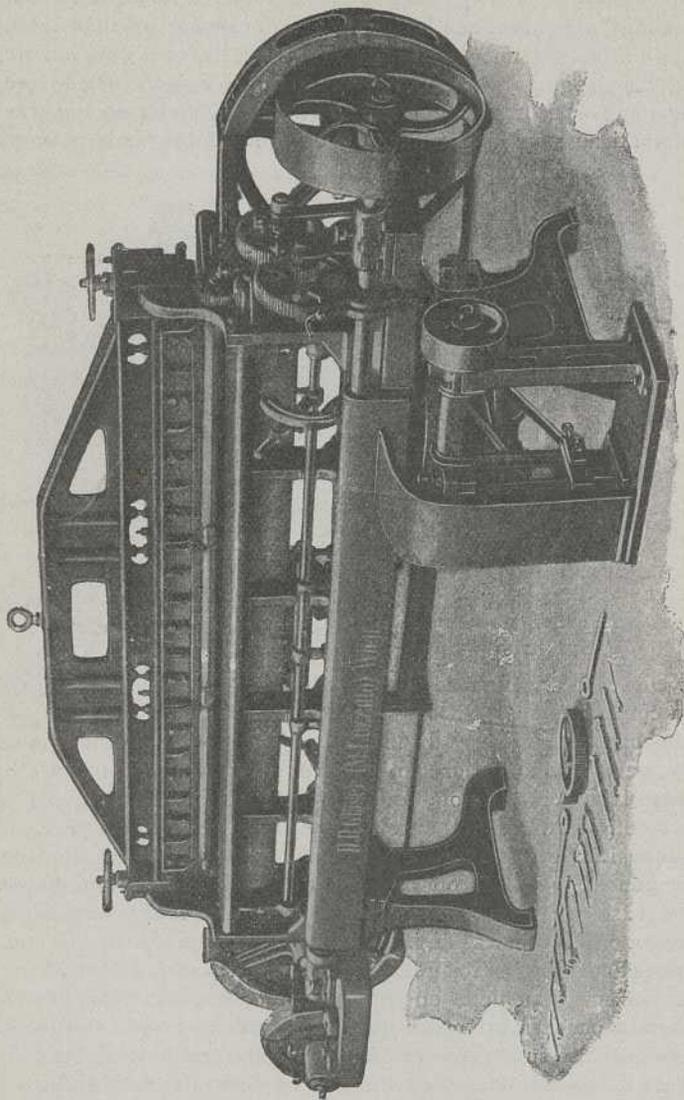


Fig. 87

miento a la cal se hacen *hinchar* inmergiéndolas sucesivamente durante varios días en diversos baños de harina de cebada o de salvado de trigo que se halle en plena fermentación ácida y al cual se agrega también ácido sulfúrico o sulfuroso, o ácido láctico (o mejor, anhídrido láctico disuelto en lactato amónico, según *Boekringer*, D. R. P. 234584 de 1909), o

ácido acético, y así se descomponen los jabones de calcio que se encuentran sobre las pieles; los ácidos se separan en la superficie y las sales de calcio, solubles, se eliminan por el lavado. Habíase usado para el hinchamiento de las pieles 10 % de una papilla de palomina o de excrementos de perros, que contiene hasta 37 especies de bacterias y cuya acción era debida a una mezcla de enzimas, como la pepsina, la pancreatina, y de aminas clorhidratadas provenientes de la descomposición del ácido úrico; pero estas enzimas desfilen la gelatina de la piel, que luego es expulsada junto con la cal, por loción con agua tibia. En lugar del estiércol hoy día se usan de preferencia cultivos bactericos seleccionados, como la *erodina* y el *esco* y como substancias enzimáticas se emplean el *oropon* (pancreatina y sales amónicas) y el *diastofor* (tomo I, pág. 845). La piel se vuelve al cabo de algunos días amarillenta, semitransparente y se ha hinchado hasta duplicar casi su volumen. Para evitar un hinchamiento excesivo se agrega al baño un poco de materia tánica. Para seguir mejor la eliminación de la cal (*descalado*) el tratamiento ácido se puede hacer en las cubas o toneles giratorios usuales, con agua a 30° y 500-800 g de ácidos por cada 100 Kg de pieles, agregados en 3 veces. Ensayos repetidos con fenolftaleína permiten apreciar el momento en que la cal queda eliminada. Para la eliminación completa, además de los ácidos ya citados, se usaron también bisulfito sódico, ácido fórmico, ácido cresolsulfónico, etc.

Todas estas operaciones preparatorias son necesarias para poder después iniciar el verdadero *curtimiento* sobre un material más homogéneo y más permeable respecto a las materias taníferas, las cuales se fijan después en cantidades que llegan a 30 % de la dermis seca (1). La curtumbre se puede efectuar por los siguientes procedimientos:

#### 1) Curtido ordinario con substancias tánicas:

a) *Curtumbre por infusión*. Usase para pieles ligeras, haciéndolas pasar en el tiempo de 6 a 9 semanas por sucesivos baños taníferos, cada vez menos diluídos, a fin de obtener un curtido gradual y penetrante; en cada baño se remueven las pieles y antes de pasar de uno a otro baño se dejan gotear, se exprimen y se zurran para facilitar la absorción del tanino.

b) *Curtumbre en fosas (noques)*. Habíase empleado mucho, y hoy día se usa para los cueros de suelas. Pónense 50 ó 60 pieles en una cuba de cemento o de madera enterrada, alternándolas con capas de materias taníferas (*casca*) trituradas o pulverizadas (cortezas, maderas, etc.); después se llenan todos los espacios vacíos con el mismo polvo y se cubre todo con

(1) Desde 1900 se va extendiendo el uso del desengrasado de las pieles con bencina (pág. 289) antes de iniciar el proceso de curtumbre. Este desengrasado, propuesto y aplicado en diversas naciones por *Popp*, *Beker*, *Sagar*, *Kreuse* y otros, con disposiciones de variada forma, tiene la ventaja de acelerar y volver más homogéneo el proceso del curtido, porque en las pieles naturales la grasa está irregularmente distribuída y dificulta la penetración de las materias curtientes. En Italia, en 1920 comenzó a funcionar una gran instalación según el método de *Sagar*, en la tenería de Galliate (Novara) de la *Soc. Anónima A. Rejna* de Milán, que practica el desengrasado de las pieles incluso por encargo de otras tenerías.

agua; ciérrase herméticamente con una tapa y se deja así en reposo unos 2 meses, después de los cuales se pasan las pieles a una segunda fosa, con algo menos de materias curtientes y se dejan otros 3 ó 4 meses; finalmente se ponen en una tercera fosa, con una cantidad menor todavía de materias tánicas, y se dejan en ella unos 4 ó 5 meses.

Sólo las pieles muy gruesas y muy resistentes se pasan todavía a una cuarta y a una quinta fosa, sufriendo así un curtimiento de más de dos años, con un consumo aproximado de 5 veces de materias taníferas molidas, con respecto al peso de la piel seca.

El fin de la curtumbre se reconoce cortando netamente la piel en un punto y observando si la sección es uniforme, sin capas córneas o carnosas y si el grano no se agrieta doblando cautamente la piel (1).

c) *Curtimiento acelerado.* Da también mayor rendimiento de cuero y ha sido ensayado y aplicado de muy diversas maneras: sumergiendo y comprimiendo las pieles en los baños de materias tánicas relativamente concentrados, obtenidos con los extractos modernos, muy activos, y con cierto grado de acidez para impedir el arrugamiento de la piel y haciendo circular con bombas los líquidos curtientes del baño sin remover las pieles; o removiendo éstas en barriles o cilindros giratorios, que se hunden hasta la mitad en una cuba de líquido tánico, de suerte que las pieles se estrujan con fuerza a causa del movimiento. Algunos, por fin, usan procedimientos de difusión, poniendo el baño tanífero en sacos formados por diversas pieles cosidas entre sí, y otros han aplicado el procedimiento de la curtumbre al vacío, para hacer penetrar mejor el líquido curtiente, y ejerciendo al mismo tiempo y automáticamente a intervalos regulares, fuertes presiones sobre las pieles, acelerando si es caso la operación por un calor suave, etc. Con los procedimientos acelerados (v. también el uso de la quinona en la D. R. P. 206957 de abril de 1907) el curtimiento puede quedar terminado en 6 u 8 semanas, comprendidas las operaciones preparatorias. La curtumbre escueta puede durar hasta sólo 30 horas si se usan toneles giratorios con baños taníferos muy concentrados y calientes (8 a 10° Bé). Con este procedimiento acelerado es empero indispensable eliminar previamente de las pieles hasta los últimos vestigios de cal, mediante ligeros baños de ácido fórmico o ácido láctico. Otro método rápido muy usado es el del curtido al cromo, y también el método al aldehído fórmico, propuesto por *Payne*. Según la pat. francesa 485044 de diciembre de 1917, de *F. Gilardini*, se puede obtener un curtido *instantáneo* usando extractos tánicos concentrados (25-30° Bé) que pasan a presión a través de la piel enrollada sobre un cilindro perforado, mientras al exterior se hace el vacío, con lo que el líquido curtiente penetra en pocos minutos, y no tiene tiempo de atacar la piel a pesar de la fuerte concentración. Pero mejor que todas resulta la curtumbre con el tanino artificial, *neradol D* y *ND* (páginas 280 y 281) que también se usa para curtidos

(1) *F. Carini* (Ann. d. Soc. chim. de Milán 1903 pág. 23 y 1904 pág. 144) ha propuesto el empleo de la balanza hidrostática para deducir directamente del peso húmedo el de la piel seca, sin desecarla, siguiendo así a la piel en todas las fases de su elaboración, desde la entrada en el establecimiento en estado más o menos húmedo, y a través de los baños de hinchamiento y curtumbre, para conocer también en cada instante la cantidad de materia tánica fijada.

preliminares que deban completarse con los extractos tánicos comunes, logrando así una notable economía de éstos y obteniendo también un aumento de peso, pero una coloración más clara y una morbidez superior.

El curtido acelerado está facilitado por la acción mecánica de alternadas compresiones que se producen sobre las pieles que son curtidas en cajas giratorias (fig. 84) o más comúnmente en grandes toneles giratorios (batanes, fig. 88) de unos 2 m de diámetro y hasta 2 1/2 m de longitud, con una corona dentada alrededor de uno de los fondos, movido por un pequeño engranaje tanto en un sentido como en el opuesto. Una gran puerta con guarniciones de goma para el cierre hermético sirve para la carga y descarga de las pieles, por grandes que sean. A través del eje hueco se introduce el líquido curtiente y el agua. La pared interna está provista de unas 40 grandes clavijas de bronce o de madera, con la cabeza de mayor

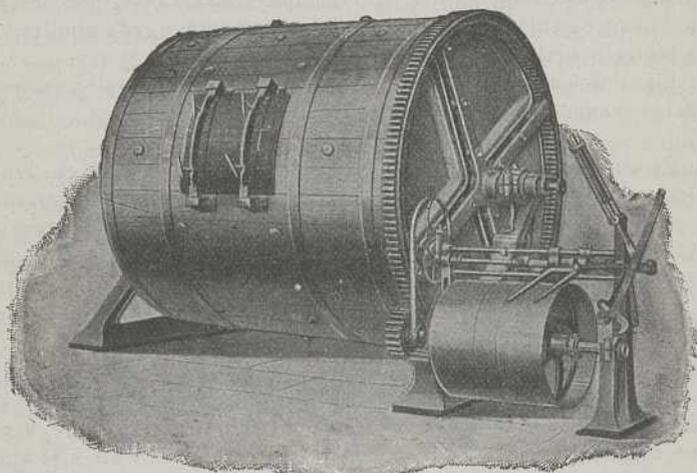


Fig. 88

diámetro, dispuestas en tres filas. Se da al batán una velocidad de 8-10 vueltas por minuto, con una carga de 600-700 Kg de pieles y casi 2000 Kg de solución tánica. De tal modo se consumen unos 3 caballos. Cuando el batán gira, las pieles son elevadas por las clavijas hasta cierta altura, y luego caen con cierta fuerza en el líquido y sobre las pieles no elevadas; con estas alternadas y repetidas presiones y frotamientos continuos y contorsiones variadas (invirtiendo a menudo el sentido de la rotación) el baño curtiente penetra cada vez mejor en la piel y la masa se calienta. En 40 horas el batán ejecuta unas 25000 vueltas; debe mantenerse la temperatura entre 25° y 35° y la densidad del líquido se refuerza de vez en cuando para que no descienda por debajo de cierto límite. En el curtido al cromo se mantiene la temperatura algo más baja. Algunos agregan un poco de aceite al batán para disminuir el rozamiento de las pieles y para consumir menos fuerza motriz. También aumentando el volumen del líquido curtiente disminuye el rozamiento, y esto conviene para ciertas pieles ligeras; pero si aumenta demasiado el volumen, no se tiene la curtumbre rápida característica del uso del batán.

2) El **curtido al alumbre** o *curtido blanco* se aplica a menudo a las pieles ligeras y finas de cordero, de carnero y de cabra, pasándolas una vez depiladas a las cubas de cal y después al hinchamiento en los baños ácidos, como para los cueros al tanino, para eliminar la cal, y se introducen luego en los baños de curtido con soluciones de alumbre o de cloruro de sodio, sin impregnarlas de sustancias grasas. Para una veintena de pieles se preparan baños con unos 1500 gr de alumbre, 500 gr de cloruro de sodio en 50 litros de agua tibia. Las pieles bien impregnadas de este baño se amontonan aparte por dos o tres días, y luego se exprimen, se lavan y se dejan secar al aire.

Las operaciones finales se verifican de la manera indicada más adelante.

En general, el curtido con alumbre es rápido, y el alumbre se combina con la parte coriácea de la piel, volviéndola conservable; pero este curtido no es tan estable como el de tanino y por prolongada ebullición con agua la piel así curtida puede aún gelatinizarse.

En lugar del alumbre y del cloruro sódico hoy se emplean a menudo las sales de cromo (alumbre y cloruro de cromo).

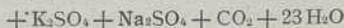
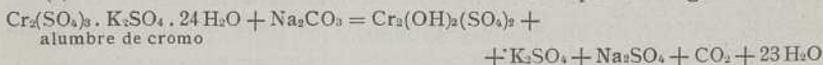
3) El **curtido al cromo** (ya patentado por *L. Knapp* en 1861) ha adquirido gran importancia en estos últimos años (desde 1895) por su rapidez y por dar cueros para calzados muy resistentes a la humedad y usados a menudo para correas, etc. Tanto el curtido al alumbre como el curtido al cromo dan un cuero ligero, mórbido y tenaz, pero el curtido al cromo es mucho más resistente al agua hirviente y a la tracción que el cuero de curtido vegetal.

Con el curtido al cromo la piel fija sólo 3 a 4 % de óxido de cromo y por esto la piel curtida al cromo se vende a medida y no al peso. Las pieles curtidas al cromo si se secan ya no pueden volver a hincharse, y por lo tanto en cuanto acaban de curtirse deben someterse al tinte y al apresto.

La curtumbre al cromo puede hacerse en un solo baño o en dos baños, a la temperatura de 25-30°. En el primer caso las pieles se introducen directamente en una solución de una sal básica de cromo, mientras en el segundo caso la piel se embebe primero de solución de ácido crómico (solución de bicromato potásico o sódico adicionada de ácido sulfúrico o ácido clorhídrico) que por sí misma no curte, pero es absorbida; después del enjuague se pasa la piel a un segundo baño que contiene una sustancia reductora (mejor tiosulfato sódico, y a veces sulfito o bisulfito sódico, ácido arsenioso, agua oxigenada, ácido nitroso, etc.).

a) *Curtido al cromo en un solo baño.* Fué introducido en la práctica y patentado en 1890 por el norteamericano *Dennis*. La solución de sal de cromo básica se obtiene tratando el alumbre de cromo con la sosa precisa para obtener el grado de basicidad deseado, y en lo posible correspondiente a la fórmula  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ , el cual se obtiene también de una solución de bicromato potásico con ácido sulfúrico y uno de los reductores usuales (1).

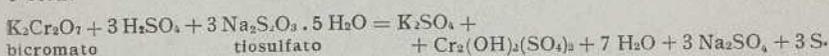
(1) La formación del sulfato básico de cromo se explica del siguiente modo



Para preparar el baño de curtido se disuelven 100 Kg de bicromato potásico en 500 litros de agua, se agregan cautamente 90 Kg de ácido sulfúrico concentrado y luego una solución preparada con 150 Kg de tiosulfato sódico en 200 litros de agua. El fin de la reducción se reconoce por el hermoso color verde de la solución, o también diluyendo algunas gotas con agua, precipitando con ligero exceso de amoníaco en caliente y filtrando; el líquido filtrado debe ser incoloro y no amarillo. El curtido de las pieles se practica mejor y más rápidamente en los usuales batanes (las pieles gruesas en uno o dos días, las ligeras en pocas horas). Reconócese si el curtido está terminado practicando un corte neto en la región más gruesa de la piel y viendo si el color es verde azulado hasta en los puntos más internos; o bien suspendiendo un pedacito por algunos minutos en agua hirviendo no debe arrugarse.

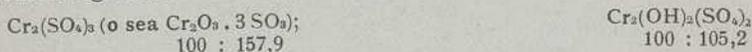
b) *Curtido al cromo en dos baños.* El primer baño se prepara p. ej. con 1000 litros de agua, 10 Kg de bicromato potásico y 5 Kg de ácido clorhídrico por 250 Kg de pieles; si las pieles hubiesen sufrido el pickelaje (pág. 289) se necesitaría menos ácido; en muchos casos se emplea mayor cantidad de bicromato. Para el primer baño se pueden usar tinas con aspas o los usuales batanes, y la duración del baño se prolonga hasta que la piel está interiormente teñida de amarillo hasta en los puntos de mayor espesor; déjense luego escurrir las pieles por algunas horas al abrigo de la luz y después se deja entrar en el batán el segundo baño, reductor, formado por 1000 litros de agua, en los cuales se hayan disuelto unos 25 Kg de tiosulfato sódico y 13 Kg de ácido clorhídrico para los señalados 250 Kg de pieles. De ordinario estos reactivos se agregan al batán alternativamente, en varias veces; el curtido en el segundo baño dura algunas horas y cuando más un día si se trata de pieles pesadas; al fin se agrega un ligero exceso de tiosulfato para neutralizar un posible exceso de ácido y

o bien:

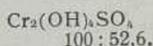


En el primer caso a 100 Kg de alumbre corresponden 10,6 Kg de carbonato sódico anhidro y en el segundo caso a 100 Kg de bicromato potásico corresponden 100 Kg de ácido sulfúrico puro y 192 Kg de tiosulfato sódico cristalizado.

El grado de basicidad se puede expresar por la razón entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{SO}_3$  y si suponemos igual a 100 el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para las tres sales tendremos:

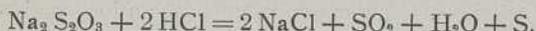


y para la sal básica:



El sulfato básico de cromo, en el baño de curtumbre, libera por hidrólisis sal básica en solución coloide y ácido; la piel absorbe más rápidamente el ácido (y para evitar el hinchamiento de la piel se debe a veces agregar sal) y después también la sal básica, pero cada vez más lentamente, y en el interior de la piel experimenta un cambio de estado, *no reversible*, pasando de *sol* a *gel* (*Química inorgánica* tomo I, Soluciones coloides); a medida que estos productos hidrolizados son absorbidos, en la solución restante prosigue el proceso de hidrólisis, y mientras se retrasa la absorción del ácido, aumenta la de la sal básica, de suerte que al principio en el baño la basicidad aumenta, pero luego disminuye; como el proceso, según lo dicho, no es reversible, el curtido se completa rápidamente.

aumentar la basicidad de la sal de cromo fijada y para separar ulteriores cantidades de azufre en el interior de la piel. El azufre que siempre se separa en los baños de tiosulfato (v. reacción en la última nota) es absorbido en parte directamente por la piel como demostró G. Apostolo (v. más atrás) y en parte transforma el tiosulfato en tetra- y pentationato sódico  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  y  $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$ ; parte del azufre libre proviene de la acción del ácido sobre el tiosulfato:



Cuando se opera en un solo baño, como hoy día se hace más generalmente, se emplea la *cromobase*, o sea un sulfato básico, de la casa Lepetit, Dollfus y Gansser, verificando las mismas operaciones antes descritas (baño único con 8-10 Kg de cromobase por 100 Kg de piel). Algunos han recomendado el lactato de cromo, porque el ácido láctico reduce ya en frío las sales de cromo.

El curtido en dos baños da pieles más mórvidas y más llenas al tacto.

4) **Curtido al aceite** o *gamucerta* (o *curtido blanco francés*). Se emplea para obtener pieles muy mórvidas, como las de guante, de peletería, etc. Se emadurnan y se frotran las pieles de gamo, de ciervo, de cordero, de cabrito, etc., con grasas varias u otras substancias (aceite de pescado, grasa de lana, *degrás* (pág. 609 del tomo I), parafina, yema de huevo, alumbre, ácido fénico, cloruro de sodio, etc.), y según Garelli y Apostolo (1914) también ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, etc. o bien ácidos resinosos como los de la colofonia, o mejor según *Fahrion* con ácidos grasos no saturados, y a ser posible con dos o más dobles enlaces, que son absorbidos, con repetidas manipulaciones, zurrados y desecaciones en locales tibios hasta completo agotamiento de la grasa, la cual, sin volver impermeable a la piel, la hace susceptible de lavado sin que pierda el curtido. Por último se elimina la poca grasa de la superficie lavando con una solución de sosa, formándose así la emulsión llamada *degrás* usada para el curtimiento de otras pieles más bastas. Para pieles fuertes (de vaca, caballo, buey, búfalo) destinadas a los trabajos de guarnicionería, se efectúa la curtimbre en alumbre, sin pasar previamente las pieles por la cal, y se termina por una especie de curtimiento al aceite (*curtido blanco húngaro*), que conduce a cueros de gran resistencia a la tracción.

5) **Curtido mixto**. De los diversos sistemas propuestos, el más antiguo, usado en Dongola (ciudad de la Nubia) e introducido en Europa por los árabes, es el *curtido Dongola* que consiste en inmergir las pieles en verde, por una semana, en un baño ligero de gambir, y terminar el curtido por 12 horas en un baño tibio de alumbre y de sal.

Las pieles curtidas se someten finalmente a trabajos de **acabado**, que se practican de diferentes maneras, según el tipo de las pieles o cueros.

a) *Tendido, escurrido y estiramiento*. La piel curtida y todavía mojada se extiende sobre un tablero montado sobre ruedas y cargado en otro carretón para obtener movimientos longitudinales y transversales (fig. 89); el estirado se logra haciendo pasar por encima de la piel, lado flor, una

cinta giratoria sobre dos poleas, que lleva láminas inclinadas (*estiras*) de bronce, o de ebonita o de vidrio, etc., de bordes redondeados que frotan y exprimen más o menos fuertemente la piel para expulsar el agua y suprimir dobleces. Mejor tipo de máquina para este objeto es la representada en la figura 90, que en vez de cinta de estiras lleva un cilindro de bronce con aletas helicoidales

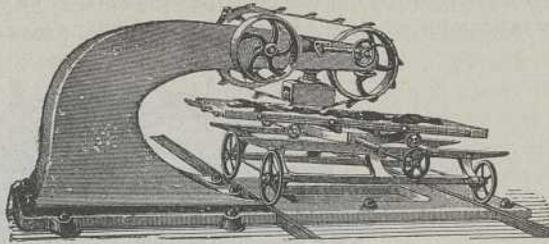


Fig. 89

de doble inclinación, por lo cual mientras exprimen, extienden la piel; úsanse también máquinas semejantes a las empleadas para descarnar (figura 86, pág. 289): con tales máquinas u otras de cepillos rotativos se pueden «tender al viento» 500 a 1000 pieles en 10 horas.

b) Antes de llevar las pieles a los desecadores con circulación de aire, para evitar que se agriete la flor, se les da una ligera capa de aceite (*oleatura*) y después se someten al *engrase* empleando aceites de pescado,

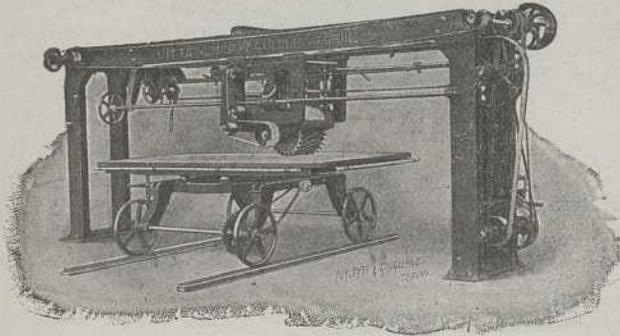


Fig. 90

de lino, de ricino, lanolina, degrás, yema de huevo, sebo, estearina, parafina etc., según el tipo de piel y la rigidez o morbilidad que se desea obtener (palas o suela, correas etc.).

Se frota la piel

a mano con una muñeca embebida de grasa líquida o fundida, y luego se suspende en locales calientes, donde en 24 horas toda la grasa penetra en la piel; en las grandes tenerías el engrase se realiza en batanes especiales, por los que cuando conviene se hace circular aire caliente (1).

(1) He aquí la *composición química* media de las pieles curtidas, engrasadas y no engrasadas:

	buey		becerro		caballo	
	no engr. %	engras. %	no engr. %	engras. %	no engr. %	engras. %
Agua . . . . .	18	14,6	18	14,7	18	13,2
Substancias minerales . . . . .	0,6	0,5	0,8	0,6	1,1	0,8
Grasa. . . . .	0,8	12-25	0,8	12-25	0,8	16-35
Subst. tánicas solubles en agua . . . . .	3,5	2,9	4	3,3	3,1	2,2
Subst. tánicas insolub. en agua . . . . .	1,8	1,4	1,6	1,3	1,8	1,3
Subst. tánicas combin. insolub. . . . .	29	24,2	29	23,9	31	23
Dermis . . . . .	46,3	37,5	45,8	37,7	44,2	32,8

c) Generalmente sigue el *raspado* que consiste en extender la piel sobre un cilindro de caucho (fig. 91) empujado contra otro cilindro rotativo, provisto de láminas de doble hélice, la mitad dirigida hacia la derecha y la otra mitad dirigida hacia la izquierda; ráspanse con tales máquinas

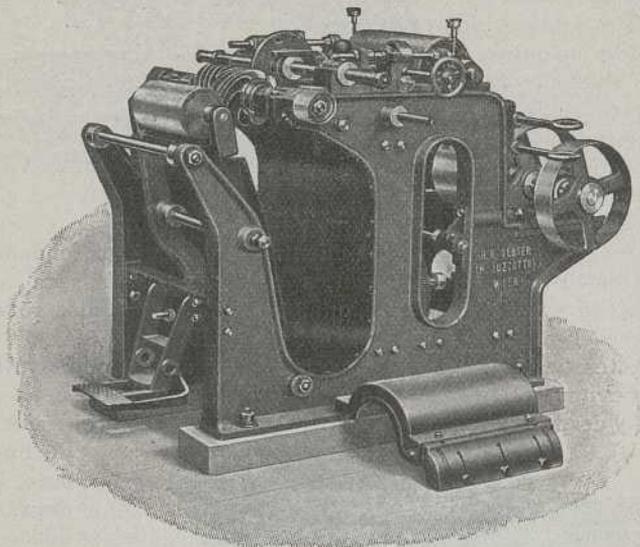


Fig. 91

200-300 pieles en 10 horas; para *igualar* las pieles aquellas láminas están dispuestas en hélice en una sola dirección.

d) Sigue la *desección* de las pieles, que se practica con cuidado en locales con circulación de aire, preferiblemente seco mejor que caliente

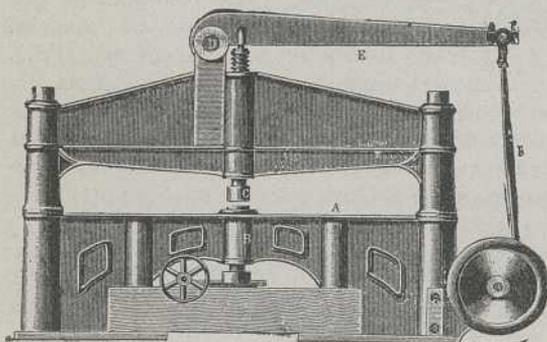


Fig. 92

(regúlase atendiendo a termómetros o higrómetros) y no se produce la desecación completa para poder realizar mejor las subsiguientes operaciones de acabado y para impedir que las fibras se peguen entre sí y endurezcan. Las pieles ligeras tienden a contraerse y a deformarse y por esto se clavan sobre tableteros o sobre bastidores,

con clavos de latón, especialmente si se trata de pieles curtidas al cromo, que se venden por extensión y no por peso. Para homogeneizar la humedad de las pieles gruesas en todas sus partes, se extienden durante una noche en serrín de haya ligeramente húmedo.

e) Las pieles así secadas y homogéneas deben volverse menos rígidas, más móbidas, separando las fibras pegadas y endurecidas, y para esto se doblan y estiran en todos sentidos mediante la operación del *zurrado*. Las pieles ligeras se pueden zurrar a mano, doblándolas, extendiéndolas y haciéndolas correr por encima de un hierro no cortante, curvado en forma de media luna (o también por encima del borde de una mesa). De ordinario se emplean máquinas zurradoras, constituidas por un brazo de palanca con movimiento de vaivén que lleva en un extremo dos rulos superpuestos y los cuales sujetan y hacen correr la piel extendida sobre un tablero, y al mismo tiempo un hierro zurrador dispuesto delante de los cilindros frota con más o menos fuerza la flor de la piel; en el extremo opuesto la piel se sostiene a mano o con una pinza automática.

f) Para aumentar la compacidad del cuero de suelas de zapatos, y para volverlo más resistente al desgaste por rozamiento, se someten esas pieles al *batido* o *martilleo* a fuerte presión, mediante un pistón de bronce maniobrado por un brazo de palanca (figura 92) que puede batir 200 cueros en 10 horas. El cuero demasiado batido resulta manchado.

El batido puede ser ventajosamente substituido por el *cilindrado*, que da un trabajo más

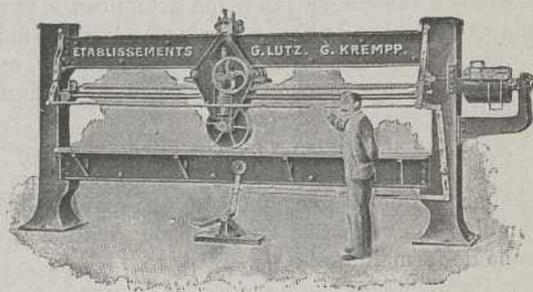


Fig. 93

uniforme, más rápido, y alcanza la presión de 30000 Kg. La máquina de carro para el cilindrado consiste en un robusto piso rígido en el cual se apoya el cuero (fig. 93) mientras lo comprime una polea de bronce fijada en un carro superior pesadísimo, de acero fundido, que corre en uno y otro sentido movido por un mecanismo de tornillo sin fin.

g) Muchas pieles se someten a *abrillantado* y para obtener un buen lustre resistente deben privarse ante todo de grasa y secarse, y si la flor de la piel ya es de por sí demasiado grasa, se frota con una solución al 5 % de ácido láctico o de amoníaco; una vez seca se le da una mano ligerísima de aprestos especiales (soluciones acuosas de albúmina de huevo y leche, y otros aprestos ligeramente coloreados, llamados *seasoning* y preparados por casas especialistas), se deseca rápidamente en caliente y se somete a la acción de la máquina de abrillantar, que consiste en un brazo de palanca con movimiento de vaivén, cuyo extremo lleva una pinza que sostiene un cilindro brillante de ágata o de vidrio, que se apoya y mueve sobre la piel dispuesta en un piso algo elástico, y se trabaja hasta obtener el brillo deseado.

h) Si el bloque o cilindro de vidrio o de ágata, en vez de tener brillo, está finamente rayado, se obtiene sobre la flor de la piel un *chagrinado* o sea una superficie rugosa y finamente granada; para obtener un *chagrinado* o *agranelado* aun más marcado (cordobanes) se doblan las pieles sobre sí mismas, con la flor hacia adentro, y se frotan ligeramente con un

utensilio de corcho (*margarita*, fig. 94); con esta operación la flor se levanta un poco y queda más mórbida; el mismo efecto se consigue pasando la piel así doblada a través de dos grandes cilindros superpuestos que giran a velocidades distintas. Para obtener el *satinado* el rulo es de bronce o de acero.

*Impresiones* más marcadas y profundas para conseguir la apariencia de la flor de pieles de cabra, de foca etc. para usos de valjería y encuadernación, resultan mediante calandrias convenientemente grabadas, calentando el cilindro superior para obtener una impresión más estable.



Fig. 94

Las pieles que no deben presentar grano, sino una superficie lisa, se friegan primero por ambas caras con piedra pómez o mejor con una suerte de muela ahusada giratoria, de fundición granulosa y revestida de esmeril, (fig. 95) contra la cual se oprime suavemente la superficie de la piel; algunos completan la operación frotando la cara de la flor, es decir, la correspondiente al pelo, con un madero semejante al de la figura 94, pero con la superficie lisa y revestida de corcho.

i) Ciertas pieles y cueros deben ser *impermeabilizados* sumergiéndolos en baños de jabón y cola, pasándolos al cabo de dos horas a una solución acuosa de alumbre y de cloruro sódico. Obtiénense buenos resultados también con una solución al 2 % de gelatina y subsiguiente paso por un baño de formalina al 5 %.

Para obtener *cuero endurecido* destinado a ciertas suelas sirve también la acción del formaldehído al 2 % durante 28-48 horas y para las pieles al cromo, un baño de 8 % de sulfato de alúmina y 1 % de ácido sulfúrico.

k) Ciertas pieles son *aprestadas* para aumentar el peso, haciendo que absorban substancias amiláceas o dextrina (es muy usada la *brillantina* que contiene más de 60 % de dextrina, 9 % de almidón soluble, 5 % de maltosa y 25 % de agua) en solución densa, operando por un par de horas en los batanes usuales a 25-30°; se aumenta la carga si se agrega sulfato de magnesio o cloruro de bario. *Cárganse* las pieles también con exceso de curtumbre, con aceites y grasas, con residuos sulfíticos de las fábricas de celulosa, con glucosa, sulfato de bario, cloruro de bario, sulfato de magnesio, etc.

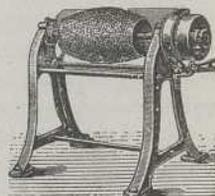


Fig. 95

l) El *blanqueo* y la *tintura de las pieles* se obtiene por los métodos más variados, que sirven para las fibras textiles, especialmente las animales (lana y seda) como se expone más adelante en los correspondientes capítulos. Para el *blanqueo*, que prepara las pieles para los tintes claros, se usa agua oxigenada, ácido sulfuroso, sulfitos, ácido oxálico, permanganato y subsiguiente paso por un baño de bisulfito sódico, baños diluidos de hipoclorito sódico, etc., etc.

La *tintura* de las pieles de curtido vegetal o al alumbre se lleva a cabo a la temperatura de 40°; las curtidas al cromo se tiñen a 60°. La tintura rara vez se realiza a la brocha, a veces en cubas o en tinas de devanadera,

más comúnmente en batanes. Las diversas materias colorantes y los mordentes empleados son los mismos que se emplean en la tintura de fibras textiles (v. el correspondiente capítulo).

El cuero blando de palas de calzado se tiñe en negro por el lado carne extendiendo soluciones concentradas de acetato y sulfato de hierro y después se engrasa con aceite, cera, jabón y negro de humo; luego se alisa y se frota con maderas duras y lisas, hasta obtenerlo lustroso.

Para pieles y cueros especiales se procede hoy día a las más variadas y brillantes tinturas con colores de anilina básicos o sobre mordentes, preparando primero las pieles con la inmersión durante 12 horas en agua fría en la cual se ha desleído una yema de huevo por cada piel. La tintura se practica después en baños a la temperatura de 30°. Algunos cueros también se barnizan con los barnices ordinarios a base de resina, y para atender al considerable consumo de pieles grandes para carrocerías se ha ideado dividir en dos hojas las de vaca y de buey, aplicando la parte más resistente para los fuelles y la parte carnosa para los asientos, etc.

Para que no se formen eflorescencias blancas causadas por el uso de aguas duras, debidas a la combinación de la cal con las materias grasas del adobo, han propuesto algunos la substitución de las grasas por aceites minerales, que no dan sales de calcio, o bien lavar las pieles con ácido láctico o fórmico diluidos, que forman sales de calcio solubles. En vez de las grasas ordinarias, han propuesto algunos emplear en el curtimiento los anhídridos o las lactonas de los ácidos grasos, porque forman más lentamente sales de calcio (el *purgatol*, recientemente entregado al comercio, contiene preponderantemente lactonas y anhídridos) (1).

(1) Estadística del comercio de pieles. *Inglaterra* ha tenido las siguientes importación y exportación de pieles:

		1910	1911
Pieles frescas . . .	{ importadas, libras esterlinas . . . . .	12882326	11104326
	{ exportadas, " " . . . . .	1757762	1685583
Pieles curtidas . . .	{ importadas, " " . . . . .	11824741	12227606
	{ exportadas, " " . . . . .	4686485	4880932

*Alemania* ha tenido el siguiente movimiento comercial de los principales grupos de pieles:

Año	Becerro		Buey		Caballo		Cabras y ovejas		Total importac.		Total exportac.	
	imp.	exp.	imp.	exp.	imp.	exp.	imp.	exp.	ton.	Valor Pesetas	ton.	Valor Pesetas
1900 t	15000	8200	83100	29200	15400	2300	12600	4900	126100	250000000	44600	82000000
1910 t	32100	8300	135800	49100	13700	8600	24300	4100	205900	427000000	70100	128000000
1913 t	39200	8700	167700	47500	13300	6700	30200	4400	250400	580000000	67300	150000000

*Alemania* en 1910 elaboró en 1340 tenerías, 201500 t de pieles brutas de buey, 50260 t de pieles frescas de becerro, 28900 t de pieles de cabra y oveja, y 15200 t de pieles de caballo por un valor total de 565000000 ptas., y se produjeron 120000 t de cuero curtido (tres cuartos para calzado), 17000 t de piel curtida al cromo para palas, y 3000 t de pieles de curtido blanco y agamuzado, de las cuales fueron 1900 t pieles para guantería; la producción total fué pues, de 140000 t de varias pieles curtidas, por valor de 820000000 ptas.

En Europa, antes de la guerra europea, se calculaba un consumo de pieles por valor de unos 2500 millones de ptas., producidas especialmente por *Inglaterra*, en segundo lugar por *Alemania* y algo por *Francia*.

**Cuero artificial.** Véase el capítulo referente al alcanfor y al celuloide.

**Análisis del cuero.** Véase *Villavecchia*, Química analítica aplicada, tomo II.

## O. Nitroderivados de los ácidos bencénicos

Obtiénense a menudo oxidando con mezclas crómicas los correspondientes nitrotoluenos.

**Acido o-nitrobenzoico**  $C_6H_4(NO_2)COOH$ . Funde a  $147^\circ$ , tiene sabor dulzaino, es soluble en agua a  $15^\circ$  en la proporción de 1 : 164.

*Italia* ha tenido el siguiente movimiento comercial de cueros y pieles: *Pieles crudas*; importación: 24 400 t en 1913 por 72 288 000 liras; 33 114 t en 1916; 41 796 t en 1919; 24 621 t en 1920 por 354 651 700 liras; exportación: 27 537 t en 1913 por 60 489 000 liras; 3 090 t en 1916; 2 816 t en 1919; 7 886 t en 1920 por 93 059 000 liras. *Pieles curtidas con el pelo*: importación: 3 743 quintales en 1913 por 7 488 400 liras; 1 326 quintales en 1916; 2 150 quintales en 1919; 1 867 quintales en 1920 por 84 080 000 liras; exportación: 119 quintales en 1913 por 272 200 liras; 45 quintales en 1916; 262 quintales en 1919; 280 quintales en 1920 por 4 012 200 liras. *Pieles curtidas sin pelo*: importación: 22 186 quintales en 1913 por 36 440 000 liras; 21 408 quintales en 1916; 21 356 en 1919; 27 915 quintales en 1920 por 220 208 800 liras; exportación: 7 680 quintales en 1913 por 6 119 910 liras; 2 309 quintales en 1916; 67 854 quintales en 1919; 81 490 quintales en 1920 por 198 921 900 liras. *Pieles barnizadas*: importación: 3 655 quintales en 1913 por 7 310 000 liras; 2 319 quintales en 1916; 2 275 quintales en 1919; 4 947 quintales en 1920 por 108 834 000 liras; exportación: 23 quintales en 1913 por 43 700 liras; nula en 1916 y en 1919; 26 quintales en 1920 por 468 000 liras. *Pieles cortadas* (palas, tiras para sombrero, correas, etc.): importación: 6 172 quintales en 1913 por 8 070 945 liras; 2 551 quintales en 1916; 1 995 quintales en 1919; 3 113 quintales en 1920 por 34 725 000 liras; exportación: 381 quintales por 425 630 liras en 1913; 55 quintales en 1916; 521 quintales en 1919; 448 quintales en 1920 por 2248 000 liras. *Guantes de piel*: importación: 637 centenares en 1913 por 216 580 liras; 482 cent. en 1916; 464 cent. en 1919; 440 cent. en 1920 por 1 320 000 liras; exportación: 37 088 cent. en 1913 por 9 828 320 liras; 42 180 centenares en 1916; 46 501 cent. en 1919; 42 718 cent. en 1920 por 36 310 300 liras. *Calzado de piel*: importación: 128 127 pares en 1913 por 16 528 473 liras; 4 663 596 pares por 86 276 526 liras en 1916; 12 159 46 pares en 1919; 817 602 pares por 40 880 100 liras en 1920; exportación: 126 000 pares en 1913 por 15 120 000 liras; 18 962 pares en 1916; 179 006 pares en 1919; 412 041 pares en 1920 por 18 541 845 liras.

La *importación española* en los últimos años está expresada en el siguiente cuadro:

ARTÍCULOS	1911		1913		1916		1918		1920	
	Kg	Ptas.	Kg	Ptas.	Kg	Ptas.	Kg	Ptas.	Kg	Ptas.
Cueros y pieles sin curtir, secos (a) . . . . .	8202890	6805777	19092292	9139278	9538126	11200439	31585238			
Cueros frescos, salados o no (b) . . . . .	901894	647174	756822	720298	2128057	2429489	3935772			
Pieles de cabra, de gamuza y pergamino (c) . . . . .	5148	4120	68700	4555	5545	19742	231088			
Pieles curtidas de todas clases (d) . . . . .	388941	422190	6597184	340722	86768	497709	5549144			
Pieles de conejo y liebre en estado natural (e) . . . . .	46371	88413	290175	23686	52098	1270	4127			
Pieles de abrigo y adorno (f) . . . . .	65339	71536	1676500	85555	65412	49809	1078365			
Pieles charoladas de todas clases (g) . . . . .	58749	43516	848562	72425	69258	92001	1794019			
Objetos confeccionados (h) . . . . .	25120	29197	896020	23678	24893	49842	1247851			

**Acido m- nitrobenzoico.** Funde a 141°, disuélvese en agua en proporción de 1 : 425 a 16°; da una sal de bario muy poco soluble.

**Acido p- nitrobenzoico.** Funde a 238°. Llámase también *ácido nitro-dracílico* por obtenerse nitrando la sangre de drago; es muy poco soluble en agua.

**Acido 2.4- dinitrobenzoico**  $C_6H_3 \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{4}{NO_2} \cdot \underset{1}{COOH}$  (v. pág. 85). Funde a 179°.

En los mismo años, la *exportación española* alcanzó los siguientes valores:

ARTÍCULOS	1911	1913		1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Ptas.	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Pieles sin curtir de ganado lanar (i) . . . . .	3518697	4175665	7983764	3447181	1130357	2023357	3344378
Pieles sin curtir de ganado cabrío (j) . . . . .	846062	872311	3402013	1462556	877017	935907	3650087
Los demás cueros y pieles sin curtir (k) . . . . .	3147837	2935090	6163689	133794	189023	127841	268466
Pieles curtidas de todas clases (l) . . . . .	464538	465412	2978842	5432950	2317070	1104976	6430262
Objetos confeccionados (m) . . . . .	519441	539061	8480632	1122541	460435	450194	6982954
Corambres vacías (n) . . . . .	5813	16185	60320	55413	16817	4761	17844

(a) La importación de 1918 provenía por mitad de la Argentina y por  $\frac{1}{4}$  del Uruguay; la de 1920 provino por mitad de las Posesiones Inglesas de Asia, por  $\frac{1}{6}$  de la Argentina, por  $\frac{1}{12}$  del Uruguay, siguiendo Colombia, Estados Unidos y Zona española de Marruecos.—(b) Más de la mitad de la importación de 1918 provenía del Uruguay; en 1920 sólo una mínima porción es de procedencia uruguaya.—(c) Procedencia varia.—(d) La suela proveniente en especial de Francia; las demás pieles curtidas, de los Estados Unidos; las correas de transmisión de Gran Bretaña.—(e) Prov. en especial de Portugal.—(f) Id. de Francia.—(g) Idem de los Estados Unidos de América.—(h) Los guantes (1395 Kg) provenientes principalmente de Francia (1184 Kg); el calzado (11091 Kg) de los Estados Unidos (4501 Kg) y de Francia (2061 Kg); la baulería (22235 Kg) de Gran Bretaña (10688 Kg); hemos comprendido también en esta partida los demás objetos confeccionados de piel.

(i) Dirigida especialmente a Francia y Estados Unidos; en segundo lugar a Gran Bretaña y Alemania.—(j) Dirig. espec. a Francia, Estados Unidos y Bélgica.—(k) En 1919, 1274559 Kg por 2676574 ptas., dirigida especialmente a Francia, Estados Unidos y Gran Bretaña.—(l) La suela (747637 Kg) enviada a diversos países; las pieles de becerro curtidas (162085 Kg) enviadas especialmente a Gran Bretaña, Canarias y Francia; las badanas, tafiletes y demás pieles adobadas (194187 Kg) especialmente a Francia.—(m) La exportación de guantes, que en 1918 había sido de 24727 Kg por 2274884 ptas., se redujo en 1920 a 284 Kg por 26128 pesetas. La de calzado (409621 Kg por 6553936 ptas. en 1920) va especialmente dirigida a Francia y Cuba; la de artículos de talabartería y guarnicionería (40289 Kg por 402890 ptas.) a Cuba, Canarias y Francia.—(n) Especialmente a la República Argentina.

En 1921 las más notables variaciones de la importación española son: en charoles la procedencia pasó a ser preponderantemente alemana; en guantes de piel la importación se redujo a 376 Kg por 30531 ptas.; en calzado a 2816 Kg por 60966 ptas. En cuanto a la exportación en 1921, ha aumentado la de pieles sin curtir, se ha anulado la de guantes y se ha reducido la de calzado a 109742 Kg por 1755872 ptas.

**Acido 2.5- dinitrobenzoico.** Funde a 177°.

**Acido 2.6- dinitrobenzoico.** Funde a 202°.

**Acido 3.4- dinitrobenzoico.** Funde a 165°.

**Acido 2.4.6-trinitrobenzoico.**  $C_6H_2 \cdot \underset{2}{NO_2} \cdot \underset{4}{NO_2} \cdot \underset{6}{NO_2} \cdot \underset{1}{COOH}$ .

Funde a 210° perdiendo  $CO_2$  y formando trinitrobenceno simétrico (v. página 82). Fué propuesto por la fábrica de *Griesheim* como explosivo (D. R. P. 79314 de 1893).

Conócense numerosos derivados halogenados de los ácidos nitrobenzoicos.

## P. Compuestos bencénicos hidrogenados

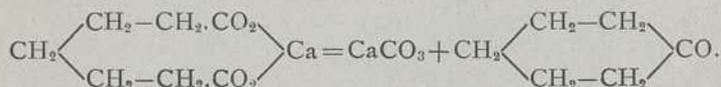
Son interesantes los numerosos **ácidos hidroftálicos** estudiados por *Baeyer* en todos sus isómeros de constitución y en los estereoisómeros (o *cis*- y *trans*-isómeros, tomo I, pág. 31).

*Se comportan más bien como compuestos no saturados de la serie grasa* (tomo I, pág. 161) por no existir ya la estabilidad del verdadero núcleo bencénico. La posición de los verdaderos dobles enlaces todavía existentes en el núcleo se determina mediante la adición de bromo y por la eventual eliminación de éste por reducción con o sin substitución de hidrógeno, según que los dos átomos de bromo estén en posición *para* o en posición *orto*. Por simple ebullición con álcalis ocurre a menudo una dislocación del doble enlace (como se verifica en el ácido oleico; tomo I, pág. 440) y así es posible pasar de uno a otro isómero.

Los ácidos di-, tetra- y exahidroftálicos y tereftálicos se pueden deshidrogenar gradualmente calentándolos con bromo a 200°; muchos forman anhídridos.

*Baeyer*, del estudio de los ácidos hidroftálicos, sacó importantes deducciones acerca de la constitución del núcleo del benceno.

Hállanse en la Naturaleza numerosos e importantes compuestos bencénicos hidrogenados, entre los cuales ya hemos citado los abundantes *naftenos* del petróleo ruso (tomo I, pág. 106) que contienen grupos como el *exametileno* (v. *Polimetilenos*, pág. 3). Por síntesis se obtiene por ejemplo el *cetoexametileno* del pimelinato de calcio:

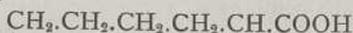


También condensando con sodio dos moléculas de éter succínico y saponificando luego el primer producto y calentando a 200° se obtiene el *paradicetoexametileno*. Hidrogenando el benceno y sus homólogos sobre

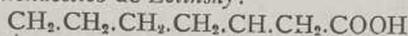
níquel calentado y finamente dividido, se obtiene el *exametileno* (1) y sus homólogos, el *exahidrofenol* (que hierve a 160°,5), el *paradicetoexametileno*  $C_6H_8O_2$  (que funde a 78°). Este último da el correspondiente alcohol, la *quinita*  $C_6H_{12}O_6$  (*p-bioxiexametileno*), en el cual se encuentran los diversos casos de isomería *cis-* y *trans-*; así también la *inosita*  $C_6H_{12}O_6$  es el alcohol exavalente que procede del exametileno, que es isómero de las exosas, pero con HI o con  $PCl_5$  da verdaderos derivados del benceno.

Conócense también diversos **ácidos nafténicos**, obtenidos por oxidación de los naftenos de los petróleos rusos, y más fácilmente acidificando las soluciones alcalinas que se emplean en la refinación del petróleo y de los aceites minerales rusos (tomo I, págs. 118 y 133); tales ácidos se diferencian de los ácidos grasos de cadena abierta porque éstos dan sales de magnesio y de calcio insolubles, mientras las sales de los ácidos nafténicos son algo solubles; así se pueden descubrir cuando son empleados en la fabricación de jabones (2).

*Charitschkoff* (1911) demostró que estos ácidos no son del grupo del ácido exametilenocarbónico porque éste funde a temperatura más elevada y no da la reacción característica con sales de cobre o de cobalto, y en cambio la dan los ácidos nafténicos, los cuales son más bien semejantes al ácido pentametilenocarbónico:



y al ácido pentametilenacético de *Zelinsky*:



que dan la reacción de aquellas sales (3) y físicamente se asemejan a los ácidos nafténicos. Estos son ópticamente inactivos, y por lo tanto la actividad óptica del petróleo no es debida a ellos. Son insolubles en el agua y hierven inalterados (el  $C_{15}O_{26}O_2$  hierve a más de 300°); los primeros tér-

(1) El **exametileno** o *exahidrobenceno*  $C_6H_6H_6$  (*R-exileno* o *nafteno*) se encuentra en los petróleos del Cáucaso y se obtiene sintéticamente del yodoexametileno o del dibromopropano 1.3. Es un líquido incoloro, que huele a petróleo, hierve a 80° y resiste a la acción del permanganato. A 750° con HI o a temperatura más baja en presencia de aluminio o mejor a presión, parece ser que se convierte en metilpentametileno (*W. Ipatiew*, 1911).

(2) Los ácidos nafténicos sirven para regenerar el caucho (D. R. P. 218225), disolviendo los desechos de esta substancia a 125-150°, y después de desvulcanizarla se reprecipita con alcalí, alcohol o acetona; sirven además para la conservación de la madera, porque son antisépticos; dan *jabones* alcalinos de gran poder detergente; la sal de alúmina se usa para impregnar la madera, y las sales de manganeso y de plomo se usan como secantes para los aceites; el correspondiente glicérido sirve como lubricante, como curtiente y para preparar lacas grasas.

(3) Más precisamente los ácidos nafténicos puros no dan estas reacciones (*E. Pyhälä*, 1912), pero si contienen aún sólo vestigios de naftenatos sódicos, si se disuelven en éter de petróleo y se agitan con sulfato ferroso, dan una coloración verde sucia, que pronto se vuelve parda por la fácil transformación de la sal ferrosa verde formada, en naftenato férrico soluble en éter de petróleo; el sulfato de cobre en las mismas condiciones da un naftenato de cobre verde, soluble también en éter de petróleo, y lo mismo sucede con la sal de cobalto.

minos son líquidos movibles, de desagradable olor; al aumentar el peso molecular se desvanece el olor y se vuelven viscosos, pero decrece el peso específico (0,98-0,95). Los productos brutos se purifican, desodorizan y decoloran sacudiéndolos con sustancias reductoras (los aceites minerales requieren sustancias oxidantes). Se disuelven en ácido sulfúrico concentrado y reprecipitan con agua.

El **ácido quínico**  $C_6H \cdot (OH)_4 \cdot CO_2H \cdot H_8$  es un ácido *exahidrotetraoxibenzoico*; es ópticamente activo, pero se conoce también un isómero inactivo; se extrae de las raíces del café, de la quina, etc., y forma cristallitos blancos.

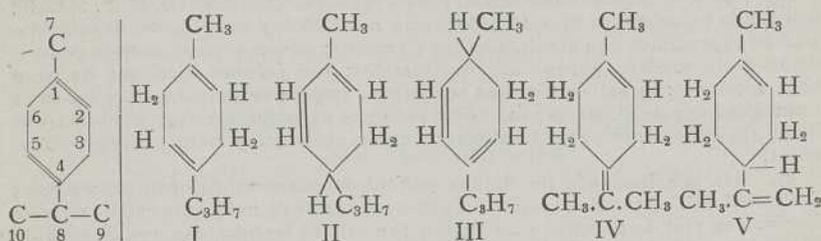
Más interesantes aún son los *terpenos* y los *alcanfores* que se hallan en diversos vegetales y forman los principales constituyentes de muchos *aceites etéreos* o *esencias* y de muchas *resinas*.

## Terpenos

Considéranse químicamente como derivados hidrogenados del cimeno (dihidrocimeno) y de sus homólogos, y corresponden a la fórmula fundamental  $C_{10}H_{16}$ . Los terpenos se pueden aislar de los productos naturales porque son fácilmente destilables con vapor de agua, aun no siendo solubles en agua líquida.

La constitución química de los principales terpenos fué establecida especialmente por los estudios de *O. Wallach* que duraron más de 20 años. Por su síntesis, por los productos de adición halogenados, por el comportamiento con los oxidantes y por la refracción molecular (tomo I, página 39), ha quedado demostrado que los terpenos contienen dos dobles enlaces y un anillo cerrado de 6 átomos de carbono.

Pero existe un grupo de terpenos más complejos (pineno, canfeno, fenqueno, etc.) que sólo poseen un doble enlace. Para precisar la situación de los dobles enlaces ( $\Delta$ ) *Baeyer* propuso numerar los átomos de carbono fundamentales del cimeno, como se ve en el primero de los siguientes esquemas, representativos de la constitución de 5 *terpadienos* de los 14 teóricamente posibles, sin contar los isómeros especulares:



Para expresar el lugar del doble enlace en la cadena lateral, en vez de indicar, como para el núcleo, solamente el número más bajo de los dos

átomos de carbono unidos por doble enlace (por ejemplo III =  $\Delta$  3,5-terpadieno o *limoneno*; I =  $\Delta$  1,4-terpadieno), se escriben los números de los dos átomos de carbono unidos por el doble enlace, pero se pone entre paréntesis el número más elevado [p. ej.: IV =  $\Delta$  1,4 (8)-terpadieno; V =  $\Delta$  1,8 (9)-terpadieno]. En la nomenclatura oficial se fija el nombre de *terpano* para el *exahidrocimeno*  $C_{10}H_{20}$ , y entonces el *tetrahidrocimeno*  $C_{10}H_{18}$  se llama *terpeno* y el *dihidrocimeno*  $C_{10}H_{16}$  se llama *terpadieno*.

Los terpenos, al separarse de las plantas o de las flores, son en general mezclas; y los procedentes de las coníferas constituyen la *esencia de trementina*. La esencia de limón da el *citreno*, el tomillo da el *timeno*, la alcaravea da el *carveno*, la naranja da el *hesperideno*, etc. Mientras su punto de ebullición varía entre estrechos límites (160-180°), los de fusión de sus tetrabromoderivados o de sus biclorhidratos son muy diversos y por esto se prestan para su separación.

**PROPIEDADES.** Merced a los dobles enlaces, que funcionan como los de la serie alifática, pueden adicionar 4 átomos de bromo (v. *Reacción de Baeyer*) ó 2 moléculas de HCl (que fácilmente cambian el halógeno por OH y forman alcanfores), y pueden reaccionar con ácido nítrico o con cloruro de nitrosilo para formar *nitrositos* sólidos  $C_{10}H_{16}(NO_2)(NO)$  o *nitrosocloruros*  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$  también sólidos y a veces de color azul.

Son fácilmente oxidables y con oxidantes suaves engendran derivados del benceno, mientras con oxidantes enérgicos son resinificados, se polimerizan con facilidad y con los ácidos, p. ej., se transforman en isómeros más estables. En solución alcohólica dan, con ácido sulfúrico concentrado, coloraciones características.

Son de ordinario ópticamente activos, pero las mezclas de los antípodas ópticos, es decir, los que tienen igual potencia rotatoria, pero de signo contrario, son ópticamente inactivas.

Acompañan a menudo a los *aromas naturales* de las flores y de los frutos y hoy que están químicamente bien estudiados, se consiguen separarlos, aumentando así la pureza y el precio de los perfumes (1).

(1) **Industria de los perfumes.** Los *aromas naturales* se utilizan en gran parte desde los tiempos más antiguos, pero sólo en nuestros tiempos se ha perfeccionado su extracción para obtener un rendimiento superior y una calidad más refinada. Ya en las épocas más remotas suministraban las primeras materias los países orientales, donde los campos de regiones enteras están destinados al cultivo de las flores.

Los perfumes más delicados son todavía los que se extraen de las flores, porque junto con el principio oloroso contienen otras substancias que refinan su aroma y lo vuelven más suave. Habíanse llamado perfumes artificiales las felices mezclas que se obtenían uniendo en proporciones varias, pero bien determinadas, las esencias fundamentales, naturales, dando origen a la multiplicidad y variedad de perfumes que es la delicia del mundo elegante; pero se trata de un arte, más que de una ciencia, que requiere naturalmente una gran finura de olfato en el operador.

El descubrimiento de los perfumes artificiales no hizo disminuir el consumo de los naturales, puesto que aquéllos pudieron venderse a menor precio y resultaron así accesibles a nuevas y numerosas clases sociales que antes no hacían uso de ellos, especialmente por lo elevado de los precios.

El consumo de los perfumes aumentó o decreció según las vicisitudes de la

**Cineno**  $C_{10}H_{16}$  (= *Terpadieno* o *dipenteno*  $\Delta$  1.8 (9); o *limoneno inactivo*).  
Hállase junto con el cineol en el *oleum cinæ* (de *Artemisia cina*) y también

civilización de los pueblos. Los antiguos pueblos de oriente y después los egipcios introdujeron los perfumes en las ceremonias religiosas, vedando a menudo su uso para fines profanos, pero con el tiempo se difundieron en el empleo doméstico y a ellos se agregaron las pomadas más variadas y con frecuencia también las tinturas. Los cosméticos egipcios alcanzaron la máxima estima con Cleopatra. Entre los griegos antiguos el uso de perfumes y cosméticos adquirió gran importancia y degeneró pronto en abuso, hasta el punto de que Sócrates advertía finamente que bastaba ungir un esclavo con un buen perfume para que exhalase el mismo olor que su amo.

La perfumería alcanzó grandes honores entre los romanos y decayó con el Imperio para no resurgir en Italia hasta la época del Renacimiento. Pasó luego a Francia, donde se convirtió en una verdadera industria nacional y culminó en los tiempos de la *Corte perfumada* de Luis XV.

Hasta hacia la mitad del siglo XIX Francia conservó el monopolio casi exclusivo de esta industria, y sólo cuando el soplo renovador y benéfico de la Ciencia agitó también esta rama de la humana actividad, los expertos *rutineros* franceses no comprendieron a tiempo todos los beneficios que hubieran podido obtener de una transformación racional de su industria, de suerte que los aventajaron Inglaterra y Rusia, y más que todos, en este último cuarto de siglo, Alemania. La industria de los perfumes naturales ha mantenido empero su importancia en el mediodía de Francia, en Grasse y en Cannes, donde existen fábricas que laboran de una vez 3000 Kg de violetas (=40-50 millones de flores). En Grasse en 1913 existían unos 40 establecimientos para la producción de perfumes naturales, que consumían anualmente unos 2000000 Kg de azahar, 1500000 Kg de jazmines, 400000 Kg de violetas, 300000 Kg de nardos, 100000 Kg de casia, 150000 Kg de claveles, 50000 Kg de junquillos, 60000 Kg de reseda, unos 4000000 Kg de rosas (la mayor parte producidas en la región de Grasse, Cannes y Niza).

Italia ha tenido el siguiente movimiento comercial de flores frescas:

1913 . . . . .	importó Q.	1336	por L.	534400	exportó Q.	47173	por L.	16510550
1918 . . . . .	"	2	"	1700	"	11628	"	9302400
1919 . . . . .	"	12	"	15000	"	21095	"	28478250
1920 . . . . .	"	109	"	136250	"	25892	"	34270200
1921 (1. <sup>er</sup> sem.)	"	—	"	—	"	23230	"	34845000

El 75 % de la exportación va dirigido a Francia. De San Remo en primavera y en verano se exportaban antes de la guerra hasta 100 quintales diarios.

Ya dijimos que las materias primas proceden preponderantemente del Oriente europeo y actualmente también del extremo Oriente. Pero en Europa y especialmente en el mediodía de Francia y en Sicilia se cultivan en abundancia plantas para perfumes.

En las plantas anuas, el aceite esencial se forma en los órganos verdes y la máxima cantidad se encuentra en las flores antes de la fecundación. La extracción de los perfumes de las flores y de las hojas se hace de diversas maneras: 1.º *por destilación* con vapor directo o indirecto o en el vacío, separando después los estratos líquidos de diversa densidad obtenidos (este procedimiento se aplica al espliego, al romero, al tomillo, al azahar, a las rosas, que no se alteran con vapor caliente); 2.º *por infusión* con grasas puras (aceite de oliva u otras grasas) calentadas a 60 a 65° durante 18 a 48 horas, renovando las flores frescas 4 a 6 veces, hasta que la grasa está muy perfumada; las flores extraídas se exprimen para separar toda la grasa y ésta se cuele en recipientes de hierro esmaltado, formando así las pomadas concentradas; así se tratan la *casia*, la *violeta*, el *junquillo* y a veces también el azahar y las rosas cuando están mezcladas con otras flores; 3.º *por absorción en frío* de los perfumes más delicados de *jasmín*, de *heliotropo*, y de *nardo*: en cajitas de paredes de cristal untadas de grasa o revestidas de tela impregnada de aceite se extienden y se frotan los pétalos de las flores, que todos los días se renuevan; al cabo de algunos días o al final de la estación, las grasas perfumadas se baten largo tiempo con alcohol, el cual se lleva todo el perfume y da los extractos alcohólicos; *Piver*, para obtener produ-

en el *Laurus camphora* y en los aceites de trementina rusos y suecos. Fórmase por isomerización, cuando se calienta largo tiempo a 260-270° el can-

tos sin color, hace pasar una lenta corriente de aire a través de las flores y luego le hace lamer las superficies engrasadas; 4.º *por disolución*: este procedimiento va extendiéndose cada vez más, porque da perfumes muy concentrados y delicadísimos: las flores se inmergen en aceite de petróleo, sulfuro de carbono, etc., y de los disolventes se extrae el perfume con una corriente de vapor de agua; los disolventes son recuperados; 5.º *por presión* con prensas de mano o hidráulicas, usadas para las cortezas de naranja, de bergamota, rizomas de iris, etc.

Los rendimientos oscilan alrededor de las siguientes cifras, para 1000 Kg de hojas o flores (los precios son los de 1913): 1 Kg de *de esencia de naranjo (neroli)* de las flores a 600-700 ptas.) o 3 Kg de *petit grain* o *naranjitas* (de las hojas y frutos verdes); 1 Kg de *esencia de ocimo* o *albahaca* (a 150-200 ptas. el Kg); 1200 gr de *esencia de cidronela* (a 110 ptas. el Kg); 9-15 Kg de *esencia de eucaliptus* (de las hojas); 120 gr de *esencia de jazmín* (de flores tiernas); 1 Kg de *esencia de geranio* (de hojas y flores); 10 Kg de *esencia de lavanda*; 6 Kg de *esencia de mejorana* o *mayorana*; 2 Kg de *esencia de menta*; 3 Kg de *esencia de mirto*; 2-10 Kg de *esencia de romero* o *rosmarino*; 200-500 gr de *esencia de rosas* (las rosas búlgaras contienen 0,024-0,044 % de esencia).

*Sicilia* y *Calabria* exportan esencias de agrios (v. tomo I, pág. 534).

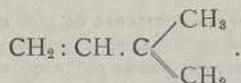
En *Alemania* aun cuando el clima pueda parecer poco favorable, en algunas regiones el cultivo de ciertas flores para perfumes está muy difundido. Las fábricas de perfumes cultivan por sí mismas centenares de hectáreas de terrenos, y no solamente con un fin comercial e industrial, sino también de ensayo e investigación científica. Una hectárea de terreno puede producir de 10000 a 15000 Kg de hojas de *rosa*. Hubo un momento en que la casa Schimmel de Leipzig benefició hasta 600000 Kg de hojas de rosas tiernas en un día, obteniendo 300 Kg de *esencia de rosas*, y esto pudo repetirlo 2 y 3 veces en un mes (junio); a veces se extrae 1 Kg de esencia de 2000 Kg de pétalos.

Pero el cultivo más vasto de rosas debe buscarse en *Turquía* y en *Bulgaria* donde se prefieren las rosas encarnadas (*rosa damascena*) que dan por término medio 1 Kg de esencia por 4000 Kg de hojas y se cultivan también muchas rosas blancas (*rosa alba*), que dan 1 Kg de esencia por 5000 de hojas frescas; el producto de esta última variedad es menos fino, pero da una esencia que cristaliza ya a la temperatura de 18 ó 20°, lo cual sirve para enmascarar esencias de calidades inferiores, porque los comerciantes aprecian la bondad del género especialmente por el punto de congelación, el cual para las buenas clases debe estar comprendido entre los 17 y los 19°. Las adulteraciones con alcohol y espermaceti son fáciles de descubrir, pero en cambio difícilmente se descubren las adiciones de esencia de geranio o de palma-rosa (geranio índico o *Andropogon schoenanthus*).

En 1887 *Turquía* produjo 2400 Kg de esencia de rosa pura, y en 1904 y 1906 la producción llegó a 3600 Kg. Todos los años se registran fuertes oscilaciones, porque las plantas sufren mucho en los años de sequía, especialmente si escasea el agua en el mes de mayo, que precede a la recolección; por esto la producción en 1907 fué sólo de 2000 Kg.

El *Bulgaria* el cultivo de las rosas se halla aún más extendido y la producción sufre grandes variaciones por las razones señaladas; allí se destilan todavía a menudo las rosas en pequeños alambiques, en los cuales se cargan primero 60 Kg de agua caliente, luego 12-15 Kg de rosas y se destilan 12 Kg de líquido; esta agua de rosas se redestila y el líquido turbio que se obtiene condensado se deja en reposo para decantar luego la esencia separada. Las rosas rojas dan casi doble rendimiento que las blancas, pero estas últimas prosperan aun en terrenos en que no viven las primeras; los rendimientos son mejores cuando el tiempo ha sido algo malo. La exportación en 1905 fué de 4500 Kg; en 1909 fué de 6053 Kg; en 1911 de 4442 Kg por 7500000 ptas.; en 1918 de 2560 Kg; en 1919 de 1845 Kg y en 1920 de 1100 Kg. Antes, casi los dos tercios de estas esencias iban a parar a Francia; pero antes de la guerra ya sólo llegaba un tercio a las fábricas francesas, yendo un tercio a Alemania, un quinto a Inglaterra y un sexto a los Estados Unidos de América.

feno, el limoneno activo, el pineno, etc., y se obtiene junto con isopreno, destilando el caucho, porque ocurre la condensación de dos moléculas de isopreno:



El precio de la *esencia de rosas* oscilaba antes de 1914 entre 800 y 2000 pesetas el Kg, y habíase pagado más todavía. La *de violeta* costaba hasta a 100 000 pesetas y la de *reseda* 40 000 ptas.

En 1904 *H. v. Soden* patentó un procedimiento para obtener los más refinados y delicados perfumes de las flores. Forma primero un extracto con éter de petróleo, que luego evapora, y el residuo etéreo lo trata con alcohol, evapora este último y destila lo que queda con vapor de agua. Pero debe observarse que trabajando según este procedimiento, 1 Kg de *esencia finísima de rosas* vendría a costar 38 000 pesetas y 1 Kg de *esencia de violetas* más todavía.

No podemos entretenernos más sobre los perfumes naturales; pero por cuanto hemos indicado se puede comprender fácilmente lo interesante que debía ser su estudio químico para descubrir su composición y la constitución de los componentes e intentar la reproducción artificial por síntesis, ya que aunque algún perfume artificial de poca importancia se había podido obtener empíricamente, como se había obtenido también por pura casualidad la primera materia colorante de los productos del alquitrán, pronto fué sólo el estudio sistemático y paciente del químico el que abrió nuevos horizontes en este maravilloso campo de la actividad humana. El consumo de perfumes en los últimos treinta años pasó de 12 millones a 60 millones de pesetas, puesto que la rebaja del precio determinó el enorme aumento del consumo de los perfumes naturales y artificiales, hasta entre las clases más numerosas de la población.

Como primer perfume artificial podría considerarse el nitrobenzono o *esencia artificial de mirbano*, descubierto en 1834 por *Mitscherlich*, introducido en el comercio por *Colles* y fabricado en grande por *Mansfield* en 1847 nitrando la bencina de alquitrán. Hacia 1840 *Piria* oxidaba la *salicina* (glucósido contenido en la corteza del sauce) y obtenía así el aldehído salicílico, que era la misma *esencia de Spiraea ulmaria* (reina de los prados), de agradable aroma. Algún tiempo después, en 1844, *Cahours* conseguía aislar el principio activo de la *esencia de gaulteria* o de *Wintergreen*, constituido por éter metílico del ácido salicílico, que pudo reproducir sintéticamente calentando ácido salicílico con alcohol metílico (espíritu de madera) y ácido sulfúrico. Muchos de los perfumes naturales contienen aldehídos, y *Bertagnini* en 1853 demostró que se podían separar también haciéndolos combinar primero con bisulfitos. En 1868 *Cahours* obtuvo por síntesis el aldehído benzoico, *Perkin* preparó en 1875 la *cumarina*, la *esencia de Asperula odorata*, después *Haarmann* y *Tiemann* en 1876 descubrieron la constitución de la *vanillina* que fué luego preparada sintéticamente (pág. 246). *Baur* en 1888 preparó ventajosamente el *almizcle artificial* (v. más adelante).

*Tiemann* y *Krüger* en 1893 lograron preparar artificialmente por síntesis la *esencia de violetas* que antes se obtenía con enormes dispendios de las flores naturales como se ha dicho antes. Ellos prepararon primero la *irona*, que es la *esencia olorosa de las raíces de iris*, y luego determinaron su constitución química. En seguida pudieron preparar artificialmente, por síntesis, un isómero de la *irona*, la *ionona*, que es el suave principio odorante de las violetas. *Tiemann* y *Krüger* partieron del citral, que abunda en los limones, y calentándolo con acetona, anhídrido acético, ácido acético y acetato de sodio, llegaron primero a la *seudionona*, de olor desagradable, y de ésta, por la acción de ácidos minerales, pasaron fácilmente a la *ionona*. Estos procesos fueron patentados por *Tiemann*, el cual los cedió luego por un millón de pesetas a las más importantes fábricas de perfumería.

En el estudio de la constitución química de los componentes de los perfumes se descubrió cierta relación entre el aroma y la presencia de algunos determinados grupos atómicos (*osmóforos*) en su compleja molécula; tratóse de establecer

Tiene agradable olor a limón y hierve a 176°. El *nitrosodipenteno* (carvoxima inactiva) funde a 93°. El cineno con HCl da dos estereoisómeros, *dihidrocloratos de dipenteno* (1,4-dicloroterpano) que funden a 50° y a 25°. El *tetrabromuro* funde a 125°.

una teoría de los perfumes, como ya se había hecho para las materias colorantes derivadas del alquitrán, en las cuales el grupo característico se había llamado  *cromóforo*. Pero hasta ahora no se ha podido establecer una teoría tan rigurosa y general como para los colorantes y sólo se ha comprobado que los aldehídos, las cetonas, los éteres mixtos, etc., entran a menudo en la constitución de las substancias olorosas y que ciertos residuos alcohólicos introducidos en las moléculas de los componentes de los perfumes pueden intensificar o modificar su aroma. El grupo isobutilico terciario produce el olor de almizcle en el trinitrotolueno, trinitroxileno, etc. (v. más adelante almizcle artificial).

Tampoco la explicación de la acción de los perfumes sobre el olfato del hombre está bastante esclarecida, o por lo menos existe todavía quien querría explicar esa acción como debida a vibraciones del éter cósmico, análogamente a lo que ocurre con el calor y con la luz, vibraciones que se originarían por oxidación de la substancia cuando ésta se pone en contacto con el aire. Esta hipótesis estaría avalorada por el hecho de que muchas substancias olorosas no emanan olor alguno cuando se elaboran o destilan en recintos en los cuales el aire ha sido substituído por un gas inerte. Pero hoy se admite generalmente que los olores se propagan porque pequeñísimas partículas o moléculas se destacan de la substancia olorosa y en estado de gas van a afectar y excitar las papilas de la mucosa nasal. El hecho de que diversas substancias en estado puro o concentrado sean poco olorosas y cuando están fuertemente diluídas adquieran su máxima potencia odorante, se puede explicar muy bien con los conceptos modernos de las soluciones. Es decir, ocurría la disociación en iones de las substancias diluídas, y aquéllos, destacándose, irían a ponerse en contacto con nuestro olfato. Pero las porciones que propagan el aroma son vestigios insignificantes, puesto que ciertos vestidos perfumados conservan el olor aun después de haberlos lavado 5 ó 6 veces (v. experimento descrito en *Quim. inorg.* tomo I, pág. 9). En un experimento compulsado con el *olfactómetro*, se comprobó que la mayor parte de individuos de la especie humana, que no se distingue por la finura de su olfato, perciben el olor de ácido prúsico aun en la dilución de 1 parte en 100 000 de agua; y el 7 % de los hombres objeto de este ensayo lo percibieron en la dilución de una parte en dos millones de partes de agua, pero ninguna mujer sometida al ensayo en las mismas condiciones logró percibir el ácido prúsico ni aun en simple dilución de 1:20 000. También existen individuos *anósmicos*, es decir, que no sienten los olores.

Para tener una idea de la influencia que ejercieron los productos artificiales sobre los precios de los perfumes en general, bastará pensar, p. ej., que la vainilina en 1878 costaba a 3000 ptas. el Kg, en 1890 el precio había bajado a 875 ptas. y en 1892 a 75 ptas.; para la heliotropina, el precio en 1881 era de 2500 ptas., en 1890 había bajado a 375, y en 1902 se redujo a 37 ptas. el Kg. No por esto disminuyó el consumo de los productos naturales, sino que, al contrario, aumentó el de algunos, pero con precios rebajados.

**Estadística.** Italia ha tenido el siguiente movimiento comercial de *esencias y perfumes*:

		1911	1913	1917	1919	1920
Aceites esenciales y esencias varias . . . . .	import. Kg	110459	118715	90737	160957	129685
	por L.	2608419	2884647	6684571	18363909	13555630
	export. Kg	18228	36581	30696	67974	46611
	por L.	500226	1335317	1908815	4191261	4513330
Perfumería alcohó- lica . . . . .	import. Kg	1520	1867	985	2200	2041
	por L.	912000	1120200	1182000	3520000	6124000
	export. Kg	1518	1835	506	516	657
	por L.	455400	550500	354200	516000	1971000
Perfumería no alco- hólica . . . . .	import. Kg	2183	2645	1498	2998	2332
	por L.	1091500	1322500	1198400	3297800	6063200
	export. Kg	907	696	295	520	634
	por L.	362800	278400	177000	468000	1268000

**Carveno**  $C_{10}H_{16}$  (*d-limoneno* o *hesperideno* o *citreno*). La esencia de corteza de naranja está formada en gran preponderancia por carveno, pero

*Alemania.* Movimiento comercial:

		1907	1909	1910	1912	1913
Aceites etéreos . . .	import. Kg	1498600	757800	1524500	1578400	1566000
	por Ptas.	12797500	13410000	18825000	31022500	30753700
	export. Kg	491700	512600	547600	725500	1073900
	por Ptas.	8603750	6480000	7872500	12062000	19576250
Perfumes artificiales	import. Kg	11500	16100	17900	18400	22500
	por Ptas.	295000	395000	435000	448750	548750
	export. Kg	279400	417100	427000	578800	673000
	por Ptas.	3527500	5197000	5641000	6402500	7861250

*Estados Unidos de América.* Comercio de

		1908	1910	1911	1912	1913
Aceites esenciales	imp. por Ptas.	14666010	12233580	1467210	20583205	28099605
	exp. por Ptas.	3054415	3375150	3992400	4154615	3740125

Además en 1911 importaron perfumerías varias y productos de tocador por 7500000 ptas. y exportaron 425000 Kg.

*Francia:* Comercio de

		1911	1912	1913	1915	1916
Aceites esenciales	import. Kg	988500	959500	844500	770000	765000
	por Ptas.	2687000	2880500	2827100	—	—
	export. Kg	1655500	1688400	1426600	2370000	1590000
	por Ptas.	32802000	38740000	38812600	—	—
Perfumes artificiales	import. Kg	103500	99000	113300	43900	49000
	por Ptas.	1370000	1424000	1378000	—	—
	export. Kg	22500	51900	14888	11800	81200
	por Ptas.	168000	190000	164000	—	—

La producción de *esencia de lavanda* en los bajos Alpes franceses fué de 15000 Kg en 1920.

*Inglaterra* en 1910 importó 950000 Kg de aceites esenciales naturales por 8000000 ptas. y 82000 Kg de esencias artificiales por 900000 ptas., además 35828 gallo-nes de esencias alcohólicas por 2250000 ptas.

La *Argentina* en 1911 importó por 7000000 ptas. de perfumes, en gran parte de Francia, y la producción local era por 1200000 ptas.

El *Brasil* en 1909 importó perfumes por 9000000 ptas.

*España* importó: Perfumería con alcohol: 46414 Kg en 1913 por 401482 pesetas; 42429 Kg en 1916 por 367010 ptas.; 37603 Kg en 1918 por 325266 ptas.; 116635 Kg en 1920 por 1008893 ptas. (proveniente en especial de Francia; poco de Gran Bretaña, Alemania y Estados Unidos). Perfumería sin alcohol y las esencias: 149785 Kg en 1913 por 1295640 ptas.; 169028 Kg en 1916 por 1462092 ptas.; 227235 Kg en 1918 por 1965583 ptas.; 468514 Kg en 1920 por 4052805 ptas. (proveniente en especial de Francia; en segundo lugar de los Estados Unidos y de Gran Bretaña; poco de Alemania; en mínima cantidad de Italia). En 1921 las cantidades importadas fueron respectivamente de 21347 Kg por 184652 ptas. y de 122814 Kg por 1062341 ptas.

La exportación española de perfumería y esencias fué de 194406 Kg en 1913 por 1555248 ptas.; 459313 Kg en 1916 por 3674604 ptas.; 599878 Kg en 1918 por 4799024 ptas.; 981511 Kg en 1920 por 7852088 ptas. (especialmente dirigida a Cuba, Argentina, Estados Unidos, Francia, Gran Bretaña, Panamá. etc). En 1921 fué de 569836 Kg por 4558688 ptas.

La industria de las esencias en España hállase especialmente localizada en las regiones de Andalucía y Valencia (y también en Murcia y en las regiones esteparias de Castilla la Nueva), produciéndose las siguientes esencias (*B. Dorronsoro*, Estudio químico de esencias naturales españolas, Madrid, 1919): trementina (v. más adelante), agujas de pino carrasco (*P. halepensis*), ciprés (*Cupressus sempervirens*), bayas de enebro (*Juniperus communis*), sabina (*Juniperus sabina*), limón (*Citrus limonum*), naranja agria (*C. bigaradia*), naranja dulce (*C. aurantium*), mandarinas (*C. bigaradia sinensis*, *C. madurensis*,

éste abunda también en las esencias de alcaravea, de eneldo (*anethum*), etc. La esencia de limón es una mezcla de pineno y de limoneno. El carveno

*C. deliciosa*), petit grain (del *C. bigaradia*), bergamota (*C. Bergamia*), azahar o neroli, ruda (*Ruta montana* y quizás *R. bracteosa* y *R. graveolens*), geranio (*Pelargonium odoratissimum*, *P. roseum*, *P. capitatus*), almendra amarga (del *Amigdalus communis* var. amara, y también del albaricoquero *Armeniaca vulgaris* y del melocotonero *Persica vulgaris*), hinojo (*Pheniculum vulgare*), imperatoria (de las raíces del *Peucedanum ostruthium* o *Imperatoria romana*, así como del *P. hispanicum*), eucalipto (*Eucaliptus globulus*), menta piperita, menta verde, menta sativa, poleo (*Mentha pulegium*), salvia (*Salvia lavandulaefolia*, *S. hispanorum*), romero (*Rosmarinus officinalis*), aspíc o lavanda de España (espliego o alhucema, *Lavandula latifolia*, *L. spica* var. *latifolia*), cantueso (*L. stoechas*), tomillo (del tomillo corriente o aceitunero *Thymus vulgaris*, tomillo risquero *Th. Zygis*, tomillo sanjuanero *Th. hiemalis*, tomillo carrasqueño o andaluz *Corydothymus capitatus*, mejorana silvestre o almoraduz (*Thymus cephalotus*, *Th. mastichina*), tomillo limonero (del *Thymus hirtus* o del *Lippia citriodora*, verbena de España), mejorana cultivada (*Origanum majorana*), melisa (*Melissa officinalis*, toronjil o cidronela), verbena de España o hierba Luisa (*Verbena triphylla* o *Aloysia citriodora*), ajeno (*Artemisia absinthium*).

Estando ya en prensa este pliego, el Profesor E. Serrano de Jaén, especializado en la química de los aceites esenciales, ha tenido la amabilidad de proporcionar al traductor el original de un trabajo inédito sobre las esencias españolas y las condiciones de esta industria. No es posible extractarlo aquí, pero sí es preciso señalar algunas de las interesantes cuestiones que en él se exponen. Respecto al estado de gran parte de la industria de las esencias en España, dice Serrano que «el destilador del campo, por lo común empírico y rutinario, obtiene los aceites esenciales en condiciones de marcada imperfección. Sin pulcritud en la selección de las plantas (a veces se destilan juntas las de especies, géneros y aun familias distintas) y sin escrupulosidad en la elección de la parte del vegetal (de ordinario suelen arrancarse de raíz las matas), no son de esperar productos muy selectos, porque mezclan las esencias de las flores y partes tiernas del vegetal, con las de bien distinta naturaleza, procedentes del resto de la planta. Además, al esquilmar el monte de raíz, desaparece totalmente la vegetación de la zona para el año o años sucesivos, viéndose obligados los que en esta ocupación han encontrado un medio de vida, a recorrer como tribus nómadas la estepa, aumentando su desolación. Una siega más inteligente mejoraría la cantidad y calidad de los productos obtenidos.»

En cuanto a la operación destilatoria «se practica cargando las calderas con mata, añadiendo agua y prolongando la destilación hasta obtener la mitad del líquido empleado. A veces, por aprovechar más la carga, llega a escasear el líquido en la caldera, y sobreviene un principio de destilación seca, cuyos productos comunican a las últimas porciones de esencia un olor empireumático... Suele ocurrir que al serpentin no llega suficiente agua para la refrigeración, y no pudiendo condensarse toda la esencia, se pierde en la atmósfera parte de ella o de sus componentes más volátiles, por esta suerte de destilación fraccionada.»

«Pero hay otras faltas, no menos perniciosas, de orden moral, que deben desaparecer también. Cuando el intermediario adquiere la esencia del destilador, con todos sus defectos, es genuina, a menos que alguno haya aprendido el arte de las mezclas, pues si los principios científicos que conducen a la buena elaboración entran con dificultad en la gente del oficio, las fórmulas de adulteración se propagan con rapidez. Una vez en poder de los acaparadores, y salvando las consiguientes excepciones, las esencias son sometidas a groseras adulteraciones con esencia de trementina, aceite de alcanfor, alcohol, grasas, hidrocarburos, ácido fénico, etc. He comprobado en una esencia de tomillo, procedente de un acaparador granadino, 28 % de alcohol ordinario: la esencia se pagaba a 14 pesetas el Kg y el alcohol a 2,60 ptas. el litro. Otras esencias de tomillo estaban adicionadas con ácido fénico. Muestras de diversas procedencias de espliego y de romero contenían hasta 30 y 35 %, de agnarrás y de aceite de alcanfor. Algunas

es un líquido que hierve a 175° y es ópticamente activo; se transforma fácilmente en dipenteno inactivo. Da un tetrabromuro dextrógiro que funde a 104°.

muestras adulteradas con alcohol, tenían incorporada, para preservarlas de la denuncia del densímetro, una materia sólida, que no se pudo identificar, en forma coloide, la cual restituía a la esencia la densidad primitiva. Tal situación, que afecta gravemente al crédito y seriedad de nuestras relaciones comerciales, se agrava por la adulteración, en mayor escala si cabe, de los materiales químicos auxiliares de transformación y obtención de derivados de las esencias: en cierta ocasión de verdadera urgencia, durante la guerra europea, una entidad comercial suministró una regular partida de cloroformo, en el que pude comprobar la adición de 30 % de alcohol.

No es exclusivo del comerciante español este proceder: «casas extranjeras comerciales y productoras de gran renombre expenden esencia de lavanda de los Alpes (a 80 ptas. Kg) con 25 % o más de esencia de espliego (adquirida a 10 ó 12 ptas. el Kg); esencia de menta piperita adulterada con esencia de poleo, despojada en todo o parte del mentol; aceite *blanco* de tomillo, desprovisto de timol o muy empobrecido: la esencia de tomillo es adquirida en España, y después de extraerle el timol, nos la devuelven a precios exorbitantes».

La industria de las esencias «debe organizarse con producción propia, estableciendo relaciones directas, libres de intermediarios, con los consumidores. Esto permite conseguir tipos permanentes de esencias, por selección de las obtenidas en las diferentes regiones, distintas en condiciones de clima y suelo; y si se cuenta con instalaciones adecuadas para hacer en fábrica rectificaciones y refinaciones de las esencias brutas transportadas del campo, se completará el cuadro de esta industria». Aunque en España ya hay fábricas científicamente instaladas, «esta última fase (refinación de la esencia bruta producida en el campo) es casi exclusiva todavía del extranjero».

«Otro aspecto curioso y extraño tiene la cuestión de las adulteraciones de las esencias. Las mismas casas compradoras extranjeras, con su proceder, excitan, por lo común, al fraude, que llega a veces a ser imprescindible para la vida de la industria, y aparece justificado en gran número de casos, por cuanto, aunque parezca paradójico, se satisfacen mejor las exigencias del comprador.»

Quizás se deba ese error a que las monografías extranjeras de las esencias españolas son en general poco exactas en sus datos. Así «suele decirse que la esencia de romero es adulterada cuando es levógira y se han puesto reparos a esencias genuinas de espliego por ser dextrógiras, creyendo que el sentido de su rotación debe ser el mismo que el de la esencia de *Lavandula vera*». Respecto a las esencias de romero, de las cuales «la de mejor calidad es la española», han sido en efecto «de las más discutidas con respecto a su rotación óptica; por químicos de gran autoridad se ha mantenido que la esencia de romero española era siempre dextrógira, debiendo tenerse por adulteradas las levógiras. Huelga decir la serie de dificultades que habrá creado semejante ligereza extendida por el comercio, al ver los productores españoles despreciadas y aun tachadas de falsificación esencias ofrecidas en absoluto estado de pureza. La opinión científica ha reaccionado contra esta creencia y hoy se admite que las esencias dextro- y levógiras pueden ser igualmente puras y adulteradas. Debemos decir que en nuestra práctica hemos encontrado esencias de romero izquierdas absolutamente puras en proporción casi igual a las dextrógiras».

«La esencia de romero es una de las más frecuentemente adulteradas. Es difícil, por no decir imposible, encontrar en el comercio muestras absolutamente puras. Por esto son tan diferentes las opiniones acerca de sus caracteres en estado de pureza y tan dispares los resultados de los análisis.»

«Los adulteradores incautos le adicionan entre otros productos esencia de trementina y aun alcohol, que con facilidad se delatan; pero los más avisados tienen en la esencia de alcanfor un recurso utilísimo para dar salida a su mercancía, no sólo sin protesta, sino con aplauso de sus clientes de Norte América.»

«El aceite de alcanfor residual que se adiciona al de romero tiene densidad y solubilidad parecidas a las de éste, y procediendo con prudencia, quedan, des-

**1-Limoneno**  $C_{10}H_{16}$ . Su constitución está representada por el esquema V de la página 306. Puede obtenerse de la d-carvona y se halla junto con el l-pineno en el aceite de pino. El tetrabromuro funde a  $104^{\circ}$ .

**Silvestreno**  $C_{10}H_{16}$ . Deriva quizás del m-cimeno y entra como componente dextrógiro en la trementina. Hierve a  $176^{\circ}$  y con ácido sulfúrico concentrado y anhídrido acético da una fuerte coloración azul.

**Terpinoleno**  $C_{10}H_{16}$  ( $\Delta$  1.4 (8)-terpadieno). Su constitución es la representada por el esquema IV de la pág. 306. Se obtiene, por eliminación de agua del terpineol y funde a  $185^{\circ}$ .

**Terpineno**  $C_{10}H_{16}$ . Hierve a  $179-180^{\circ}$ ; se obtiene en la transformación de diversos terpenos. Su nitrosito, en cristales monoclinicos, funde a  $155^{\circ}$ .

pués de la adulteración, intactas estas constantes. La rotación óptica fuertemente positiva del aceite de alcanfor, torna en dextrógiras las esencias levógiras, circunstancia importantísima por no ser en general admitidos en los Estados Unidos los aceites de romero izquierdos; por último el tanto por ciento de éter de la esencia de romero así adulterada, no se altera o se eleva algo, debido al *safrol* que todavía les queda a los aceites de alcanfor empobrecidos por la extracción de sus elementos más importantes.»

«Se comprende la aceptación, por parte de los exportadores, de este fraude, que les ahorra disgustos y molestias; lo inconcebible es la facilidad con que puede realizarse tan grosera operación, amparada y casi impuesta por el infantil capricho de mantener los caracteres de los aceites de romero entre falsos límites.»

«Aferrados rutinariamente los inconscientes importadores de los Estados Unidos a las arcaicas y falsas prescripciones de su Farmacopea, sobre los caracteres que deben reunir los aceites de romero para ser considerados como puros, y permitir su introducción en aquel país, se ha impuesto a los productores y comerciantes españoles la necesidad de dar artificialmente a estas esencias dichos caracteres. La receta nos ha venido de Grasse (Francia), cuya región surte gran parte de sus exportaciones de esencias, de las que adquiere en España.» Causó al principio extrañeza la facilidad con que exportaba a los Estados Unidos las mismas esencias que este país rechazaba a los productores españoles. «Al fin se supo que la científica manipulación que *mejoraba* nuestros aceites de romero consistía en la adición a éstos de 10 a 15 % del residuo de la extracción del alcanfor a la esencia de este nombre, residuo que para el fin que nos ocupa (y otros) se vende en el comercio a precio bastante inferior al de la esencia de romero. Tal solución ha facilitado muchísimo el comercio de este aceite con Norte América.»

«Estos hechos punibles hacen que se mantenga el descrédito de una industria y se arruine el productor de buena fe o el que ignora estos procedimientos de fraude. Cuanto mayor sea la publicidad de tales hechos, más se saneará el ambiente, poco limpio, en que se desenvuelve la industria de las esencias naturales.»

Sentimos no poder prolongar más los extractos de la obra del Prof. Serrano, que además de exponer las condiciones de la industria de las distintas esencias en España, da los resultados de análisis verificados por el autor sobre numerosísimas muestras de esencias genuinas, todas ellas de procedencia española, habiendo procedido en muchos casos a la destilación directa del vegetal en el laboratorio, para asegurarse de la genuinidad del producto examinado. Deseamos que pronto se dé este trabajo al público, y anticipadamente lo recomendamos a los lectores a quienes estas cuestiones interesen.

**Análisis de los aceites esenciales.** Hállase extensamente expuesto en *Villavecchia*, Química analítica aplicada, tomo II. Puede verse también en *Deite-Schrauth*, Tratado de jabonería, obra que contiene también un interesante estudio de las esencias usadas en la fabricación de jabones.

**Dihidrocimeno**  $C_{10}H_{16}$ . Se obtiene sintéticamente del éter succinil-succínico y hierve a  $174^{\circ}$ .

**Felandreno**  $C_{10}H_{16}$ . Conócense el dextro y el levógiro y tienen las mismas propiedades químicas y físicas (salvo la rotación óptica); hierven a  $172^{\circ}$ ; el primero se encuentra en el hinojo (*Anethum foeniculum* o *Foeniculum officinale*) y en el felandrio o hinojo de agua o cicuta de agua; el segundo en la esencia de eucalipto australiano.

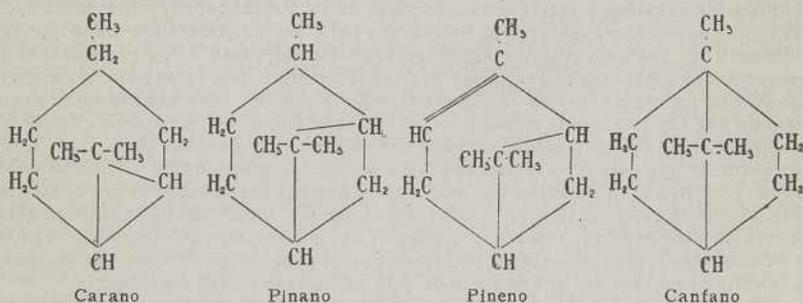
El **menteno**  $C_{10}H_{18}$  hierve a  $167^{\circ}$ ; el **mentano**  $C_{10}H_{20}$  (*exahidrocimeno*) hierve a  $170^{\circ}$ ; no se encuentra en la Naturaleza, pero se obtiene por síntesis hidrogenando el cimeno en presencia del níquel.

### Terpenos complejos

No están constituidos por un sistema monocíclico como los precedentes, sino por dos anillos; tienen sólo un doble enlace y por lo tanto adicionan dos átomos de hidrógeno o de halógenos.

Pueden fácilmente transformarse en cimeno o en sus derivados.

Por los cuatro esquemas siguientes se ve de cuántas y cuáles maneras se forma el segundo anillo, llamado *punte*, trimetilénico en el *carano* (que no obstante es desconocido en libertad, conociéndose en cambio su cetona saturada sintética: la *carona*), tetrametilénico en el *pinano* y en el *pineno* y pentametilénico en el *canfano*.



**Pineno**  $C_{10}H_{16}$  (lleva también el nombre de *terebenteno*, *laureno*, *menteno*, etc.). Forma uno de los principales componentes del aceite de trementina; se encuentra en la salvia, en la esencia de enebro, y mezclado con silvestreno y dipenteno forma la esencia de trementina rusa y la sueca.

Practicando incisiones en ciertas variedades de pino, de abeto y de alerce, y en épocas oportunas, fluye un zumo, especie de bálsamo, que paulatinamente se solidifica en forma de resina blanda, más o menos transparente según la finura, que lleva el nombre de *trementina común*, o americana (del *Pinus australis*) o francesa (del *Pinus pinaster* o del *Pinus maritima*) o de Venecia (del *Larix europea*), según la madera y la localidad de donde procede.

La trementina común está constituida en preponderancia por ácidos resínicos (ácido abietínico y otros y los correspondientes productos de oxidación ácidos) y tiene un número de saponificación (tomo I, pág. 589) de 155-195 y un número de yodo aprox. de 150. Cuando la trementina se destila con vapor de agua se recoge por una parte la *esencia* o *aceite de trementina*, líquido, o *aguarrás*, y queda como residuo la *colofonia*, sólida en frío (1). Se ha propuesto extraer la trementina directamente de las

(1) **Colofonia** (*o pez griega*). Es dura, frágil, de fractura brillante y concoide; su peso específico oscila entre 1,050 y 1,085 a 15°; su color va del amarillo al pardo, según la clase; su polvo es blanquecino. A 70° se reblandece, y con agua caliente da una especie de emulsión; funde siempre a menos de 135° cualquiera que sea la calidad; es fácilmente soluble en alcohol (1 : 10), en éter, en bencina, en éter de petróleo y en sulfuro de carbono. Arde con llama fuliginosa. Sometida a destilación seca, fuera del contacto del aire, da *aceite de resina*. De la colofonia se ha obtenido el *ácido abietínico*  $C_{19}H_{38}O_2$  que tiene dos dobles enlaces; funde a 165° y es soluble en alcohol caliente. De la *resina de galipodio* (*Pinus maritima*) se ha extraído el *ácido pimárico*  $C_{30}H_{50}O_2$ , que funde a 148°.

La colofonia tiene un poder rotatorio de -69,6 y un número de acidez de 145-185.

1 m<sup>3</sup> de madera de abeto contiene unos 10 Kg de trementina, que después dan hasta 7 Kg de colofonia; 1 m<sup>3</sup> de madera de pino da hasta 22 Kg de trementina, la cual deja 16,6 Kg de colofonia; el alerce da un rendimiento intermedio.

La colofonia se usa en gran cantidad para mezclarla a los jabones (tomo I, página 684), para aprestar y unir las fibras del papel, para barnices, másticos, etc. Los Estados Unidos consumen el 35 % de su producción de colofonia para fabricar jabones.

Úsase en notables cantidades para incorporarla a la cera artificial (ceresina), rebajando así su precio, y para *desodorizarla* se pulveriza muy finalmente, se macera con ácido sulfúrico diluido durante cinco o seis días, luego se suspende en agua caliente y se somete a un chorro de vapor por algún tiempo, quedando así desodorizada, y se mezcla bien con la ceresina.

La colofonia se emplea además para preparar el *lacre*, mezclándola con goma laca, trementina, y una cantidad mayor o menor de substancias minerales, según la calidad (creta, yeso cocho, magnesia, óxido de zinc, barita, caolín, etc.); la masa fundida se tiñe en rojo con cinabrio (si se trata de clases finas), con minio, con óxido de hierro o con ocre rojo. Las mejores clases contienen sólo 40 % de substancias minerales y en preponderancia goma laca; las calidades inferiores contienen hasta 70 % de substancias minerales, y entre las restantes predomina la colofonia. Los lacres negros se tiñen con negro de humo o negro de huesos, los verdes con azul de Berlín, los amarillos con amarillo de cromo, los azules con ultramar; cuando la colofonia está fundida, se puede teñir también con colores algol o indantrenos. Hoy se preparan con resinas artificiales substitutos del lacre.

*Italia* tuvo la siguiente importación de *colofonia* (especialmente de los Estados Unidos de América), de gomorresinas y resinas, y de lacre:

	1910	1913	1917	1919	1920	
Colofonia . . . . .	Quintales	149 000	181 067	206 307	153 825	163 904
	Liras	2 980 000	6 337 345	24 756 840	38 456 250	28 683 200
Gomo-resinas . . . . .	Quintales	24 070	25 970	16 530	30 095	24 835
	Liras	3 480 000	3 813 375	11 215 790	22 628 050	17 972 400
Lacres . . . . .	Quintales	61	61	30	61	76
	Liras	12 810	13 420	15 000	36 600	45 600

*Alemania* en 1905 importó 41042 quintales de goma laca y de lacre por valor de 19 495 000 ptas. y exportó 9 575 quintales por 4 907 000 ptas.; en 1913 importó 962 652 quintales de resina de trementina y exportó 2 580 000 quintales; además importó 39 499 quintales de lacre y exportó 13 642 quintales; importó también 117 000 quin-

maderas resinosas o de raíces con disolventes adecuados; las raíces se astillan con cartuchos de explosivos rompedores, y luego se desmenuzan

tales de diversas resinas (dammar, gomorresinas, goma-laca etc.) y exportó 21 000 quintales.

La producción de *colofonia* en los distritos de *Savannah* (América del Norte) fué de 1907 a 1914 por término medio de 2 239 000 barriles (de 500 libras) anuales, de 1914 a 1921 de 1 681 000 barriles anuales y en 1920 de 1 800 000 barriles. En 1911 los Estados Unidos de América importaron 8 000 toneladas de lacre.

*Francia* en 1913 exportó 450 000 quintales de trementina común, colofonia y varias resinas; de estas últimas importó 50 000 quintales.

Desde Calcuta, en 1909, con destino a diversas naciones, se expidieron 200 000 cajas de lacre, de ellas  $\frac{1}{3}$  a Inglaterra,  $\frac{1}{2}$  a los Estados Unidos y  $\frac{1}{6}$  a Alemania.

El lacre importado por *España* fué de 9 741 Kg en 1911; 10 598 Kg en 1912; 13 450 Kg en 1913, por 43 711 ptas.; 7 423 Kg en 1916; 3 638 Kg en 1917; 1 866 Kg en 1918; 7 694 Kg en 1919; 7 410 Kg en 1920, por 24 082 ptas., proveniente de Gran Bretaña Alemania y Francia; 4 663 Kg por 15 155 ptas. en 1921.

La industria resinera española afecta principalmente a las provincias de Segovia (1438 000 pinos resinados; 52 por Ha aprovechada), Avila (120 7000; 76 p. Ha). Guadalajara (838 000; 81 por Ha), Burgos (799 000; 38 p. Ha), Soria (681 000; 80 por Ha), Valladolid (307 000; 43 por Ha), Cuenca (145 000; 12 p. Ha), Madrid (97 000; 75 por Ha). Teruel 154 000; 37 p. Ha), León 44 000; 23 p. Ha), Castellón 35 000; 250 p. Ha), y Cáceres (21 000; 210 por Ha). Estos datos son oficiales para 1920; pero según datos no oficiales anteriores (1915) están en mucho mayor número (unos 14 millones) los pinos cuya miera se aprovecha; ocúpense en esa producción durante unos 160 días (de mayo a septiembre) unos 4 500 obreros (resineros o pegueros) además de 2 000 recolectores y carreteros. Otros 2 000 obreros están ocupados en las 32 fábricas de destilación que existen en España, sin contar las que trabajan con un solo alambique. Expórtase los  $\frac{2}{10}$  de la producción.

A pesar de ello, *España* importó las siguientes cantidades de colofonia y breas vegetales: 888 840 Kg en 1911 por 240 876 ptas.; 312 463 Kg en 1913 por 84 363 ptas.; 170 045 Kg en 1916 por 45 912 ptas.; 89 800 Kg en 1918 por 24 246 ptas.; 279 751 Kg en 1920 por 75 533 ptas., proveniente en especial de Suecia, Gran Bretaña y Francia (algo de los Estados Unidos y Holanda; mínimas cantidades de Alemania y Portugal); 448 965 Kg en 1921 por 121 221 ptas. proveniente en gran preponderancia de Portugal, siguiendo Suecia, Francia, Alemania y Gran Bretaña; muy poco de los Estados Unidos.

La exportación española ha sido:

Productos	1916	1918	1920	Principales puntos de destino en 1920
Aguarrás . . . . .	{ Kg 3735 019	2 328 407	3 081 873	Bélgica y Francia
	{ Ptas. 5 154 326	3 213 202	4 252 983	
Breas vegetales . . . . .	{ Kg 96 359	659 360	544 484	Italia y Gran Bretaña
	{ Ptas. 19 272	131 872	108 897	
Resinas . . . . .	{ Kg 10 733 289	5 652 305	12 181 345	Bélgica, Gran Bretaña y Alemania
	{ Ptas. 2 683 322	1 413 076	3 045 336	

En 1921: 4 699 399 Kg de aguarrás por 6 485 170 ptas., 90 037 Kg de breas vegetales por 18 007 ptas. (anulada la exportación a Italia y Suiza), 10 167 774 Kg de resinas por 2 541 943 ptas.

Respecto a la composición de la colofonia española, véase *J. Sveda Blanes*, Sobre el ácido abietínico de la colofonia española (Anales de la Soc. esp. de Física y Química, abril de 1915) y *A. Madinaveitia*, Sobre el ácido abietínico (An. de la Soc. esp. de F. y Q., abril de 1922).

**Copal.** Esta resina fué ya descrita en el tomo I, pág. 640.

Semijante a la copal es la resina *Dammar*, que da barnices más finos y menos colorados; proviene de Java, Sumatra, Borneo, Filipinas, etc.; la *dammar* o *copal* de Australia se llama también *resina Kauri*. En 1907 exportáronse de Java 2 179 quintales y de Malaca 749 quintales. Inglaterra en 1910 importó 78 000 quintales de resina kauri.

con raspas mecánicas; la masa se somete primero a destilación con vapor para obtener el aceite de trementina y el residuo se extrae con benzol, o con tricloretileno o bien con alquitrán caliente de madera mezclado con aceite de pino (patente americana 852236); una vez recuperado el disolvente, por destilación, queda una resina densa constituida por 90 % de colofonia y de 10 % de esencia de trementina.

La rectificación del aceite de trementina se consigue calentándolo con vapor de agua en presencia de 0,5 % de cal viva. Como la esencia de trementina con el tiempo y por la acción del aire siempre se resinifica algo, en muchos casos conviene destilarla de nuevo antes del uso. Para eliminar o disminuir el olor demasiado fuerte y menos agradable de las esencias rusas y griegas, se agitan con una solución de permanganato, de bicromato o de persulfatos.

La esencia de trementina ordinaria, fresca, es incolora, límpida, muy fluida; tiene un peso específico de 0,855 a 0,876 y hierve entre 156 y 161°. Absorbe y se combina con cantidades notables de ozono y de oxígeno, transformando parte de este último en ozono y resinificándose. Disuelve el azufre, el fósforo, el caucho y las resinas, y por esto se usa para barnices, para lacas, para colores al óleo, etc. (1).

(1) **Esencia de trementina.** Hállanse ordinariamente en el comercio las variedades francesas, inglesas, rusas, alemanas y americanas. De estas últimas llegaron en 1897 a los puertos de Hamburgo, Londres, Amberes más de 40000 t. El peso específico es de 0,855 a 0,870 y hierven entre 156° y 161°.

Se ha logrado mejorar el perfume de la esencia de trementina de Europa tratándola con oxidantes, como permanganato, persulfatos, ácido crómico, y mejor aún con agua oxigenada o con peróxido de sodio o de bario o aun con óxidos de nitrógeno.

*C. Grimaldi* (1910), usando convenientemente el reactivo de Halphen (tomo I, página 592) o el acetato mercurico, logró descubrir las sofisticaciones con aceite de pino o con esencias de resina.

*Italia* importó las siguientes cantidades de *esencia de trementina*, en especial de Francia: 27941 quintales en 1910; 34655 quintales en 1913 por 3812050 liras; 22939 quintales en 1917; 39138 quintales en 1919; 24465 quintales en 1920 por 9296700 liras.

*Alemania* en 1913 importó 350243 quintales de *esencia de trementina* y exportó 18892 quintales.

En los *Estados Unidos de América* en 1909 existían 1585 (en 1904 sólo 1287) destilerías de *esencia de trementina*, con un capital de 62000000 de ptas. y producían por 130000000 de ptas.

La producción de *esencia de trementina* en los distritos de *Savannah* (América del Norte) fué de 1907 a 1914 por término medio de 672000 barriles de 50 gallons, anuales; de 1914 a 1921 de 508000 barriles anuales y en 1920-21 de 560000 barriles.

La producción total de *esencia de trementina* en los Estados Unidos de América, en 1908 fué de 1700000 quintales, la mitad de ellos en la Florida, pero en 1918 la producción ya se había reducido a casi la mitad, y sigue disminuyendo por la rápida despoblación de los bosques, iniciada en todos los Estados, y se prevé que dentro de algunos años los Estados Unidos dejarán de exportar y quizás se conviertan en importadores de *esencia de trementina* y colofonia. En 1911 los Estados Unidos exportaron unas 60000 toneladas de *esencia de trementina*.

*Inglaterra* en 1909 importó 222000 quintales de *esencia de trementina* y en 1910, 236000 quintales.

*Francia* exportó en 1913, 114867 quintales de *esencia de trementina*.

Los datos referentes a *España* figuran en la nota precedente.

Los precios de la *esencia de trementina*, antes de la guerra europea, oscilaban entre 70 y 95 ptas. el quintal.

El permanganato en solución ácida la transforma en parte en ácido pinónico  $C_{10}H_{16}O_3$ , y el ácido nítrico diluido da ácido tereftálico y terebínico ( $C_7H_{10}O_4$ ). Reacciona violentamente con yodo en caliente, formando el cimeno. La relación entre resinas y compuestos aromáticos está demostrada por el hecho de que destilando las resinas con polvo de zinc se forman hidrocarburos aromáticos, y fundiéndolas con potasa forman dioxi- y trioxibencenos. Prepáranse hoy día substitutivos de las resinas, o resinas artificiales, calentando fenoles con aldehído fórmico (v. bakelita, pág. 60).

Según domine el levo- o el dextropineno, la esencia de trementina desvía el plano de polarización de la luz hacia la izquierda (veneciana, alemana y francesa), o hacia la derecha (australiana).

El pineno contiene solamente un doble enlace y por lo tanto adiciona sólo una molécula de HCl para formar el clorhidrato de pineno  $C_{10}H_{17}Cl$  que funde a  $125^\circ$  y huele a alcanfor (alcanfor artificial); tratado con potasa alcohólica se transforma en canfeno  $C_{10}H_{16}$  que funde a  $50^\circ$  y se conoce en sus tres modificaciones ópticas; con oxidantes, se transforma en alcanfor; con ozono da el ozonuro (Harries 1910) que sirvió para precisar la constitución del canfeno. El fenqueno es semejante al canfeno, pero forma un líquido ópticamente inactivo que hierve a  $158-160^\circ$ ; resiste a la acción del ácido nítrico y no a la del permanganato.

**Canfano**  $C_{10}H_{16}$ . Forma cristales blancos volátiles que funden a  $154^\circ$  y hierven a  $160^\circ$ . Obtiénese reduciendo el yoduro de bornilo (*d-ol*) y es ópticamente inactivo. Sería el hidrocarburo saturado del núcleo del alcanfor.

**Análisis de la esencia de trementina, colofonia, etc.** Véase cap. Trementina y sus productos en el tomo II de *Villavecchia*, Quím. analítica aplicada.

**Esencias de trementina españolas.** Según el Dr. *Dorronsoro* en su «Estudio químico de esencias naturales españolas» (Madrid 1919), las tres especies de pinos que proporcionan la miera que destila la «Unión resinera española» son el *Pinus pinaster* Sol. (*Pinus maritima* Poir.) el *Pinus laricio* L. (Pino negral) y el *Pinus halepensis* Mill. (Pino carrasco). «Como la esencia de trementina que se exporta es principalmente la que se fabrica en la región norte de España, en la que casi exclusivamente se explota el *Pinus pinaster*, de aquí que en las obras alemanas se diga que la esencia española es como la francesa. Pero esto no es exacto por completo.»

«Las esencias españolas procedentes del *Pinus pinaster* tienen como constantes: densidad a  $15^\circ$ : 0,8729 a 0,8680;  $\alpha_D$  de  $-23^\circ,44'$  a  $-32^\circ$ ;  $n_D$  de 1,4705 a 1,4717; solubilidad en alcohol de  $90^\circ$ , 1 vol. en 5,5 a 7,5 vol.; en el de  $80^\circ$ , 1 vol. en 21 a 25 vol. Índice de bromo de 251 a 254; a la destilación pasa entre 152 y  $157^\circ$  (700 a 710 mm) de 68,3 a 78,7 %.»

La esencia de pino negral, según *Dorronsoro*, es muy análoga a la que se destila en Austria del mismo pino, aunque la esencia española tiene menor proporción de productos volátiles. La de pino de Alepo o pino carrasco es dextrógira, pero con débil actividad óptica, siendo casi inactiva en algunas muestras; «sus componentes hierven todos antes del punto de ebullición del  $\beta$ -pineno y aun una parte antes que el  $\alpha$ -pineno, y teniendo una densidad y una refracción mayor que éste, podría acaso ser debido a la existencia de algún pineno no conocido; cuestión que queda por dilucidar y que ya planteó el Dr. Fernández en su comunicación al Congreso de Granada de la Asociación Española del Progreso de las Ciencias, tratando de esta esencia (1911).»

Véase también *A. Madinaveitia*, Sobre la oxidación del nopineno en la esencia de trementina española (Anales de la Soc. esp. de Física y Química, abril 1914).

## Homólogos de los terpenos

El homólogo inferior más interesante es el *hemiterpeno* o *isopreno*  $C_5H_8$  (tomo I, pág. 166), que da diversos productos de polimerización terpénicos:  $(C_5H_8)_3$  (*cloveno*, *cedreno*, *cariofileno*, etc.),  $C_{20}H_{32}$  (*colofeno*),  $(C_{10}H_{16})_n$  (*caucho*), etc.

### Caucho (*goma elástica*)

Procede del zumo lechoso (látex) que se obtiene practicando incisiones convenientes con la corteza de plantas de numerosas especies que crecen en las regiones tropicales de la América meridional (especialmente en el Brasil, en el Amazonas), del Africa oriental y aun de la occidental, del Asia y Polinesia (Ceylán, Malaca, Sumatra, Java etc.). Las familias de las plantas que dan el caucho son: *euforbiáceas* (especie *Hevea brasiliensis* del Brasil y también de Ceylán, que es la que da la mejor goma Pará; el género *Manihot* también del Brasil, etc.), *moráceas* o *artocarpáceas* especialmente la *Ficus elastica* de las Indias Orientales y el gén. *Castilloa* del Sud-América), *apocináceas* (especialmente el gén. *Laudolphia* que crece en Africa) etc. El caucho parece que fué traído a Europa por Cristóbal Colón en su segundo viaje a América. En 1600 se sabía que en México los indígenas obtenían la goma elástica del zumo de ciertas plantas.

En algunas regiones todavía hace pocos años para obtener el caucho se derribaban directamente los árboles, y así se arrasaron preciosas selvas; hoy día casi en todos los lugares de producción se obtiene el caucho practicando hábilmente incisiones en forma de V o en espiral, o más racionalmente en espina de pez, o sea una incisión longitudinal de arriba abajo en la que convergen las incisiones oblicuas laterales, como puede verse en la figura 96, y el látex se recoge todos los días en vasos o cubos; para lograr el máximo rendimiento sin dañar la planta, las incisiones deben hacerse con gran habilidad, con secciones limpias superpuestas a distancias de 1 a 2 milímetros, de modo que se vaya eliminando sucesivamente, con intervalos de tiempo, otras tantas tirillas de corteza; pero cada año se corre circularmente el sitio de la incisión, de modo que no se vuelva al mismo sitio antes de 3 a 4 años, es decir, cuando los cortes ya están bien cicatrizados.

Desde que tomó gran desarrollo el automovilismo, especialmente en América, el caucho obtenido de las antiguas selvas fué insuficiente para satisfacer la creciente demanda de la industria, y prosiguió elevándose el precio. Entonces pensóse en hacer más racional la incisión de las plantas viejas, y en 1903 se hicieron plantaciones a propósito, seleccionando semillas y plantas, abonando los terrenos y cuidando racionalmente las incisio-



Fig. 96

nes, practicándolas sólo sobre plantas de edad superior a los cuatro años. Así se desarrollaron rápidamente las plantaciones en los Estados malésicos, en Ceylán, en el Africa tropical francesa, alemana, belga etc. como puede verse en la estadística que figura más adelante (1).

*Coagulación del caucho.* Es una operación muy delicada. El látex que fluye de las incisiones de la corteza es débilmente alcalino y contiene según Henri (1906-1908) el caucho ya formado en suspensión, como emulsión, en gotículas pequeñísimas (50 millones en 1 cm<sup>3</sup>) dotadas de continuo movimiento, que Henri ha podido cinematografiar.

El látex tiende a coagularse espontáneamente al cabo de uno o dos días, incluyendo muchas impurezas, especialmente resinas, substancias proteicas, sales etc. Un látex más bien acuoso de Ceylan dió al análisis los siguientes resultados: 81 % de agua, 16,2 % caucho, 0,43 % resinas, 0,9 % albuminoides, 1,07 % cristaloides orgánicos, 0,34 % substancias minerales; peso específico 0,983 a 15°; la acidez de 10 cm<sup>3</sup> fue saturada por 2,8 cm<sup>3</sup> de sosa caústica  $\frac{1}{10}$  normal; el látex de Hevea da en ciertos casos hasta 30 y aun 40 % de caucho y tiende a coagularse en cuanto fluye del tallo, especialmente en ciertas regiones africanas donde el terreno es más pobre de agua que el de las Amazonas en el Brasil. El látex del *Ficus elastica* contiene aprox. 16-18 % de caucho. El caucho del *Ficus elastica* es más resinoso que las clases más comunes, las cuales contienen 1 a 3 %; de resina (la goma Pará mejor contiene también menos), mientras el del ficus contiene 5-30 %; las plantas jóvenes o las ramas de uno o dos años contienen hasta 36 %; las plantas de 35 años menos de 5 %, pero la resina varía con el modo de practicar la incisión; cuanto más se penetra en

---

(1) La superficie cubierta de plantaciones de caucho en Ceylán era en 1901 de 1000 Ha y en 1912 llegaba a 92000 Ha, habiéndose elevado la exportación de 25 toneladas a 6697 toneladas. En la Malesia en el mismo período, la superficie pasó de cero a 248650 Ha y la exportación de cero a 18955 toneladas. En 1920 las plantaciones de Sumatra cubrían 132000 Ha, en Java 155000 Ha. En 1919 Sumatra exportó 26514 toneladas de caucho y Java 35263 toneladas (en 1913 sólo 2570 toneladas).

La superficie de las plantaciones en Oriente ha aumentado en las siguientes proporciones, expresada en acres (1 Ha = 2,5 acres): en 1917, 2611350 acres; en 1918, 2759950 acres; en 1919, 2181050 acres; en 1920, 3323000 acres.

Las plantaciones en el Asia oriental producían en 1920 unas 300 libras por acre.

Las plantaciones del Africa alemana se practican solamente con pies de *Manihot Glaziovii* a distancias mutuas de 6 metros, y las incisiones se hacen a partir del tercer año.

Cien plantas de 5 años de edad en Hawái dieron en 1912 por término medio  $\frac{1}{2}$  Kg de caucho seco, cada una con un gasto total de 2,50 ptas.

En 1913, en un plantío de 250 Ha en los Estados malésicos se obtuvieron 94 toneladas de caucho que fué vendido a 6,25 ptas. el Kg cif Londres, y se calculaba entonces un gasto total de producción y de transporte de 2,75 ptas. por Kg.

En Ceylán y en Java los terrenos apropiados para nuevos planteles están casi agotados, pero en la península malésica hay todavía enormes reservas de bosques para aclarar y plantar, en Sumatra hay todavía inmensas superficies adecuadas al cultivo de la Hevea, y en Borneo los plantíos han sido apenas iniciados hace pocos años. Los costes de producción en las plantaciones bien situadas son inferiores a 1 chelín por libra de caucho obtenido. También en China, en la isla de Hainass se han comenzado importantes plantaciones.

el cambium con la incisión, menor es la cantidad de resina (1). Los álcalis no dan coágulo, pero éste se obtiene por los ácidos o por sales de metales divalentes (Ca, Mg, Ba, etc.) y menos rápidamente con sales de metales trivalentes, etc. No todos los látex de las diversas variedades de caucho se coagulan en las mismas condiciones; pero en general la calidad del caucho depende también del modo de coagulación. La mejor calidad (*goma Pará*) se obtiene haciendo desecar con humos calientes, en un molde, una sobre otra, diversas capas delgadas de jugo lácteo fresco, hasta formar un centenar de estratos de medio milímetro cada uno. Las clases ordinarias se hacen coagular al aire o al sol, por adición de ácidos o de agua (se ha propuesto también separar el caucho por electrólisis, según la D. R. P. 218927 de 1908; pero parece que resulta mejor con HF o con CO<sub>2</sub> según *Phal*, D. R. P. 237789 de 1910) o formalina o con pequeñísimas porciones de cloruro mercúrico.

Usanse también, para la coagulación, zumos de diversas plantas, soluciones salinas, soluciones de jabón, etc.

El coagulante ideal es el que deja inalteradas las substancias proteicas y forma con las substancias minerales sales inocuas. Los coagulantes usuales p. ej. ácido acético, no corresponden a estas propiedades. Como *coagulantes* se usaron: zumo de limón, cloruro de calcio, ácido acético, ácido fénico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico; los primeros son los mejores.

La acción coagulante del humo, usado por los indígenas, es debida al ácido carbónico, que no daña ni aun estando en exceso, a diferencia de los otros coagulantes. El aldehído fórmico del humo tiene una importancia mínima y se halla sólo en vestigios.

*F. Frank* y *E. Marckwald* (1912) obtuvieron buenos resultados coagulando con tanino. Hoy se ha extendido el uso de coagular el caucho por batidura (en mantequeras como la leche), o mejor por centrifugación.

Para conservar mejor el látex y preservarlo de la oxidación se ha propuesto agregar 4 g de hidrosulfito por litro.

La goma coagulada se entrega al comercio en diversos aspectos (2) y se distingue en tres grupos según la procedencia: *caucho americano* (Brasil y México), *caucho africano* (África tropical, oriental y occidental) y *caucho*

(1) Para purgar el caucho de las *resinas*, *A. Schleiffer* (pat. ingl. 6445 de 1911) calienta 100 Kg con 500 Kg de piridina, 15 Kg de agua y 15 Kg de o-cresol, por 5 horas a 80-85°. También resulta muy bien sometiendo a proceso osmótico con benzol la solución benzólica del caucho, puesta en un vaso poroso y haciendo circular por el exterior benzol que disuelve y expulsa las resinas y el azufre (*P. Bary*, 1912).

Según la D. R. P. 254703 de 1909, se calienta por 2 horas con reflujo 100 Kg de caucho con 100 Kg de ortocresol y 20 Kg de agua. La determinación de la *viscosidad* de determinadas soluciones de caucho es importante para establecer la calidad y la bondad del caucho. Al aumentar la resina disminuye, por ejemplo, la viscosidad de las soluciones benzólicas.

(2) El caucho se entrega al comercio en grumos, bolas, láminas, etc., que llevan variados nombres ingleses: *crépes* (láminas desiguales, rugosas), *balls* y *marbles* (balas de 10 a 50 Kg y balas pequeñas de 3 a 5 Kg), *sheets* (láminas rectangulares), *laces* (delgadas láminas perforadas), *flats* (pequeñas placas), *buttons* (botones), *cakes* o *biscuits* (tortas), *schraps* o *niggers* (retazos reunidos en balas o panes), *strips* (cintas), *twists* (cordones), *clusters* (racimos), *thimbles* (dados), *flakes* (copos), *lumps* (trapos).

*asiático* (Estados malésicos, Polinesia etc.). Todas estas variedades tienen aspecto externo pardo, casi negro; pero si se cortan los panes resultan pardo-claros, casi blancos.

*Propiedades del caucho bruto.* Es de color blanco amarillento más o menos rosado y pardea al aire; su olor es más o menos desagradable, y su peso específico es 0,91-0,97; es muy elástico a la temperatura ordinaria; muy poco a 0°. Amasándolo mucho tiempo a 60° deja de ser elástico por volverse plástico, pero a la temperatura ordinaria vuelve a ser elástico. A 100° se reblandece, a 140° es viscoso y a 180° funde; la recuperación de sus propiedades a la temperatura ordinaria es lenta. Es buen aislante eléctrico. Es insoluble en agua fría y se hincha en la caliente o con alcohol. Mucho más se hincha, y en pequeña parte se disuelve, en sulfuro de carbono, en bencina, en éter, en esencia de trementina; disuélvese completamente en la esencia de caucho, que se obtiene por destilación seca del caucho. Resiste bien a la acción de los ácidos y de los álcalis. Al aire se oxida lentamente en la superficie resinificándose y volviéndose friable. Tiene la propiedad de disolver en caliente notables cantidades de azufre, adquiriendo nuevas propiedades que hacen posible su aplicación a diversos usos (véase más adelante vulcanización).

*Elaboración del caucho.* El producto bruto, como llega del comercio, se sumerge por algunas horas en agua caliente para reblandecerlo, luego para purgarlo de diversas impurezas (tierra, detritos vegetales, sales, etc.) se hace pasar repetidamente en fuerte presión entre dos cilindros de hierro, que giran a diversas velocidades, mientras se prosigue dejando caer una lluvia de agua que expulsa las impurezas, y los retazos se sueldan entre sí formándose entonces hojas o tiras rugosas y recortadas que luego son cuidadosamente enjugadas. Con tal loción se tiene una pérdida de peso de 10 a 40 % según la clase y procedencia del caucho bruto.

A esta loción y laminación sigue la *masticación* que debe dar una masa homogénea y sin poros: se introducen aquellas tiras en un cilindro horizontal fijo dentro del cual rueda, concéntrico, otro cilindro provisto de nervios o dientes y calentado interiormente. Durante la masticación o con subsiguiente paso por entre dos cilindros tibios que giran a distinta velocidad se pueden incorporar al caucho las diversas *cargas minerales* o *rellenos* para teñirlo o volverlo más pesado (10-50 %), además de la necesaria cantidad de azufre (4-15 %) para la consecutiva vulcanización; la coloración se logra con cinabrio de antimonio o de mercurio, con óxido de hierro, con ocre, y las cargas con sulfato de bario, blanco de zinc, litopón, yeso, talco, creta, caolín, magnesia, etc. (1); al mismo tiempo pueden hacerse las mezclas o empastes de las diversas clases de goma requeridas por los distintos artículos. La masa homogénea, caliente todavía, así preparada puede ser laminada con calandrias para obtener la *hoja laminada* o

(1) La adición de 0,5 % de óxido de zinc al caucho hace aumentar en 0,26 % el azufre combinado en la vulcanización, aumenta la tenacidad y la resistencia a la torsión; una adición ulterior deja de tener influencia. El talco es más bien indiferente o nocivo; la magnesia se comporta casi como el óxido de zinc.

bien puede ser comprimida en bloques homogéneos prensándola en moldes de fundición (1).

El caucho así homogeneizado se somete a la vulcanización, que comunica a la goma elástica mayor resistencia, mayor elasticidad; resulta además menos alterable por las variaciones de temperatura y resiste mucho mejor a la oxidación; cesa de ser soluble a la temperatura ordinaria en los comunes disolventes del caucho bruto o todo lo más se hincha más o menos. La goma vulcanizada conserva su elasticidad entre  $-20^{\circ}$  y  $+120^{\circ}$ , no es pegadiza en frío, es casi impermeable al agua y es más resistente a los ácidos, a los álcalis y al agua que la goma bruta. El *cloruro de etileno*  $C_2H_2Cl_2$  (dielina, tomo I, pág. 186) es buen disolvente sayo.

La vulcanización con azufre fué propuesta en 1839 por *Goodyear* y por *Hancock*. El caucho mezclado con azufre (v. párrafo precedente) en láminas o en forma de objetos (obtenidos moldeando la goma, reblandecida con agua caliente, en moldes especiales) se lleva, en autoclaves a propósito, a la temperatura de  $120-140^{\circ}$  o en moldes especiales bajo prensas calentadas. Según el espesor del objeto, la vulcanización dura dos o más horas. Apenas se usa hoy día el primitivo sistema de *Hancock* de inmergir directamente las láminas u objetos de caucho en azufre fundido a  $135^{\circ}$  hasta conseguir el grado de vulcanización requerido. Propusieronse diversas substancias (óxidos de plomo, de zinc, de magnesio, de calcio, etc.), agregados en pequeña cantidad al caucho como *aceleradores de la vulcanización*, y en estos últimos años se logró abreviar notablemente el tiempo exigido por la vulcanización, mediante el empleo de *aceleradores orgánicos*, p. ej. piperidina, amonaldehidos, p-fenilendiamina, y los nitrosoderivados de la dimetilani-lina etc., o mejor todavía los *ditioderivados* de las bases imínicas p. ej. el *dimetiltiocarbamato de dimetilamonio* y el *piperidiltiocarbamato de piperidina*, patentado por la casa Bayer antes de 1915 (véase la nota siguiente). Un sistema de vulcanización rápida ya conocido de mucho tiempo y que hoy va difundiendo, es el de la llamada *vulcanización en frío* (2).

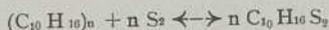
(1) Así pueden obtenerse bloques cilíndricos de diámetro p. ej. de 35 cm y de longitud 75 cm, y al mismo tiempo se hace atravesar el bloque por una espiga de hierro. Una vez enfriado, se retira el bloque del cilindro de fundición y se lleva a una cámara frigorífica durante aprox. 3 días, es decir, hasta enfriarlo a  $-5^{\circ}$ . Así adquiere la dureza de la suela de calzado, y entonces se puede reducir a láminas más o menos delgadas, montando el bloque horizontalmente sobre pernos giratorios y apretándolo contra un cuchillo horizontal que se mueve rápidamente con movimiento oscilatorio horizontal, de suerte que va cortando todo el bloque dando una lámina continua, hasta llegar al núcleo o eje del bloque. Al punto en que el filo de la cuchilla trabaja se hace llegar un chorrito de agua muy fría, para evitar que se caliente el caucho. Las hojas se enrollan sobre un eje de madera. Así se obtiene la *hoja aserrada* u *hoja inglesa*.

(2) La *vulcanización acelerada y en frío* había ya sido propuesta por *A. Parkes* en 1846, bañando el caucho a la temperatura ordinaria con una solución de cloruro de azufre en sulfuro de carbono. Durante muchos años el método no tuvo muchas aplicaciones, y en cambio sí las más extrañas explicaciones, llegándose a atribuir al cloro, en lugar del azufre, la acción vulcanizante. Sólo en 1893 *Henriques* demostró que el cloruro de azufre se combina y adiciona molecularmente al caucho. *C. O. Weber* confirmó experimentalmente en 1894 tal interpretación de la vulcanización en frío, sosteniendo que a una molécula de caucho se

Por envejecimiento el caucho vulcanizado y cargado se vuelve duro, frágil, y se resquebraja, pero según *Wo. Ostwald* (D. R. P. 221310 de 1908)

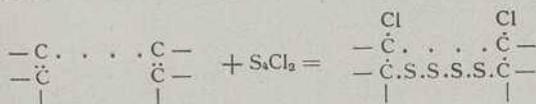
adiciona una molécula de  $S_2 Cl_2$ . Más tarde *Hinrichsen, Kindscher y Bernstein* demostraron que se combinan dos moléculas de caucho con una de cloruro de azufre:  $(C_{10} H_{16})_2 S_2 Cl_2$  (con 15,7% de azufre) ocurriendo la adición del mismo modo indicado por *Guthrie* para el cloruro de azufre y los hidrocarburos no saturados etileno, amileno, etc. Pero prácticamente un caucho que contenga 5% de azufre combinado está ya supervulcanizado, es decir, duro y frágil. No basta por lo tanto la interpretación química del fenómeno. *E. Stern* (1909) sostuvo que la cantidad de azufre fijada por el caucho es variable y *Wo. Ostwald* (1910) quiso explicar la vulcanización como un fenómeno de adsorción del caucho coloide, admitiendo que el azufre forma una serie de productos de reacción cuyos primero y último términos no es posible aislar, debido también a que el proceso es en parte reversible.

Según *D. Spence y J. Young* (1912), la vulcanización no sería un puro fenómeno de adsorción, como sostenía *Wo. Ostwald*; la curva de la velocidad de vulcanización es regular, sin desviaciones, y termina, aun en presencia de un exceso de azufre, cuando se llega a cierta proporción estequiométrica correspondiente a la fórmula  $C_{10} H_{16} S_2$ . También la vulcanización de la *balata* ocurre de manera análoga. La aceleración de la reacción:



aumenta al crecer la temperatura y en la práctica se vulcaniza con azufre a unos 140°. El compuesto  $C_{10} H_{16} S_2$  se ha llamado *sulfuro de polipreno* (*H. Skellon*, 1913) y contiene 32% de azufre y 68% de caucho, pero él, como el caucho, puede disolver azufre no combinado.

*G. Bisow* demostró que antes de la combinación química ocurre una absorción de  $S_2 Cl_2$  de sus soluciones (en sulfuro de carbono, en bencina, etc.) como ocurre con las sustancias coloides, y después el cloruro de azufre absorbido lentamente prosigue combinándose químicamente con el caucho, el cual con el tiempo se va enriqueciendo cada vez más en azufre combinado; además, como con la humedad el cloruro de azufre, abandona azufre, durante la elaboración el azufre que se separa se disuelve en el caucho que ha absorbido  $S_2 Cl_2$ : así había ya observado *Hölm* que las soluciones amarillas de cloruro de azufre, que contienen mayor cantidad de azufre disuelto como polisulfuros, vulcanizan mejor que las soluciones incoloras; en efecto, *G. Bruni y M. Amadori* demostraron (1919) que cuando la proporción entre azufre y cloro contenidos en el caucho vulcanizado no es la misma que en el cloruro de azufre, es debido a que en el cloruro de azufre están contenidos cloruros politiónicos, especialmente cloruro tetratiónico  $S_4 Cl_2$ , el cual, como  $S_2 Cl_2$  se adiciona cuantitativamente al caucho probablemente entre grupos de átomos de carbono unidos por doble enlace, según el esquema:



Prácticamente se preparan soluciones al 2 a 4% de  $S_2 Cl_2$  en sulfuro de carbono o mejor en bencina, porque trabajando con sulfuro de carbono está en continuo peligro la salud de los operarios. En la solución se inmergen por algunos segundos o por pocos minutos los objetos de goma, según el espesor o el grado de vulcanización que requieren. Para la vulcanización en frío de las hojas aserradas, se pasan éstas más o menos rápidamente, según el espesor, por el baño vulcanizante; las delgadas se bañan por un solo lado. O bien de esas hojas se recortan tiras o pedazos de forma determinada, para convertirlos en tubos u otros objetos que se bañan con la solución vulcanizante por uno o por ambos lados. La vulcanización es casi instantánea, y al fin, para impedir que los objetos se peguen entre sí, se espolvorean con harina, talco, etc., y a veces se les aplica un lavado con solución diluída de álcali.

se puede conservar mejor (especialmente para hacer tubos) si se prepara con adición de quinolina, anilina o dimetilanilina, etc. También un exceso de azufre empleado en la vulcanización vuelve la goma elástica más fácilmente deteriorable al aire; algunos eliminan el exceso de azufre por tratamiento con soluciones calientes de sosa. Los objetos pequeños se conservan bien guardándolos en vasijas cerradas en presencia de un vasito de petróleo.

Para la *regeneración del caucho* de los desechos usados y viejos, se procede primero a una buena selección del material, eliminando lo mejor posible todas las impurezas vegetales y minerales que lo impurifican, y luego de la masa de los más variados objetos de caucho recuperados, se debe con cuidado y por medios especiales separar todas las porciones de tejidos incorporados a ella. Entonces ésta puede ser adicionada a nuevas partidas de caucho puro, antes de iniciar la elaboración usual.

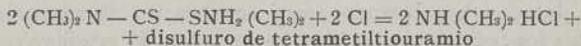
Los objetos pequeños y de paredes delgadas se vulcanizan bien con los vapores de  $S_2$ ,  $Cl_2$ , vuelto volátil con un poco de sulfuro de carbono. El baño debe ser renovado a menudo, porque la humedad del aire, además de azufre, libera también ácido clorhídrico, que con el tiempo daña el caucho. Para evitar este inconveniente, Bloch (D. R. P., 219525 de 1908) propuso usar disulfuro o trisulfuro de hidrógeno  $H_2 S_2$  o  $H_2 S_3$  (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 386) en disolución en acetona o en sulfuro de carbono. J. Peachey (pat. ingl. 129826 de 1919) logró la vulcanización rápida y completa en frío haciendo formar azufre en estado naciente en el interior de la masa de goma por la acción alternada de ácido sulfhídrico y anhídrido sulfuroso gaseosos.

El método al cloruro de azufre da en general vulcanizaciones demasiado superficiales. Mucho mejor sería el método de G. Bruni (agosto 1920) consistente en vulcanizar rápidamente en frío, haciendo formar en el interior de la masa *tiocarbanilidas* u otras tioureas bisubstituídas aromáticas por la acción del sulfuro de carbono:  $2 C_6H_5-NH_2 + CS_2 = H_2 S + CS (NH C_6 H_5)_2$ , facilitando y acelerando la acción con la presencia del azufre y óxido de zinc. Mézclanse p. ej. 100 partes de goma con 8 de azufre, 20 de  $ZnO$  y 6 de anilina, y luego se expone la masa a la temperatura ordinaria a los vapores de  $CS_2$ ; o bien se deslie esa mezcla (1 parte) con benzol (6 partes) y sulfuro de carbono (1 parte) y en la masa se introducen por algunos instantes los objetos que vulcanizar. Podríase también amasar directamente la tiocarbamida en lugar de la anilina o también los alkilditiocarbamatos de zinc, pero entonces conviene calentar por unos 40 minutos a  $135-145^\circ$  para conseguir una buena vulcanización (pat. ing. G. Bruni 140387 y pat. italiana 173322 y 173364 de marzo 1919).

E. Romani (octubre 1920) halló que los *disulfuros de tetralkiltiouramio* p. ej.



constituyen *autoultraacelerantes* porque vulcanizan en 15 minutos a  $145^\circ$  en presencia de óxido de zinc, y en cambio no es necesaria la adición de azufre libre, contrariamente a lo que sucede con todos los demás aceleradores; prepara ese disulfuro haciendo obrar el cloro sobre el *tetrametil ditiocarbamato*:



Casi al mismo tiempo que G. Bruni (septiembre 1920), W. Scott y W. Belford en Norteamérica obtuvieron el mismo resultado que Bruni empleando piperidina en vez de anilina; estos autores atribuyen la acción aceleratriz de la vulcanización a la formación, en el interior de la masa, de *piperiditiocarbamato de zinc*, por analogía, en la reacción de Bruni arriba citada, debería formarse el *feniltiocarbamato de zinc*, que es realmente un acelerador poderosísimo.

Del caucho viejo es preciso eliminar el azufre que ha fijado en la vulcanización, pero para tal fin no sirven los disolventes comunes del azufre, los cuales sólo disuelven el azufre libre y no el combinado durante la vulcanización. Pero como el compuesto sulfurado del caucho es complejo y está formado por una mayor o menor condensación de moléculas de  $C_{10}H_{16}$  con la molécula sulfurada  $C_{10}H_{16}S_2$  (o  $S_2Cl_2$ ), si durante los procesos de desvulcanización no es posible eliminar el azufre de la molécula sulfurada, es en cambio posible despolimerizar gradualmente el complejo de la molécula  $C_{10}H_{16}$  hasta obtener un caucho plástico y blando. El caucho rico en azufre combinado, es decir, el caucho duro, se presta mal a la desvulcanización y conviene pulverizarlo y agregarlo directamente a los empastes de nuevas fabricaciones de caucho duro. Verificada la selección y la división de los desechos de caucho a base de su calidad, se aplica la regeneración con procesos que varían con la clase de aquellos productos (en ciertos casos raros, basta un tratamiento en autoclaves con vapor a 6 atmósferas). Los desechos privados de tejidos, si no son demasiado duros, se regeneran triturándolos, impregnándolos en caliente con grasas (aceites) o aceites minerales o parafinas, etc., y amasándolos luego o calandriándolos en caliente hasta obtener hojas elásticas.

Los desechos que contienen tejidos (especialmente calzado de goma, bandajes de bicicleta, etc.), rara vez se elaboran por vía mecánica, es decir, pulverizándolos y sometidos luego a la acción de un ventilador para separar las fibras de las partículas de caucho; el proceso de separación es así imperfecto, y después hay que tratar todavía las porciones separadas de caucho para volverlas plásticas. Por esto se prefiere recurrir al proceso físico-químico de disolver el caucho en disolventes convenientes que dejan intactas las fibras, o bien al de disolver las fibras dejando intacta la goma.

Para este último proceso se pueden tratar en caliente los desechos triturados, con ácido sulfúrico al 65-70 % agitando bien la masa, lavando luego con agua y con sosa cáustica diluida para neutralizar la masa, que después se vuelve plástica calentándola largo tiempo con vapor a presión y pasándola por calandrias calientes para obtener hojas. Pero con este proceso ácido de *Mitchell* no se eliminan los componentes minerales (caliza, óxido de zinc, etc.) a veces abundantes en los objetos de caucho.

Mejor es el método alcalino propuesto en los Estados Unidos por *Marks* en 1899, por el cual los desechos triturados se tratan en autoclave con solución al 10 % de sosa cáustica en caliente; sepárase luego la solución de hidrocélulosa, se lava bien la goma restante y se transforma en hojas sobre calandrias calientes. La sosa cáustica disuelve también los componentes grasos aceitosos (p. ej. de los *factis*).

El otro grupo de procesos físico-químicos se basa en el empleo de disolventes del caucho, dejando como residuo los demás componentes, comprendidos los tejidos inalterados, que pueden ser también reutilizados. Pero debe tenerse en cuenta que mientras el caucho virgen es soluble aun en frío en diversos disolventes, va volviéndose más y más insoluble cuanto más se vulcaniza, por lo que conviene usar sus disolventes en caliente, incluso a más de 100°. Empléanse como disolventes comúnmente el benzol o sus homólogos, y algunos cloroderivados (dielina); la extracción se lleva a

cabo en autoclaves o en extractores comunes en caliente, prolongando algo la acción del disolvente sobre la masa fundida triturada (o entera si se debe recuperar el tejido que contiene). De la solución separada de los residuos se recupera el disolvente por evaporación, hasta con vapor de agua, y el caucho regenerado se pasa a las calandrias calientes para reducirlo a hojas.

Según *W. Hinrichsen y E. Kindscher* (1912), se puede desulfurar completamente el caucho vulcanizado en frío, calentándolo durante varios días con reflujo, con sosa cáustica alcohólica y recortes de cobre; para el vulcanizado en caliente, se calienta en autoclave forrado de cobre, con benzol, sosa alcohólica y zinc metálico.

Según la pat. ingl. 12477 de 1911, se puede desulfurar calentando primero con ácido clorhídrico diluído, y luego varias veces en autoclave a 160°-180° con sosa.—Puede también desulfurarse el caucho usado aplicando el proceso osmótico de las soluciones benzólicas (sistema *P. Bary* 1912) por el cual se expulsa el azufre no combinado, calentando después el caucho, que ha quedado libre del azufre que se puede extraer por ósmosis, con benzol, xilol o acetona.

Según *L. Sachs* (D. R. P. 275061 de 1913) se puede reutilizar la goma vieja pulverizada, mezclándola con 20 % de aceite de colza y 50 % de sulfito de magnesio y calentando en autoclave a 5-7 atmósferas por 20-30 horas.

El caucho regenerado contiene en las mejores condiciones 80 % de caucho verdadero, pero a menudo sólo 50 a 60 % y a veces sólo 25-30 %; no obstante, en calidad es poco inferior al caucho virgen. El *coeficiente de vulcanización* (o sea la cantidad de azufre combinado con 100 partes de caucho) no excede en el regenerado de 4 ó 5.

Durante la guerra europea en Alemania y en Austria se desarrolló y perfeccionó en máximo grado la industria de la recuperación del caucho de objetos usados y rotos.

Los Estados Unidos de América, antes de la guerra europea importaban más de 10000 toneladas de desechos de caucho usados, para obtener de ellos buen caucho.

*Usos del caucho.* Para formarse una idea concreta de la creciente importancia del caucho, basta echar una ojeada a la estadística que se expone más adelante. Han sido el automovilismo y el ciclismo en todas sus más variadas ramificaciones, los consumidores de enormes y cada vez mayores cantidades de caucho (neumáticos, cámaras, bandajes, llantas para camiones y carruajes comunes etc.). Mucho se consume también para tejidos impermeables, herraduras, guantes, tubos, alfombras, cuero artificial, variadísimos objetos de laboratorio de química (tubos, tapones, etc.), de cirugía, órganos de máquinas, esponjas artificiales, juguetería, etc.; amasado con gutapercha (1) y serrín de madera sirve para alfombras (*Kamp-*

(1) La *gutapercha* se asemeja al caucho, pero es más resinosa y se obtiene del látex de diversas plantas de la familia de las *sapotáceas* (p. ej. *Palaquium oblongifolium*, *P. borneense*, etc.) que crecen en Singapur, Malaca, Borneo, Sumatra Java, Banca, etc. No sólo el látex, sino también al tronco, las ramas y las

*tulikon*); también se emplea abundantemente en la fabricación de la *ebonita* (1).

**Caucho sintético o caucho artificial.** No debe confundirse con los *substitutivos del caucho* (2). Antes de la guerra europea, cuando no se pre-

hojas contienen 10-12% de gutapercha, que se puede también extraer con disolventes, p. ej. tolueno, éter de petróleo, sulfuro de carbono. Del látex de cada planta, según la edad, puede obtenerse de 0,5 a 3 Kg de gutapercha, que se separa viscosa del líquido acuoso dejado en reposo; se exprime y se forman tiras que se desecan al sol, y luego se envían a los puertos de exportación, donde se hierven con agua, y se prensan en bloques o panes pardorrojizos, de estructura fibrosa, no elásticos pero plásticos (a diferencia del caucho). Tiene un peso específico aprox. de 0,97 y si está laminada hasta de 1,02; entre 45 y 65° es muy plástica y se puede estirar también en hilos delgadísimos, y se suelda fácilmente consigo misma. Funde hacia 120° y a mayor temperatura se descompone, dando un aceite de olor repugnante. Conduce mal el calor y la electricidad; por el rozamiento se electriza. Es soluble en el toluol, benzol, cloroformo, sulfuro de carbono, esencia de trementina, etc.; es insoluble en agua y poco soluble en alcohol, éter y éter de petróleo. Resiste bien a los ácidos diluidos.

La gutapercha está constituida por 76 a 84% de *guta* (hidrocarburo sólido que funde a 53°), de 14 a 15% de *albana* (sustancia blanca cristalina que funde a 195°; es soluble en alcohol caliente, en bencina y en otros disolventes) y 6-4% de *fluvilo* (sustancia resinosa amarillenta que funde a 110° y es soluble en alcohol frío).

Para elaborarla se corta en pedazos, se lava con agua fría, después con agua caliente, se amasa y se lamina como el caucho. Con esta purificación pierde hasta 50% de su peso.

Úsase como excelente aislante eléctrico, para hacer tubos, cubetas, etc., resistentes a los álcalis y a los ácidos diluidos: sirve para preparar másticos y barnices, y también en galvanoplastia porque recibe las improntas más finas.

Fabricanse con ella productos vulcanizados, como con el caucho, y productos duros semejantes a la ebonita. La mayor parte se consume en Inglaterra y proviene especialmente de Singapur, de donde se exportaron 58000 toneladas en 1900, y 31000 en 1907. Su precio es algo inferior al del caucho.

La *balata* es semejante a la gutapercha. Sirve como aislante y para fabricar calzado impermeable y correas para transmisiones. Obtiene del látex de la *Mimusops balata* (sapotácea), gran árbol que crece en Venezuela, Brasil y especialmente en las Guayanas inglesa y holandesa. Cada árbol puede dar, por incisión, hasta 500 g diarios de balata. En 1907 la Guayana inglesa exportó 441 t: la holandesa 348 t, Venezuela 1446 t de balata. Su precio es aprox. la mitad del precio del caucho.

(1) **Ebonita o ebanita o goma endurecida.** Obtiene amasando el caucho con 30 a 40% de azufre, comprimiendo en moldes los diversos objetos, revistiéndolos de papel de estaño, y vulcanizándolos a 130°-150° durante algunos días. Mézclanse también diversas sustancias minerales (sulfuro de zinc, creta, carbonato de plomo, espato pesado, magnesia, colores minerales, etc.).

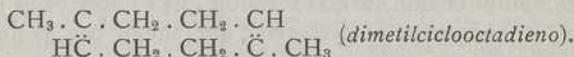
Preséntase como masa parda o negra, dura; conduce mal la electricidad, es muy dilatada por el calor; resiste a la acción de los álcalis y a la de los ácidos diluidos. Los diversos disolventes a presión disuelven primero el azufre, después el caucho y quedan las sustancias minerales. Trabájase bien al torno, dásele fácilmente brillo, en caliente se vuelve plástica.—Sirve para fabricar los más variados objetos (estuches, peines, botones, vasos para acumuladores, discos para fonógrafos, puños de cuchillo, bastones; empastada con esmeril se aplica a la fabricación de muelas artificiales, etc. etc.).

(2) **Substitutivos del caucho.** Se han preparado muchos, pero ha adquirido notable importancia práctica solamente el llamado *factis* o *facturado* y en el comercio se encuentran dos tipos: el *facturado blanco* y el *facturado pardo* o *negro*. Este último se obtiene, p. ej., haciendo hervir en calderas abiertas por dos horas el aceite de nabina o de linaza, enfriando y haciendo burbujear por 36 horas una corriente de aire; después se vulcaniza, es decir, se agrega 2% de azufre en

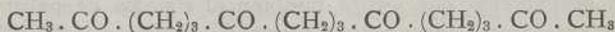
veía claramente la importancia que adquiriría la producción del caucho en las nuevas plantaciones (v. estadística en la nota de la pág. 334), y el consumo en todo el mundo aumentaba rápidamente y el precio traspasaba límites imprevistos (1910; véase más adelante) se hacían grandes ensayos acerca de la posibilidad de producir sintéticamente el caucho.

Durante la guerra europea (1914-1918), no pudiendo Alemania proveerse de caucho natural, las fábricas de materias colorantes *Fr. Bayer* de Leverkusen montaron grandiosas y complejas instalaciones industriales para producir 2000 t de *metilcaucho* sintético anuales. Terminada la guerra, a consecuencia de la producción enormemente creciente del caucho natural y del precio desastrosamente bajo a que ha llegado (v. más adelante), ya nadie piensa seriamente, ni por ahora ni para lo futuro, en la posibilidad de poder producir de modo remunerativo el caucho artificial.

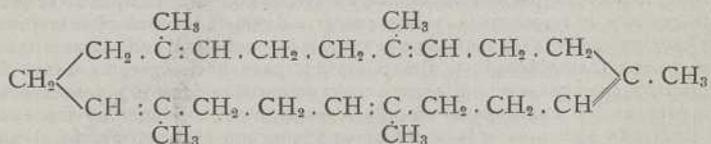
La *constitución química* del hidrocarburo del caucho ( $C_{10}H_{16}$ )<sub>n</sub> fué precisada por *Harries* (1905) por medio de su ozonuro  $C_{10}H_{16}O_6$  que se descompone en aldehído levulínico, de manera que a dicho hidrocarburo se le debe atribuir una constitución en anillo con 8 átomos de carbono (anillo nunca encontrado en compuestos naturales), según la siguiente fórmula:



Pero en estudios anteriores, *Harries* (1907-1914) ha debido abandonar esa fórmula de constitución porque por descomposición del ozonuro del *α-isocaucho* (obtenido calentando con piridina a presión el *hidrocloruro de caucho*) obtuvo además del aldehído levulínico, notables cantidades de *diacetilproprano*, *undecatriona*, *pentadecatetróna*, ácido fórmico, ácido levulínico, ácido hidroquelidónico, etc. Estos productos de descomposición, y especialmente la *pentadecatetróna*



excluyen que el núcleo del caucho esté formado por un anillo de ocho átomos de carbono, y por otras varias razones estarían también excluidos los anillos de 12 ó 16 átomos de carbono. En cambio es más probable que el *caucho* contenga un anillo de 20 átomos de carbono, el cual puede también dar numerosos isómeros:



flor, se calienta por 2 horas a 140°, y se agrega todavía 1% de azufre y se eleva la temperatura a 150° hasta que empieza la masa a subir. El *facturado blanco* se obtiene tratando el aceite con 20 a 25% de cloruro de azufre (exento de bicloruro), y se puede moderar la reacción enérgica que se produce, agregando el cloruro de azufre disuelto en sulfuro de carbono. Las masas de *facturado* se cuajan en placas o bloques vertiéndolas rápidamente sobre láminas o recipientes fríos. Son casi tan elásticas como la goma, costaban antes de 1914 de 90 a 120 pesetas el quintal, úsanse para sofisticar el caucho, son insolubles en agua y en ácidos, y poco en álcalis diluidos. Distingúense de la goma de caucho porque se saponifican con potasa alcohólica.

El peso molecular del pentaazonuro correspondiente, determinado en solución benzólica (en vez de la acética antes usada) dió 535, es decir, un peso molecular que se aproxima a la fórmula  $C_{25}H_{40}O_{15}$  y por lo tanto el caucho del isopreno sería un *pentametil-ciclo-eicosano-dieno*; el caucho del *butadieno* no contendría los 5 grupos metílicos, y el caucho del *dimetil-butandieno* contendría en cambio los 10 grupos metílicos, sin contar los numerosos isómeros posibles del uno y del otro.

En 1909 *Harries* y *F. Hofmann* han obtenido un caucho artificial polimerizando el isopreno en tubos cerrados, en presencia de ácido acético glacial a 100°:  $(2 C_5H_8)_x = (C_{10}H_{16})_x$ ; el procedimiento es demasiado costoso para ser usado en la industria. También la casa Fr. Bayer, de Elberfeld, obtuvo caucho artificial del isopreno y del *eritreno* ( $C_8H_{16}$ ; véase tomo I, pág. 165 y D. R. P. 235423; 235686 de 1909, y patente francesa 425582 de 1911) por caldeo prolongado en presencia de benzol, etc., pero el producto resulta a un precio demasiado elevado. La *Badische Anilin und Sodafabrik* de *Ludwigshafen* obtuvo caucho calentando isopreno y dimetilbutandieno (pat. franc. 417170 y 417768, y pat. inglesa 14281 de 1910) en presencia de álcalis que funcionan como polimerizantes. *Hinrichsen* (1909) ha demostrado, contra cuanto afirmaba *Weber*, que en el látex de las plantas de caucho no se encuentra el diterpeno, que luego por polimerización daría el caucho, sino que éste se encuentra ya preformado en el látex.

El caucho sintético obtenido del isopreno proveniente de la descomposición de la trementina no se puede vulcanizar (más que agregándole un poco de caucho natural); en cambio el obtenido del isopreno proveniente del caucho puede vulcanizarse menos difícilmente.

La acción polimerizante del sodio metálico sobre el isopreno, con formación de caucho aun en frío, fue descubierta por *E. Matthews* en septiembre de 1910, y en seguida, e independientemente, por *Harries*. En 1909 había sido descubierto por varios también el sistema de polimerizar el isopreno en recipientes cerrados, en caliente, alrededor de 150° (1).

(1) El *isopreno* para el caucho artificial, preparado descomponiendo en caliente el aceite de trementina, conducía, según *Tilden*, a un rendimiento de sólo 25%; *Staudinger* y *Gottlob*, operando a presión reducida y preparando primero el dipenteno, elevaron el rendimiento a 65%, pero estos métodos nunca podrán servir para preparar todo el caucho artificialmente, porque no se produce bastante esencia de trementina, y ésta costaría demasiado cara. Por estas razones, las fábricas de colores de Bayer preparan isopreno tratando la acetona o sus homólogos con formaldehído y dimetilamina, para obtener compuestos óxidos metilamínicos, los cuales por ulterior acción de metilhalógenos y descomposición subsiguiente de los compuestos amónicos resultantes, conducen al isopreno.

La *Badische Anilin u. Sodafabrik* obtuvo isopreno transformando el alcohol amílico en trimetiletileno (separación de  $H_2O$ ), clorurando en el vacío y escindiendo luego, mediante catalizadores,  $2HCl$ ; pero el proceso está ligado a las disponibilidades del alcohol amílico, que se forma en pequeña cantidad en la fermentación alcohólica común. Entonces la *Badische* consiguió obtener cuantitativamente el *trimetiletileno* de los diversos pentanos contenidos en el petróleo, puesto que tanto el isopentano como el pentano normal ( $C_5H_{12}$ ) como el tetrametilmetano, por convenientes tratamientos, se transforman todos cuantitativamente en trimetiletileno.

La *polimerización* del isopreno se lleva a cabo según *Hofmann*, en caliente, o bien según *Matthews*, *Strange* y *Harries*, mediante sodio metálico, pero resulta un caucho anormal que se vulcaniza incompletamente, y tiene como com-

**Estadística y precios.** En 1840 el consumo mundial del caucho era de sólo 400 t. El gran consumo se inició en 1860, cuando fueron bien estudiados los sistemas de vulcanización.

El consumo de caucho en 1920 fué en las diversas naciones el siguiente (entre paréntesis van indicados los consumos en 1919): Estados Unidos de América 220000 t (230000) (?), Inglaterra 25000 (33000), Francia 14000 (22000),

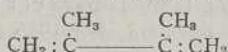
ponente fundamental un hidrocarburo distinto del hidrocarburo del caucho natural, y se disuelve en parte en benzol.

La Badische ha conseguido obtener del isopreno caucho normal, insoluble en benzol o sólo ligeramente hinchable, muy tenaz, por dos procedimientos distintos: 1.º, tratando el isopreno con el ozonuro de terpeno o de otros compuestos no saturados, llega a una condensación con excelentes rendimientos; 2.º, condensando el isopreno con sodio metálico, pero en presencia de CO<sub>2</sub>; el primero se llama *caucho al ozono*; el segundo *caucho al ácido carbónico*. Es también probable que las diferencias de los diversos cauchos artificiales dependan de un diverso grado de polimerización.

Son interesantes los métodos para obtener isopreno no excesivamente caro por la racional descomposición pirogénica del petróleo bruto y de sus residuos (*Engler y Staudinger* D. R. P. 265172 de 1912; *Bayer* D. R. P. 251217 y 283162 de 1912 y 1913; y *O. Aschan* de Helsingfors, con un estudio completo de 1918 y 1919 sobre el desdoblamiento y descomposición pirogénica de los residuos de petróleo, de los cuales se puede obtener 0,2% de isopreno).

Pero aunque se llegase a descomponer pirogénicamente todo el petróleo del mundo, no se llegaría a obtener ni aun el 10% del caucho producido en las plantaciones.

Tampoco la preparación del *dimetilbutadieno* sim.:



(transformando el acetileno sucesivamente en acetaldehído, ácido acético, acetona, que por reducción da pinacona, la cual deshidratada da dimetilbutadieno, que polimerizándose forma el *metilcaucho*) resulta hoy prácticamente económica. La reducción de la acetona se logra con aluminio y ácido acético. Y tampoco es práctica la preparación del isopreno haciendo sufrir al *isopentano* (2-metilbutano) las siguientes transformaciones: con cloro  $\rightarrow$  monocloroisopentano, que sobre cal candente da *trimetiletileno* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C : CH. CH<sub>3</sub> (llamado también *amileno* o *pental*), que adicionando cloro forma *dicloroisopentano* cuyos vapores pasando a la alúmina a 400° forman isopreno (o isómeros que con catalizadores en caliente dan isopreno).

Las dificultades prácticas halladas por los técnicos de la casa Bayer de Leverkusen (doctores *Gottlob, Hofmann, Meisenburg* y *Delbruck*, etc.) fueron grandísimas y los gastos para las pruebas elevadísimos. Las primeras muestras de metilcaucho preparadas hasta 1915, fueron prácticamente inservibles, por no ser elásticas ni fácilmente vulcanizables y ser fácilmente oxidables y alterables; y sólo incorporándolas con muchas materias orgánicas e inorgánicas y algo de caucho natural regenerado, se pudieron preparar durante los primeros años de la guerra objetos de ebonita de mala calidad. Sólo a principios de 1918 se obtuvo un *metilcaucho K* (polimerizado en frío) que se prestaba bien a la obtención de buena ebonita, y un *metilcaucho W* (polimerizado en caliente) que se aproximaba algo al caucho natural, incluso por su comportamiento con respecto a los diversos disolventes, para hacer bandajes de ruedas de automóviles y telas engomadas; pero la polimerización duraba sólo tres meses; y la vulcanización se pudo perfeccionar agregando varios aceleradores (v. más atrás), entre ellos la piperidina, y mejor la parafenilendiamina, el paraminoazobenzol, la toluidina etc., que tenían también la propiedad de preservar el caucho de las alteraciones por oxidación al aire. Debieron agregarse también ciertas substancias (elastizadoras) capaces de aumentar la elasticidad de estos diversos cauchos sintéticos.

Italia 6000 (14000), Canadá 11000 (9500), Australia y Japón 9000 (10000), Alemania, Rusia y Austria 9000 (5500), Escandinavia 6000 (3500), Bélgica 2000 (2000), otros países 1000 (3500). El consumo mundial en 1920 fué sólo de 220000 t y en 1921 de menos de 200000.

Los competentes prevén que la producción mundial en 1922 (1) será de unas 420000 t, en 1923 de 470000 t, en 1924 de 520000 t y en 1925 de casi 600000 t, a pesar de las restricciones impuestas por la Asociación de los principales productores de caucho, para disminuir la producción en 20 % para atenuar las consecuencias de la terrible crisis en el comercio y en las industrias del caucho, causada por la disminución del consumo, por la crisis económica mundial de la post-guerra y por la creciente productividad de las plantaciones. Los acuerdos tomados en 1921 entre los principales productores para disminuir la producción del caucho, parece que no han sido respetados, pues en enero de 1922 la producción fué en 33 % superior a la de enero de 1921.

Los *stocks mundiales* de caucho a principios de 1921 eran de unas 200000 t, de las cuales unas 50000 t estaban en Londres, y el resto en gran parte en los Estados Unidos de América y en los países de origen.

Para hacer aumentar el consumo, dado el precio excepcionalmente bajo del caucho, se pensó en nuevas aplicaciones que tiempo atrás habían parecido absurdas: así se ha estudiado la aplicación de grandes cantidades de caucho a la pavimentación de las habitaciones y hasta de las calles.

El *precio* del caucho bruto era de 10 ptas. el Kg en 1902, de 15 pesetas en 1905; de 8 ptas. en 1908; se elevó rápidamente a 32 ptas. en 1910 para descender a 14 ptas. en 1912 y a 11 ptas. (para el Pará) y 10,25 ptas. (para el caucho de las plantaciones) en 1913. En 1915 el precio bajó todavía a 6,25 ptas. el Kg. El caucho fué la única primera materia que durante la guerra europea no aumentó de precio.

(1) La *producción mundial del caucho* en los antiguos bosques y en las nuevas plantaciones está expresada en el siguiente cuadro:

	1905	1910	1913	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921
Brasil . . . . . t	35000	40800	39370	37220	34500	37000	25000	35500	30000	20000
Africa, México, etc. . . . . t	27000	21000	21000	13600	—	15628	10629	11135	9915	3000
Nuevas plantaciones . . . . . t	145	8200	47618	107867	—	213070	255950	285225	308816	270000
Total en el mundo . . . . . t	62145	70000	107988	158687	—	265698	291579	331860	348731	293000

La producción de las plantaciones en 1915 era de 79415 t en Malaca, 21785 t en Ceylán, 6667 t en las Indias inglesas. En 1919 se elevó a las siguientes cifras: Malesia y Ceylán 286000 t, Brasil 35000 t, Africa occidental 3000 t, América central 1500 t, Africa oriental 500 t. La producción de caucho Pará de las antiguas selvas se mantiene constante alrededor de 70000 t anuales desde hace muchos años, correspondiendo 32000 t al Brasil y unas 25000 t al Africa occidental.

En otros tiempos el caucho de las colonias africanas (francesas, inglesas y belgas) era recogido por los indígenas, obligados por feroces empresarios a sacar de la selva determinada cantidad de caucho por una compensación monstruosamente irrisoria, bajo pena de los más violentos y bárbaros castigos corporales, hasta las torturas más atroces y la misma muerte. Es ésta una de las páginas más vergonzosas de la historia de la colonización practicada por naciones que se llaman civilizadas, como Inglaterra, Bélgica y Francia, cuyos gobiernos toleraron, cuando no alentaron o coadyuvaron a todas las infamias cometidas por aquellos capitalistas criminales, que a costa del dolor del prójimo acumularon colosales riquezas.

La crisis de los precios siguió agudizándose en la post-guerra, a consecuencia de la crisis económica mundial, que condujo a la disminución de todos los consumos, mientras aumentaba inexorablemente y automáticamente la producción del caucho de las plantaciones. Mientras en 1919 el precio había bajado a menos de 5 ptas. el Kg, en 1920 osciló alrededor de 4 ptas., a fines de 1920 a 3,25 ptas.; la continua baja de precios en 1921, los enormes stocks acumulados en Norte-América y en los puntos de producción, la decreciente importación europea y americana, llevaron a la ruina y a la quiebra de muchas casas comerciales e industriales que en 1919 se habían comprometido a importantes adquisiciones hasta 1922, y el precio en 1921 bajó hasta una 2,50 ptas. (es decir, a menos de 1 chelín por libra de 464 g, y a fines de marzo de 1922 el precio bajó todavía a 8 d por libra) (1).

(1) *Estadística comercial e industrial del caucho.* En Java la exportación del caucho fué de 71 t en 1910, 360 t en 1911, 1393 t en 1912.

La exportación de Sumatra fué de 773 t en 1912.

Los Estados de la Malesia exportaron las siguientes cantidades de caucho: 5452 t en 1910, 15595 t en 1912, 30697 t en 1914, 62764 t en 1916, 78225 t en 1918 y 108393 t en 1919.

Alemania en 1913 importó 204972 quintales de caucho bruto (y exportó 39716 quintales), 21890 quintales de gutapercha (exportó 2517), 10944 quintales de balata (exportó 3658), 45805 quintales de desechos de caucho, gutapercha, balata, etc. (y exportó 51318 quintales). En 1921 Alemania ha vuelto a importar notables cantidades, llegando a unos 250000 quintales.

En el Africa alemana en 1912 estaban destinadas a cultivo del caucho 38000 Ha con 31 millones de plantas, por valor de 20000000 de marcos, y se preveía un fuerte aumento; en 1916 se preveía un cultivo de 75000 Ha.

Alemania en 1895 ocupaba 12514 operarios en los establecimientos destinados a la producción de artículos de goma, en 1908 ocupaba 35000 en 100 establecimientos, en los cuales había invertido un capital de 140 millones de ptas., con una producción por 250 millones de ptas.

Los Estados Unidos de América importaron 44000 t en 1910, 177088 t en 1917, 142772 t en 1918, 236972 t en 1919, 225000 t en 1920 de caucho bruto, y prolongándose la gravísima crisis económica, en 1921 la importación se redujo a 187363 t, agudizándose más cada vez la crisis de los productos, que no han experimentado mejora alguna por la disminución de la producción mundial en 20 % convenida entre la mayoría de productores.—Además importaron en 1910 unas 17000 t de desechos de caucho usado. A fines de 1920 los stocks de caucho en los Estados Unidos eran de 120000 t y aumentaron en 1921. Los Estados Unidos consumen aprox. los dos tercios de la producción mundial, para alimentar la poderosísima industria automovilista, la cual en 1918 exportó 36936 vehículos y 10308 camiones, y en 1919 más de 67000 vehículos automóviles y 15467 camiones.

Inglaterra en 1910 importó 43500 t de caucho bruto y 4850 t de gutapercha; en 1917, 25983 t de caucho bruto; en 1918, 30104 t; en 1919, 45520 t, y en 1920, 56972 t. A fines de 1920 los stocks de caucho eran de 50863 t y a fines de 1921 llegaban a 78000 t, con tendencia al aumento.

El Japón en 1919 importó unas 6000 t de caucho.

Francia en 1919 importó unas 20000 t de caucho bruto, en 1920, 22000 t, y en 1921, 14000 t.

En Italia en 1919 existían 13 sociedades que elaboraban la goma, ocupando en conjunto 20000 obreros (la mitad mujeres). El valor de la producción italiana de los diversos artículos de goma en 1913-1914 fué de unos 175 millones de liras (de ellos exportado un tercio) y en 1916 llegó a 250 millones de liras. El movimiento comercial italiano en caucho, y gutapercha y artículos elaborados fué: *Goma elástica y gutapercha en bruto*: importación: 18788 quintales en 1910, 28443 quintales en 1913 por 31287300 liras, 53198 quintales en 1916, 105285 quintales en 1919, 68039 quintales en 1920 por 64627050 liras; exportación: 109 quintales en 1910, 3008 quintales en 1913 por 3308800 liras, 4750 quintales en 1916, 4761 quintales en

## Oxiterpenos

Otros hidrocarburos que tienen cierta relación con los terpenos son: el *ioneno* y el *ireno*, que son dos isómeros  $C_{13}H_{18}$  cuyas cetonas  $C_{13}H_{20}O$  forman

1919, 5823 quintales en 1920 por 2911500 liras. *Caucho y gutapercha en hilos, hojas, tubos, etc.*: importación: 2275 quintales en 1910, 2593 quintales en 1913 por 2178920 liras, 991 quintales en 1916, 676 quintales en 1919, 953 quintales en 1920 por 2249650 liras; exportación: 1167 quintales en 1910, 1937 quintales en 1913 por 2162310 liras, 1919 quintales en 1916, 1498 quintales en 1919, 2966 quintales en 1920 por 4761950 liras. *Calzado de goma*: importación: 173756 pares en 1910, 43590 pares en 1913 por 177952 liras, 60150 pares en 1916, 90590 pares en 1919, 185820 pares en 1920 por 3715500 liras; exportación: 506 pares en 1910, 142 pares en 1913, nula en 1916, 64 pares en 1919, 1000 pares en 1920 por 19740 liras. *Caucho elaborado* (preponderantemente neumáticos, bandajes, etc.): importación: 20475 quintales en 1910, 24724 quintales en 1913 por 32519400 liras, 26850 quintales en 1916, 22027 quintales en 1919, 39495 quintales en 1920 por 90540500 liras; exportación: 11022 quintales en 1910, 32706 quintales en 1913 por 51460900 liras, 40328 quintales en 1916, 28979 quintales en 1919, 70373 quintales en 1920 por 167522200 liras. *Desechos de caucho, etc.*: importación: 3219 quintales en 1910, 4354 quintales en 1913 por 283010 liras, 28951 quintales en 1916, 15083 quintales en 1919 por 2262450 liras, 255 quintales en 1920 por 38250 liras; exportación: 3088 quintales en 1910, 3517 quintales en 1913 por 288605 liras, nula en 1916, 4842 quintales en 1919, 9058 quintales en 1920 por 1811600 liras.

La importación *española* de caucho, gutapercha y otras materias análogas sin labrar, fué de 508966 Kg en 1911, 443539 Kg en 1912 y 657336 Kg en 1913 por 4272684 pesetas. Entre los objetos de goma elástica manufacturada, merecen citarse las mangueras y tubos, de los que se importaron en 1913 unas 125 t por más de un millón de pesetas, y las cubiertas y cámaras de aire para ruedas de carruajes, de las que se importaron en 1913 más de 354 t por valor de unos 7 millones de pesetas. La exportación *española* de goma elástica labrada fué de 786 quintales en 1911, 629 quintales en 1912 y 585 quintales en 1913 por 1019240 pesetas.

En los últimos años *España* ha importado y exportado las siguientes cantidades de goma elástica en bruto y manufacturada:

## Importación:

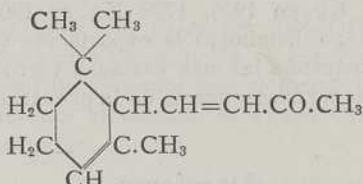
ARTÍCULOS	1916	1918	1920		
	Kg	Kg	Kg	Ptas.	Procedencia principal
Goma elástica, gutapercha y materias análogas sin labrar . . . . .	1697674	842256	4174180	27132170	Francia, Gran Bretaña
Mangueras o tubos . . . . .	56368	28912	153039	1438567	Gran Bretaña, Francia, Estados Unidos
Correas de transmisión, arandelas y empaquetadura . . . . .	56609	23479	116456	1263548	Gran Bretaña
Bandajes macizos con armaduras metálicas . . . . .	242034	178543	1172905	7506592	Gran Bretaña, Francia, Estados Unidos
Cubiertas y cámaras de aire para ruedas de carruajes. . . . .	578589	131699	1446581	28208329	Estados Unidos, Francia, Gran Bretaña
Elasticos para calzado, tirantes, ligas, etc. . . . .	31721	41109	64218	1252251	Francia
Tejidos impermeables en piezas o cortes . . . . .	48442	24101	104951	2046544	Gran Bretaña
Abrigos y vestidos . . . . .	10037	7255	20948	635772	Id.
Calzado . . . . .	24804	18674	104036	1690585	Estados Unidos
Otros objetos, excepto juguetes y objetos de escritorio . . . . .	15567	9057	21794	708305	Estados Unidos, Francia, Gran Bretaña, Alemania

la *irona*, es decir, la parte olorosa de la raíz de iris, con marcado olor a violetas, y la *ionona* de olor más suave y más parecido al de la violeta.

La *ionona* (*esencia artificial de violetas*) fué preparada sintéticamente por *Tiemann* y *Krüger* en 1893, agitando durante varios días partes iguales de citral y acetona con una solución de hidrato de bario, extrayendo luego con éter y evaporando éste una vez terminada la extracción.

La fracción del residuo de la evaporación que hierve a 138-155° es la *seudoionona* que por la acción de ácidos diluidos se transforma en el isómero *ionona* (D. R. P. 75120). Según la patente D. R. P. 113672, la condensación, en vez de hacerla con Ba(OH)<sub>2</sub>, se hace con agua a 170° en autoclaves, y según la D. R. P. 147839 se hace a la temperatura ordinaria en presencia de sodioamida. Otra patente interesante para el mismo objeto es la D. R. P. 138939.

La constitución de la *ionona* es:



La *ionona* al 100 % costaba en la ante guerra a 3800 ptas. el Kg; la  $\beta$ -*ionona* a 1500 ptas.; la solución al 20 % costaba la quinta parte.

**Muscona** C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O o bien C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O. Es el componente perfumado del *almizcle natural*.

El *almizcle* es el producto de secreción de un macho cabrío llamado *almizclero* (*Moschus moschiferus*) producto que se acumula en una bolsa situada cerca del ombligo (son objeto de comercio las bolsas enteras). Esta cabra vive en las altas montañas del Asia (Tibet, Tartaria, Siberia, Cochinchina, Tonquín, China). Aquellas bolsas aplastadas pesan de 20 a 40 gramos, son lisas por la parte adherente al vientre, y cubiertas de pelos amarillentos por la parte opuesta. Contienen una masa grumosa, pardusca, ligera, de fuerte olor y de sabor amargo: es el *almizcle*, que forma el 60 % del peso de la bolsa. Entréganse las bolsas al comercio envueltas en papel

#### Exportación:

ARTÍCULOS	1916	1918	1920		
	Kg	Kg	Kg	Ptas.	Principales destinos
Goma elástica labrada en hules y planchas . . . . .	10012	7294	18826	225912	Varios { Gran Bretaña, Portugal, Francia, Argentina
Goma elástica labrada en otras formas . . . . .	39488	29609	90536	1629648	

En 1921 la importación fué: Goma sin labrar 3671420 Kg, mangueras o tubos 126029 Kg, correas etc. 35861 Kg, bandajes 1009396 Kg, cubiertas etc. 615198 Kg, elásticos etc. 44885 Kg, tejidos impermeables 45649 Kg, abrigos y vestidos 8513 Kg, calzado 50685 Kg, otros objetos 17236 Kg. La exportación en 1921 fué: Goma elástica labrada en hules y planchas 19813 Kg, id. en otras formas 95031 Kg.

y dispuestas en cajas de cartón forradas de seda, cubiertas de papel de estaño y embaladas en cajas de madera forradas de plancha de zinc. Las expediciones se hacen generalmente por el puerto de Shanghai o por el de Tientsin. La mejor clase es la del Tonquín, y la menos apreciada es la siberiana que se comercia en Petrogrado (*almizcle cabardino*).

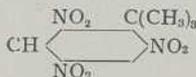
El almizcle se disuelve por 60-70 % en agua (y da efervescencia con los ácidos), por 10-12 % en alcohol y muy bien en éter, cloroformo, bencina; la humedad llega a 15 %, las cenizas a 8 %; contiene grasas, albuminoides, carbonato amónico y gotículas de un aceite volátil, 0,5 a 2 %, que destila con vapor de agua y forma la **muscona** (de la casa Schimmel) de olor puro e intensísimo de almizcle (densidad 0,9268, poder dextrógiro—10°, punto de ebullición 330°) formado por una cetona,  $C_{15}H_{18}O$  ó  $C_{16}H_{20}O$ .

Antes de la guerra europea el almizcle del Tonquín en bolsitas se vendía a unas 3500 ptas. el Kg; el cabardino a menos de 2000 ptas. De Shanghai en 1908 se exportaron 560 Kg de almizcle y del Tibet las siguientes cantidades: 1411 Kg en 1905, 1709 Kg en 1907, 1240 Kg en 1909 por 2000000 ptas.; luego disminuyó la exportación y aumentó el precio. Este producto está expuesto a las más variadas y groseras sofisticaciones. El precio disminuyó como consecuencia de la preparación del *almizcle artificial* (1).

### Alcanfores

Mientras los terpenos son líquidos, los alcanfores son generalmente sólidos; contienen oxígeno alcohólico o cetónico y los principales de anillo sencillo son: la *mentona*  $C_{10}H_{18}O$  y con igual fórmula el terpinol; al *mentol* y al *carvomentol* corresponde la fórmula  $C_{10}H_{20}O$ ; la *terpina*  $C_{10}H_{20}O_2$ ; entre los alcanfores de anillos complejos se encuentra el verdadero *alcanfor*

(1) **Almizcle artificial.** Es una sustancia cuya composición química nada tiene que ver con la del principio perfumado del almizcle natural, pero despide el mismo olor marcadísimo, aunque algo menos delicado. Fué preparado en 1888 por *A. Baur* y producido industrialmente por la fábrica de productos químicos de Thann y Mulhouse, introduciendo en el trinitrotolueno simétrico el grupo butílico terciario; los otros isómeros butílicos no dan un perfume marcado; la constitución sería:



De los numerosos productos químicamente análogos, poquísimos tienen olor marcado de almizcle, y entre ellos citaremos el *almizcle al xilol* obtenido condensando *m-xilol* con cloruro isobutílico terciario, en presencia de cloruro de aluminio y nitrando luego con mezcla nitrosulfúrica el *seudobutil-m-xilol* formado. El producto bruto se cristaliza en benzol y después en alcohol, y forma cristales de color amarillo claro que funden a 113°.

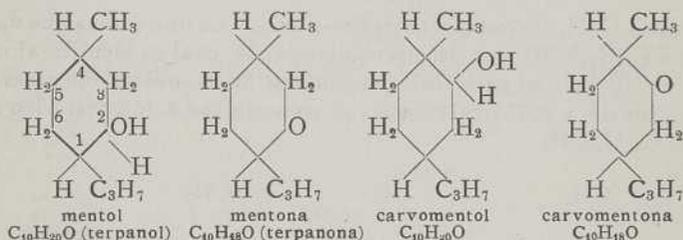
Otros varios productos análogos fueron preparados por *Nölting*, *Konowaloff*, etc. (v. D. R. P. 47599, 63362, 72998, 77299, 84336, 87130).

Diluido con nueve veces su peso de acetanilida (para atenuar su olor demasiado fuerte) se vendía al principio a 2500 ptas. el Kg, y por lo tanto el producto no diluido se calculaba a un precio de 25000 ptas. el Kg, mientras el almizcle natural se pagaba entonces a 5000 ptas. el Kg.

$C_{10}H_{16}O$  y con la misma fórmula la *fencona* y la *carona*; al *borneol* corresponde la fórmula  $C_{10}H_{18}O$ .

Los alcanfores más pobres en hidrógeno y oxígeno contienen dobles enlaces, dan productos de adición, son fácilmente oxidables; los otros se comportan como compuestos saturados.

Los alcanfores cetónicos, por reducción con sodio, engendran los alcohólicos, y viceversa, éstos por oxidación dan origen a los primeros. A través de los cloruros se puede pasar de los alcanfores a los terpenos, pero también reduciendo los alcanfores alcohólicos se llega a menudo a los hidrocarburos terpénicos; el *terpano* (exahidrocimeno) puede en efecto obtenerse reduciendo el *terpanol* (mentol  $C_{10}H_{20}O$ ) que contiene un grupo oxihidrílico o alcohólico secundario, y éste por oxidación se transforma en grupo cetónico dando origen a la *terpanona* (*mentona*) (1), por lo cual debe hallarse el oxhidrilo en la posición orto respecto a los grupos  $CH_3$  y  $C_3H_7$ , como se ve por la fórmula de constitución que se representa a continuación. Por otra parte, como el *caryacrol*  $C_6H_8(OH)(CH_3)(C_3H_7)$  (isómero de la *carvona* o *carvol*) cuya constitución se conoce con seguridad, da por reducción un terpanol (*carvomentol* con el grupo OH en situación 2) distinto del correspondiente al mentol, el grupo OH de este último debe encontrarse en situación 3:

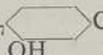


**Mentol**  $C_{10}H_{18}OH$  (3-terpanol o alcanfor de la menta). Abunda en la esencia de menta piperita, de la cual se puede obtener cristalizado por simple enfriamiento (2). Huele fuertemente a menta, funde a  $42^\circ$  y hierve

(1) *Ciamician* y *Silber* (1910) han demostrado que la mentona en solución alcohólica bajo la acción de la luz se hidroliza con formación de ácido decílico y de un aldehído isómero del *citronelal* (tomo I, pág. 378).

(2) *Aceite esencial* o *esencia de menta*. Obtiene destilando con vapor de agua las diversas especies de menta (planta de la familia de las labiadas), por ejemplo *Mentha piperita* (hierba perenne que se cultiva muchísimo en los Estados Unidos de América, Japón, Mediodía de Francia, Rusia, India, España y en Italia en Pancalieri en el Piemonte y en la provincia de Padua), *menta común* o *menta verde* o *menta romana* (*Mentha viridis* que se halla un poco por todas partes, pero menos extensamente que la precedente), *Mentha crispata* cultivada especialmente en Alemania para extraer el aceite esencial, *Mentha pulegium*, (poleo), la más común que crece en todos los prados.

Las numerosas variedades de menta piperita dan, especialmente en el Japón y Norte-América, unos 0,3 % de aceite esencial, ó 1,5 % cuando están secas. El aceite esencial obtenido de ellas es un líquido amarillo o verdoso, que se puede decolorar con negro animal, pero con el tiempo pardea y se vuelve viscoso. Contiene 50-70 % de mentol, que separa cristalizado a  $-10^\circ$ , y 9-12 % de mentona; densidad 0,90; es levógira ( $\alpha_D = -22^\circ$  a  $-33^\circ$ ).

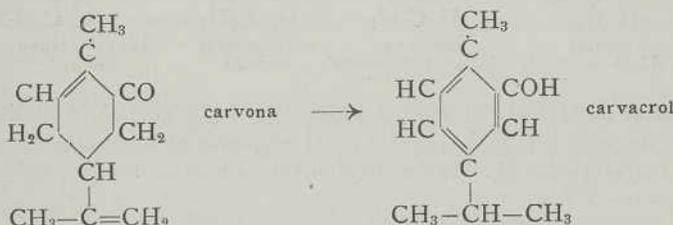
a 213°. La posición del grupo OH está establecida por el hecho de que la *mentona* (que es la cetona correspondiente, hierve a 207°, y huele también a menta) con bromo, en solución de cloroformo, da dibromomentona, de la cual se puede eliminar 2 HBr con formación de timol  $C_3H_7$    $CH_3$  de

constitución conocida, es decir, con los grupos  $CH_3$  y OH ciertamente en posición meta, porque eliminando el grupo  $C_3H_7$  con  $P_2O_5$  resulta el metacresol  $C_6H_4(CH_3)(OH)(1-3)$ . Con sulfato de cobre en caliente da el cimeno. Teóricamente puede formar cuatro isómeros. El mentol se usa como anestésico y como desinfectante. La solución alcohólica es levógira.

**Mentona** (*3-terpanona* ó *3-mentanona*)  $C_{10}H_{18}O$ . Se forma por oxidación del mentol con bicromato y ácido sulfúrico. Reduciendo la mentona con sodio se regenera el mentol (3-mentanol). Puede también transformarse en timol. Es un líquido que hierve a 207° y despidе un delicado olor a menta. Hállase también en la esencia de menta.

La **pulegona**  $C_{10}H_{16}O$  ( $\Delta$  4-(8)-terpen-3-ona), predomina en la esencia de poleo (*mentha pulegium*). Es una cetona que hierve a 222°; por reducción da el mentol y por lo tanto el grupo CO cetónico ocupa el lugar 3.

**Carvona**  $C_{10}H_{14}O$  (*carvol* o *terpadien-2-ona*). Es una cetona que da una *carvoxima*  $C_{10}H_{14}NOH$  con isómeros ópticos, la cual es idéntica al nitrosolimoneno. Forma el principal componente de la esencia de alcaravea (*kümmel*); hierve a 228° y calentada con potasa o con ácido fosfórico da el carvacrol  $C_{10}H_{13}OH$ :



Los Estados Unidos de América en 1907 produjeron casi 73000 Kg y exportaron 64250 Kg.

El Japón en 1907 produjo 120000 Kg, especialmente en Hokkaido; en 1909 unos 66000 Kg, exportado casi por dos tercios; en seguida la producción aumentó notablemente (en 1919 fué de 150000 Kg).

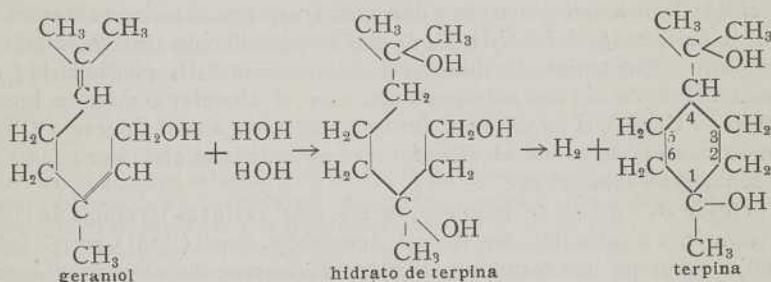
Inglaterra en 1909 produjo 9000 Kg; Francia 3000 Kg; Rusia 1200 Kg; Alemania 800 Kg; Italia en 1909 exportó 4400 Kg y en 1911, 8400 Kg por 336000 liras. En 1920 exportó 17000 Kg por 2214000 liras. Antes de la guerra la esencia de menta japonesa se vendía a 13 ptas. el Kg, la americana a 35 ptas. el Kg, la inglesa y la alemana a 100 ptas. el Kg.

En cuanto a las esencias de menta españolas, Dorronsoro (obra citada, v. pág. 312) ha examinado dos esencias de menta piperita, una de Valencia y otra de Sevilla, y ambas ofrecían muy buenos caracteres, que garantizaban su buena calidad. Entre las esencias de poleo, según Serrano (obra citada, pág. 313) la más estimada en el mercado mundial es la esencia española.

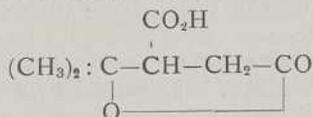
**Terpenol**  $C_{10}H_{18}O$  ( $\Delta$  4-(8)-terpen-1-ol). Funde a  $70^\circ$  y como el tetrametiletileno da un nitrosocloruro sólido azul, por lo cual el doble enlace debe hallarse en lugar 4(8) entre átomos de carbono terciarios.

**Terpineol**  $C_{10}H_{18}O$  ( $\Delta$  1-terpen-8-ol). Conócense diversos isómeros ópticamente activos; es una sustancia sólida que funde a  $35^\circ$  y hierve a  $218^\circ$ ; tiene agradable olor de muguete, de lila, de ciclamino y se halla en los correspondientes aceites etéreos. Con ácido sulfúrico forma hidrato de terpina, y la terpina a su vez, también con ácido sulfúrico, regenera el terpineol.

**Terpina**  $C_{10}H_{18}(OH)_2$  (1-8-terpandiol). Su hidrato  $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$  se forma lentamente por contacto de la esencia de trementina con ácido nítrico diluido y alcohol; este hidrato cristalino funde a  $117^\circ$ , luego pierde una molécula de agua, y a  $258^\circ$  destila la terpina anhidra, que es ópticamente inactiva y no se conocen isómeros activos, por lo cual queda excluida la presencia de carbono asimétrico. El hidrato se obtiene también del geraniol por acción prolongada de ácido sulfúrico al 5%, con adición de 2  $H_2O$  en el lugar de los dobles enlaces:



El ácido nítrico oxida la terpina formando ácido *terébico*



de constitución conocida, quedando así demostrada la posición 8 de un oxhidrilo; el otro oxhidrilo no puede ocupar más que la posición 1, porque de otra suerte se tendría un átomo de carbono asimétrico cuyos isómeros ópticos en realidad nunca se han podido obtener.

**Cineol**  $C_{10}H_{18}O$ . Su constitución es la de la terpina, menos una molécula de agua que se elimina a expensas de los oxhidrilos; de manera que queda un átomo de oxígeno enlazando los átomos de carbono 1 con 8. El cineol funde a  $-1^\circ$ , hierve a  $176^\circ$  y abunda en la esencia de eucaliptus y en el aceite de semen contra (oleum cinae).

**Fencona**  $C_{10}H_{16}O$ . La modificación dextrógira se encuentra en la esencia de hinojo; la levógira en la esencia de tuya. Es una cetona semejante al alcanfor y puede transformarse en *fenquenò*.

**Alcanfor**  $C_{10}H_{16}O$  (alcanfor ordinario o alcanfor de las lauríneas o *alcanfor del Japón*). Es la parte que se solidifica del aceite etéreo del *Laurus camphora*, árbol que se cultiva en China y Japón y en Formosa, pero crece también en la Europa meridional y en Italia.

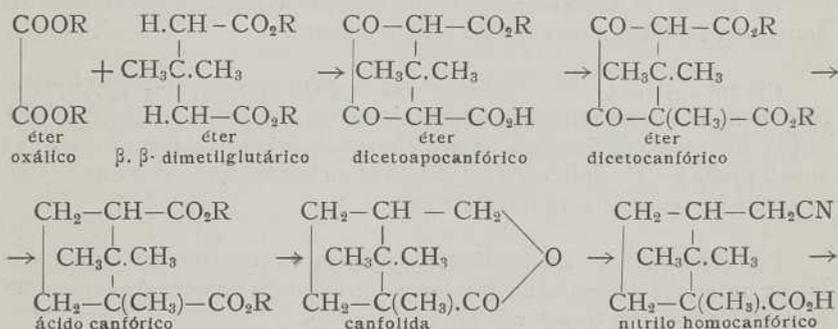
La madera de estas plantas (de 30 a 40 años de edad) se desmenuza, se hace hervir con agua hasta que el alcanfor flota en la superficie, se deja enfriar, y el alcanfor en bruto se cuaja en una masa sólida fácilmente separable. Algunos destilan directamente el alcanfor sometiendo la madera a una corriente de vapor. El rendimiento es de 1 Kg de alcanfor por quintal de madera. La refinación se efectúa mezclando el alcanfor con cal viva y carbón y sublimándolo a calor suave en estufas especiales.

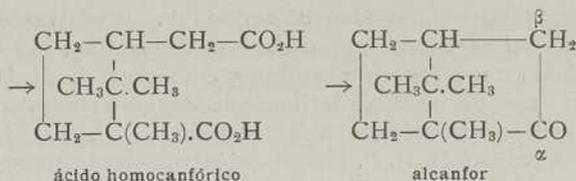
Así forma una masa blanca, cristalina, no muy dura, de olor característico, que se sublima parcialmente aun a la temperatura ordinaria. Funde a  $178^\circ$ , hierve a  $207^\circ$  y tiene un peso específico de 0,922 a 0,995 (el más fino, de Borneo, tiene un peso específico de 1,10). En solución alcohólica es más o menos dextrógiro según la procedencia, pero el *alcanfor de la matricaria* (*matricaria parthenium*) es levógiro.

El alcanfor en caliente con yodo forma el carvacrol; oxidado con ácido nítrico da el *ácido canfórico*  $C_8H_{14}(CO_2H)_3$ , que existe en cuatro modificaciones ópticamente activas y dos inactivas; con ulterior oxidación se obtiene *ácido canforónico*  $C_9H_{14}O_6$  el cual por destilación seca da origen al ácido trimetilsuccínico. Destilando el alcanfor con  $P_2O_5$ , pierde  $H_2O$  y da cimeno. Reduciendo con hidrógeno nascente el alcanfor común se forma el *borneol*  $C_{10}H_{17}OH$  (*alcanfor de Borneo*) que funde a  $208^\circ$ , hierve a  $212^\circ$  y con oxidantes regenera al alcanfor ordinario, con el cual, por lo demás, presenta gran semejanza.

Desde 1860 a 1893 se propusieron las más variadas fórmulas de constitución para el alcanfor, por *Kekulé*, *Armstrong*, *Bredt* (1884) y por *G. Oddo* (1891), quién dió una fórmula que interpretaba muy bien las reacciones y los hechos conocidos en aquella época; y luego señalaron fórmulas cada vez más atendibles *Widmann* (1891), *Collie* (1892), *Bouveault* (1892), etc., y finalmente *Bredt* (1893).

La constitución del alcanfor se conoce hoy con mucha certidumbre, merced a sus variadas síntesis, especialmente la que parte del éter oxálico y del éter  $\beta,\beta$ -dimetilglutárico, es decir, de dos sustancias obtenidas a su vez por síntesis de los elementos. He aquí los pasos graduales de esta síntesis interesantes (*R* indica el alkilo eterificante):





Esta fórmula de constitución del alcanfor  $\alpha$  propuesta por *Bredt*, aunque sea discutida por alguien, es la generalmente aceptada por los químicos, porque es la que corresponde mejor a la mayor parte de reacciones del alcanfor. En 1911 *Bredt* y *Hilbing* prepararon el *alcanfor*  $\beta$ , partiendo del ácido bornilencarbónico; en éste el grupo CO se encuentra en el lugar  $\beta$ , funde a 182° y hierve a 213°, 4.

El alcanfor levógiro se obtiene de la *matricaria parthenium* (*Leucanthemum parthenium*) y lleva el nombre de *alcanfor de la matricaria*.

El alcanfor ordinario es dextrógiro y da ácidos sulfónicos energicos, por ejemplo  $\text{C}_8\text{H}_7$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{CHSO}_3\text{H} \\ \text{CO} \end{array} \right.$  de fuerte poder rotatorio, capaces de desdoblarse

muchos compuestos racémicos en sus componentes ópticamente activos.

Dada la demanda siempre creciente de alcanfor, especialmente para las fábricas de *celuloide* (1) y como muchos terpenos dan alcanfor mediante

(1) El *celuloide* se obtiene mezclando nitrocelulosa y alcanfor del modo siguiente: el algodón colodión (con 10 a 11 % de nitrógeno: pág. 145), bien estabilizado y pulverizado y parcialmente desecado, se empapa con alcohol en centrifugas cubiertas, se amasa y se gelatiniza con  $\frac{1}{2}$  ó  $\frac{1}{4}$  de alcanfor y con alcohol, se tiñe si conviene, se homogeniza con cilindros laminadores y se preparan bloques compactos y densos con fuertes presiones en caliente. Así queda pronto para ser labrado de todas maneras (cortado, aserrado, comprimido, limado, etc.), teniendo en cuenta su gran plasticidad en caliente. De este modo se obtiene una substancia sólida, absolutamente homogénea, incolora o amarillenta, transparente, de una densidad igual a 1,37, sin sabor, inodora si está suficientemente seca; por el roce y por el calor desprende un ligero olor a alcanfor. Es muy mal conductor del calor y de la electricidad; su elasticidad es semejante a la del marfil.

Empléase el *celuloide* para fabricar juguetes, pelotas, peines, puños de bastón, objetos de imitación de concha y marfil (substitutivo de la concha, marfil, ámbar, ebonita, etc.), films, etc. Presenta empero el inconveniente de arder fácil y vivamente (sin estallar) cuando se pone en contacto con una llama o un cuerpo candente; si el algodón colodión empleado está bien estabilizado, el *celuloide* soporta temperaturas de 125° y aun mayores. Puede cargarse (mezclarse) con substancias minerales para volverlo menos inflamable y más pesado.

La industria del *celuloide*, ideada por los hermanos *Hyatt*, iniciada en Inglaterra en 1865 por *Parkes*, se introdujo en Alemania en 1880, pero ya en 1906 Alemania producía por 75 millones de marcos de objetos de *celuloide*.

En 1913 la *producción mundial* de *celuloide* era de unas 18000 t, de ellas 10000 t en Alemania y 3000 t en los Estados Unidos.

*Italia* en 1906 importó 1000 quintales de *celuloide*, 2407 quintales en 1909, 4767 quintales en 1910 por 2560200 liras, 4300 quintales en 1911, 7200 quintales en 1920 por 18300000 liras.

El *Japón* importó los siguientes valores en *celuloide*: 1200000 ptas. en 1905, 2000000 de ptas. en 1906, 750000 ptas. en 1907, 1500000 ptas. en 1908. El *Japón* exporta cada vez menos alcanfor (2500 t en 1912 y sólo 1100 t en 1918) porque con-

procesos de oxidación, han sido numerosas las tentativas de preparar *alcanfor artificial* partiendo de la esencia de trementina, la cual contiene el pineno  $C_{10}H_{16}$  que se puede transformar en borneol  $C_{10}H_{17}OH$  o isoborneol, el cual por oxidación da fácilmente alcanfor o más precisamente el compuesto inactivo racémico del alcanfor natural.

Según la patente D. R. P. 134553, calentando largo tiempo a 120-130° trementina anhidra con ácido oxálico seco, se forma una mezcla de alcanfor, formiato y oxalato de pinilo; estos últimos, una vez lavados con agua, se saponifican con álcalis, y el borneol resultante se transforma también en alcanfor oxidándolo con bicromato y ácido sulfúrico.

Según la patente francesa 349896 (de *Béhal, Magnier y Tissier*, análoga a la patente americana 779377) se calienta una mezcla de aceite de trementina y ácido salicílico y una vez eliminado el exceso de reactivos se saponifica el éter del isoborneol y así se obtiene una mezcla de borneol e isoborneol. En Monville, cerca de Ruán (Francia), se fundó en 1906 una fábrica para preparar alcanfor artificial según aquella patente; y otra fábrica se fundó en Calais que utiliza la patente *Schering* (patente francesa 341513) ya aplicada en vasta escala en Berlín; en 1909 se instaló también una fábrica en Finlandia.

Según la patente francesa 349852 se prepara primero el clorhidrato de pineno, que calentado a presión con acetato de plomo en solución acética forma el canfeno, que con permanganato da alcanfor, o bien haciendo actuar sobre el clorhidrato un formiato, se obtiene el éter fórmico del borneol, fácilmente saponificable. La oxidación final para llegar al alcanfor se hace también de diversos modos: según la D. R. P. 157590, oxi-

---

sume más cada vez en el país, donde se han establecido grandes fábricas de celuloide (en 1914 había tres).

*Alemania* produce grandes cantidades de celuloide, especialmente en Nekarán, Troisdorf y Eilenburg. En 1913 produjo por 110 millones de ptas., consumiendo 1356 t de alcanfor.

*Francia* en 1913 importó 5690 quintales de celuloide.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 exportaron por 10500000 ptas. de celuloide.

Para *España* es difícil hallar los datos de importación de celuloide, por hallarse englobado hasta 1921 en los aranceles con la ballena, asta, espuma de mar, ebonita, hueso y pasta.

**Cueros artificiales.** Parte del celuloide entra en la preparación de los cueros artificiales, de los cuales mencionaremos los tipos más comunes: 1.º *Pegamoide*. Obtiénese dando a tejidos de algodón una mano de solución de celuloide en alcohol etílico o metílico adicionado de aceite de ricino, para obtener una pasta blanda y elástica que se puede teñir de los más variados modos con colores de anilina o colores minerales y mediante calandrias de cilindros grabados se pueden obtener interesantes imitaciones de las más variadas pieles.

Obtiénese un substitutivo del pegamoide embadurnando los tejidos con una solución densa de cola y sometiendo los luego a la acción de una solución de aldehído fórmico, que da consistencia e insolubiliza la cola; al fin se puede abrillantar la superficie con una capa delgada de celuloide o de celita (tomo I, pág. 855).

2.º *Cuero artificial* preparado por sucesivas superposiciones de los más variados tejidos de algodón pegados entre sí con cola o mejor con solución de caucho y luego comprimidos con calandrias. Otro tipo de cuero artificial se obtiene desfibrando desechos de cuero, mezclado si conviene con otras fibras animales o vegetales, e incorporando a la masa un poco de aceite de linaza cocido y formando luego por presión hojas que al fin son barnizadas.

dando el borneol en solución de benceno o de éter de petróleo con una solución acuosa alcalina de permanganato potásico; otros proponen oxidar con ozono, con aire o con agua de cloro (v. también patente inglesa 28036 de 1907 y D. R. P. 166722 y 154107) o bien oxidando en solución ácida acuosa el isoborneol con permanganato (D. R. P. 197161 de 1906).

A. Hesse obtiene el alcanfor por la reacción de Grignard.

También se obtiene alcanfor fundiendo el borneol con níquel muy dividido (1911). Las siguientes patentes se refieren al mismo asunto: D. R. P. 167222; 197161; 203792; 217555; 220838; 250743 (1).

Usos. El alcanfor natural se puede distinguir del artificial por la inactividad óptica casi absoluta de este último y además mezclando íntimamente una parte de alcanfor con una parte de hidrato de cloral: el primero da una masa de jarabe, mientras que el segundo no se liquida; también con el sulfato o clorhidrato de vanilina se pueden distinguir colorimétricamente los dos alcanfores, porque el natural contiene vestigios de diversas impurezas; pero en terapéutica y para uso interno se comportan de idéntico modo. Empléase 13 % de la producción del alcanfor en farmacia, 15 % para fuegos de arteificio, para lamparillas de noche y usos varios, 70 % en las fábricas de celuloide y aprox. 2 % para volver a los explosivos insensibles al choque.

ESTADÍSTICA. El precio del alcanfor ha oscilado fuertemente: de 4 pesetas el Kg en la anteguerra, se elevó hasta 90 ptas. el Kg en 1920. El precio del alcanfor artificial se calculaba, antes de la guerra, en unas 5 pesetas el Kg. En cuanto a producción, comercio y consumo, véase la nota (2).

(1) **Alcanfor artificial.** Antes de la guerra europea se observaba que podría ser una dificultad para el ulterior desarrollo de la actual industria del alcanfor artificial, el futuro precio demasiado elevado del aceite de trementina; éste en 1900 costaba sólo a 70 pesetas el quintal, pero en 1906 se había ya elevado a 120 pesetas, y la posible formación de algún trust podría agravar las condiciones. Además, la demanda de alcanfor podría disminuir, ya que todos los días se descubren numerosos substitutivos para introducir en su lugar en el celuloide, cuya fabricación ha absorbido hasta ahora la mayor parte del alcanfor (unos  $\frac{2}{3}$ ). Habiéndose además demostrado que el alcanfor natural, casi enteramente monopolizado por el gobierno japonés, puede ser vendido sin pérdida hasta a 180 pesetas el quintal, puede constituir este hecho otra amenaza para el porvenir del alcanfor artificial, que nunca podrá venderse a semejante precio, ya que éste depende del precio de una materia prima que no se podrá regular.

Pero después de la guerra europea esas condiciones han cambiado radicalmente, y dado el precio elevadísimo del alcanfor (90 ptas. el Kg. en 1920) no sólo se intensificará la producción del alcanfor natural, sino que surgirán nuevas fábricas de alcanfor artificial, si los precios no vuelven a normalizarse (v. la nota siguiente).

(2) La producción de alcanfor en el *Japón* y en *Formosa* (monopolio del Estado) en 1906 fué de unos 3500 000 Kg (de los cuales correspondieron  $\frac{2}{3}$  a Formosa); en 1907 fué de 4300 000 Kg, de los cuales se exportaron 2000 000 Kg: por dos tercios al Havre, a Londres y a Hamburgo y por un tercio a América. Después de la guerra con Rusia, el Japón, monopolizando el alcanfor, trató de subir notablemente el precio. De 3 ptas. el Kg en 1903 se pasó así a 5,50 en 1906 y 1907; al mismo tiempo el Japón procedía a numerosas plantaciones en Formosa: en 1907 se plantaron 1300 000 árboles de alcanfor, en 1908 unos 1400 000 y en 1909 más de 5000 000. La elevación del precio provocó un incremento en la producción del alcanfor artificial en Europa, y a causa de esta competencia, el Japón rebajó el precio hasta el punto de que en 1911 fué de 2,50 ptas. en los puertos japoneses.

## Q. Núcleos bencénicos condensados

### 1. Difenilo y sus derivados

**Difenilo**  $C_6H_5C_6H_5$  o sea . Se forma tratando con sodio una solución etérea de bromobenceno (*Fittig*), o por oxidación del hidrazobenceno o diazoando la bencidina y descomponiendo el producto resultante. Obtiénese también haciendo pasar los vapores de benceno por un tubo candente.

Forma cristales incoloros, solubles en alcohol y en éter, que funden a  $71^\circ$ , y hierve a  $254^\circ$ . Oxidándolo con mezcla crómica da ácido benzoico, y esto confirma su constitución.

De los productos *monosustituídos* del difenilo, existen tres isómeros correspondientes a los lugares *o*-, *m*- y *p*- respecto al carbono que une los dos núcleos; de los derivados *bisustituídos* existen también numerosos isómeros, porque la sustitución puede ocurrir en un mismo núcleo o en los dos, pero en general se forman de preferencia los compuestos para.

La exportación, que en 1908 se había reducido a 1500000, subió en 1909 hasta 2430000 Kg, pero el Japón tuvo que regular la producción para no tener que vender a precios inferiores al de coste (éste era de 2,20 ptas. en Formosa y de 3,50 en el Japón).

En 1906 se prepararon en el Japón 1600000 Kg y en 1907 más de 3 millones de Kg de *aceite de alcanfor* (residuo de la extracción del alcanfor).

En 1911 la exportación fué de 2700 t (la producción unas 3500 t), repartida así: 1100 t a Alemania, 980 t a los Estados Unidos de América, 275 t a Francia, 250 t a Inglaterra, 16 t a Austria. Produjo además en 1911 unas 3600 t de aceite de alcanfor. Obtiénese también alcanfor destilando las hojas de las plantas jóvenes, que dan unos 3 % de alcanfor y 0,4 % de aceite de alcanfor.

La producción total del Japón en 1918, 1919 y 1920 fué respectivamente de 1060 t, 1220 t y 625 t.

La *producción mundial* antes de la guerra europea era aprox. de 6000 t; después de la guerra la producción fué mucho menor, y la demanda superior a la oferta, de suerte que en el Japón se dedicaron a obtener alcanfor hasta de las hojas. Dado el elevado precio en 1920, trabajaron con éxito las fábricas de alcanfor artificial de Francia, Alemania y Estados Unidos (4 ó 5 fábricas en total). Pero en 1921 el precio bajó rápidamente y en marzo de 1922 ya era inferior a 18 ptas. el Kg.

En los Estados Unidos se constituyó en 1918 una Sociedad para beneficiar las plantas de alcanfor de la Florida y de Texas, mejorando también el sistema de cultivo.

*China* importó las siguientes cantidades de alcanfor: 725 quintales en 1904, 2450 quintales en 1905, 6000 quintales en 1906, 11600 quintales en 1907 por 7 millones de pesetas (la producción fué de 16000 quintales); en 1908, 4820 quintales (la producción fué de 8000 quintales); en 1909 y en 1910 la disminución fué aún más evidente. Obsérvese que en China se siguen abatiendo los árboles sin substituirlos por nuevas plantaciones, que requieren por lo demás 40 años antes de dar buenos árboles. Si China continúa a este paso, en pocos años habrán desaparecido todos sus árboles de alcanfor.

*Italia* no produce alcanfor, aun cuando *Giglioli* en su valiosa monografía presentada al Congreso Internacional de Química en Roma (1906) sostuviera que ese país podía llegar a ser ventajosamente un gran productor de dicha substancia. Italia en 1913 importó 361 quintales de alcanfor por 173300 liras y en 1920, 226 quintales por 1356000 liras.

**Bencidina**  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  (*p*-, *p*- diaminodifenilo). Nitrando el difenilo se forma el *p. p.* dinitrodifenilo, el cual por simple reducción con polvo de zinc en solución alcalina da la bencina; obtiéndose también por electrólisis del nitrobenzoceno (v. además D. R. P. 122046, según la cual se somete a la electrólisis el azobenceno en solución clorhídrica en presencia del cloruro de estaño) (1).

Cuando está pura, forma escamas incoloras que funden a  $122^\circ$  y después se subliman. Es poco soluble en agua fría y mucho en la caliente, en éter y en alcohol. Es una base biácida, cuyo sulfato, casi insoluble en agua, tiene por fórmula  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ .

Usase mucho en las fábricas de materias colorantes substantivas (como el *rojo congo* y la *crisamina*, que tiñen directamente al algodón, sin mordientes), diazoándola primero y combinándola después con naftilamina y ácidos naftolsulfónicos.

La bencidina en bruto costaba antes de la guerra hasta a menos de 3 ptas. el Kg; la pura a 50 ptas.; el sulfato bruto en pasta (63 %) a 2 pesetas y el puro a 35 ptas. el Kg.

En 1913 Francia consumió unos 1500 quintales entre bencidina, tolidina y dianisidina, y en Alemania se usaron unos 5000 quintales para materias colorantes.

Homólogo superior de la bencidina es la *o-tolidina*  $\text{C}_{12}\text{O}_6(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)_2$  que funde a  $128^\circ$  y cuyo diazocompuesto se combina con el ácido naftiónico para producir un color substantivo rojo: la *benzopurpurina 4 B*; el compuesto dioximetílico (O.  $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub> de la tolidina, es la *dianisidina*

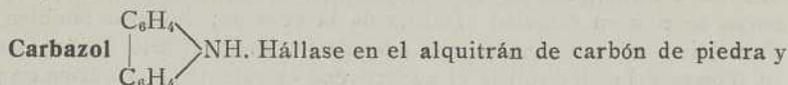


(1) Prácticamente en el laboratorio se obtiene la bencidina del siguiente modo, partiendo del hidrazobenceno recién preparado, húmedo todavía (v. nota de la pág. 229): en 120 g de ácido clorhídrico al 30 % (exento de ácido sulfúrico) se introducen 100 gr de hielo y bastante rápidamente 92 g de hidrazobenceno (calculado seco), se agita por 5 horas y después en una hora se eleva la temperatura a  $80^\circ$ , con lo que toda la bencidina y el escaso difenilo formado entran en disolución; déjase luego enfriar hasta  $60^\circ$  y se filtra para separar las impurezas precipitadas; la solución de clorhidrato de bencidina está teñida de violeta. Agréganse 55 g de ácido sulfúrico de  $66^\circ$  Bé y en seguida cristaliza en masa el sulfato de bencidina insoluble; recógese en un filtro, lávase primero con agua al 0,5 % de ácido sulfúrico, y por fin se deslie rápidamente la masa en 400 cm<sup>3</sup> de agua y 50 g de sosa. De tal modo precipita la bencidina libre en masa gruesa gris clara que se recoge en un filtro y se lava bien con agua fría y luego se deseca. El producto tiene aprox. 98 % de pureza (destilado en el vacío a  $240^\circ$ , es decir, a 15 mm de presión, deja un residuo peceño de aprox. 5 %).

En la industria se prepara la bencidina reduciendo directamente el nitrobenzoceno en medio alcalino (D. R. P. 138496), como se ha dicho para el hidrazobenceno (pág. 229) con torneaduras de fundición trituradas, o también con amoníaco y ácido sulfhídrico, donde éste se puede tener como subproducto. Las torneaduras de fundición deben ser previamente desengrasadas.

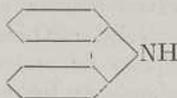
Algunas grandes fábricas de materias colorantes preparan hoy día ventajosamente la bencidina reduciendo electrolíticamente el nitrobenzoceno, o bien el azobenzoceno en solución clorhídrica, en presencia del cloruro de estaño (D. R. P. 116467 y 122046).

que con el ácido  $\alpha$ -naftol- $\alpha$ -sulfónico forma la *benzazurina G* (azul sustantivo).



se puede obtener sintéticamente destilando sobre cal candente el *o*-amino-difenilo, o bien encandeciendo ligeramente los vapores de difenilamina.

La unión del N con los dos grupos fenílicos está en posición diorto



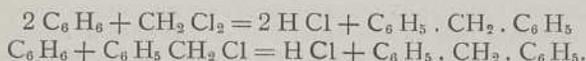
y por lo tanto se puede considerar más bien como un derivado del pirrol. Forma escamitas incoloras, fácilmente sublimables, que funden a 238°. El ácido sulfúrico lo disuelve con coloración amarilla.

Del difenilo se pueden derivar los cuatro isómeros del *dioxidifenido*  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2$  los *ácidos difenilsulfónicos*, el *óxido de difenilo*  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ , el *exaoxidifenido*  $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_6$  (que es la substancia madre de la *cerulignona*), los *ácidos difenilcarbónicos* (el *dipara* es un polvo blanco insoluble en agua, en alcohol y en éter; el *diorto* es el *ácido difénico*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  que funde a 229°), los cuales calentados sobre cal dan el difenilo.

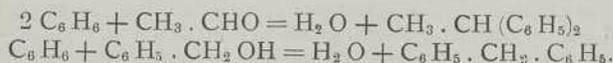
## 2. Difenilmetano y sus derivados

El difenilmetano se puede suponer derivado del metano, substituyendo dos átomos de su hidrógeno por dos grupos fenílicos.

Estos compuestos se pueden obtener por condensación de dos moléculas de benceno (u homólogos) con una de cloruro metilénico, o bien una molécula de cloruro de bencilo (o también cloruro de benzoilo) con una de benceno (o sus homólogos o derivados) en presencia de cloruro de aluminio:



También se obtienen condensando dos moléculas de benceno con aldehidos (*Baeyer*), o una de alcoholes aromáticos con una de benceno (*V. Meyer*), por la acción del ácido sulfúrico concentrado (reaccionan de un modo semejante las cetonas, los fenoles, las anilinas terciarias, etc.):



**Difenilmetano**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Forma cristales blancos que funden a 26°; hierve a 262°, huele a naranja, es soluble en alcohol y en éter. Prepara-se sintéticamente. Su bromoderivado  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHBr}$ , con agua a 150°, se transforma en *benzidrol*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$  (*difenilcarbinol*) el cual se obtiene también reduciendo la benzofenona.

El *p*-diamidodifenilmetano  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$  y el *tetrametildiamido*

*benzhidrol*  $\text{CH.OH [C}_6\text{H}_4\text{N (CH}_3)_2\text{]}_2$ , sirven para la preparación de materias colorantes. El último se obtiene reduciendo en solución alcalina la cetona de Michler (v. más abajo).

**Tetrametildiamidodifenilmetano** o *tetrametilbase*  $\text{CH}_2 [\text{C}_6\text{H}_4\text{N (CH}_3)_2\text{]}_2$ . Además de servir en la preparación de materias colorantes, sirve como excelente reactivo para descubrir pequeñas cantidades de plomo, manganeso, oro, etc. (1), pues da coloraciones características con las sales de estos metales.

**Benzofenona**  $\text{C}_6\text{H}_5 . \text{CO} . \text{C}_5\text{H}_5$  (difenilcetona) (pág. 242).

**Tetrametildiaminobenzofenona** o *cetona de Michler*.

$\text{CO [C}_6\text{H}_4\text{N (CH}_3)_2\text{]}_2$  o sea

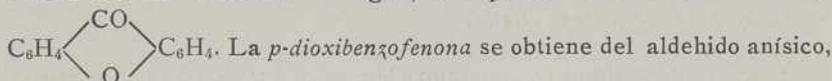


Obtiénese en el laboratorio haciendo burbujear en 100 g de dimetil-anilina, seca y recién destilada, puesta en un autoclave, una corriente de oxiclorigeno de carbono (fosgeno) hasta haber llegado a un aumento de peso de 41 g. Así se obtiene una papilla de cristales de *cloruro de dimetil-p-aminobenzóilo*; se cierra el autoclave y se calienta por 5 horas con agua hirviente; déjase enfriar un poco y se hace pasar por la masa una corriente de vapor de agua hasta haber destilado toda la dimetil-anilina inalterada; la masa que queda en el autoclave se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se filtra y se satura el filtrado con una solución de sosa cáustica; recógese y aspirase en un filtro la cetona de Michler bruta, se redisuelve en ácido clorhídrico diluido y se reprecipita en grumos claros; aun puede obtenerse más pura cristalizándola en el alcohol. Forma cristales ligeramente amarillentos, casi blancos, que funden a 174°.

También puede obtenerse calentando por dos horas al baño maría 20 partes de dimetilaminobenzanilida con 36 partes de dimetil-anilina y 18 partes de dimetilaminobenzanilida con 36 partes de dimetil-anilina y 18 partes de cloruro de fósforo; al fin se alcaliniza y se elimina el exceso de dimetil-anilina con vapor de agua; el residuo se purifica como se ha dicho antes. El correspondiente cloruro, es decir, el producto de sustitución del oxígeno con  $\text{Cl}_2$ , se obtiene tratando con cloruro de fosforilo. La cetona de Michler da con amoníaco la *auramina*, con dietilanilina el *violeta etilo*, con bencilmetil-anilina el *violeta ácido 4 BN*, con  $\beta$ -naftol el *verde para lana S*, etc.

(1) Este reactivo se prepara calentando por una hora al baño maría 30 g de dimetil-anilina con 10 g de formaldehído, 200 g de agua y 10  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado. Una vez enfriado se alcaliniza con NaOH y se expulsa con vapor de agua la dimetil-anilina que no ha reaccionado. Déjase de nuevo enfriar y se recoge en un filtro la *tetrametilbase*, que se lava con agua y se cristaliza en alcohol para tenerla pura, de color blanco amarillento.

La **o-dioxibenzofenona**  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{CO}]_2$  da *xantona* por eliminación de una molécula de agua, a expensas de los dos oxhidrilos



y por lo tanto contiene los grupos OH en posición para. La *trioxibenzofenona* se forma condensando el ácido benzoico con pirogalol mediante cloruro de zinc. Usase en tintorería con el nombre de *amarillo de alizarina C*.

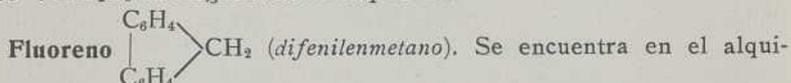
Las siguientes sustancias son otros derivados superiores del difenilmetano:

**Difeniletano** asim. Es líquido y se obtiene del paraldehído y benceno. El *ácido bencilico*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  (ácido difenilglicólico) es sólido y se forma por acción de KOH sobre el bencilo; por reducción con HI da el *ácido difenilacético*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\text{CO}_2\text{H}$ .

**Tolifenilmetano**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Conócense varios isómeros.

**Tolilfenilcetonas**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ . Sus oximas estereoisómeras sirvieron a *Hantzsch* para desarrollar los conceptos estereoquímicos del nitrógeno (tomo I, págs. 32, 379, y tomo II, pág. 243).

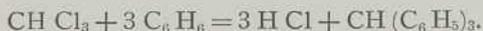
**Ácidos benzoilsulfónicos**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . El ortoácido a  $180^\circ$  con  $\text{P}_2\text{O}_5$  da origen a la antraquinona.



Preéntase en escamitas con fluorescencia violeta que funden a  $113^\circ$ , y hierve a  $295^\circ$ .

### 3. Trifenilmetano y derivados

Se preparan sintéticamente por procedimientos análogos a los del difenilmetano, pero en proporciones convenientes para que se verifique la condensación de tres núcleos bencénicos en el lugar de tres átomos de hidrógeno en la molécula del metano. Haciendo reaccionar cloroformo y benceno en presencia de  $\text{AlCl}_3$  se llega al **trifenilmetano** (punto de fusión  $93^\circ$ , de ebullición  $359^\circ$ ):



Condensando benzaldehído y dimetilnilina se forma el *tetrametildiaminotrifetilmetano*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , es decir, una *leucobase* del verde malaquita; análogamente se condensan fenoles, etc. Oxidando aquella leucobase incolora con  $\text{PbO}_2$  y HCl, se obtiene el *tetrametildiaminotrifetilcarbinol*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , *base* incolora que da sales también incoloras. Pero calentando la solución de estas sales, pierden agua y forman una *materia colorante* verde intenso, cuya sal doble de clo-



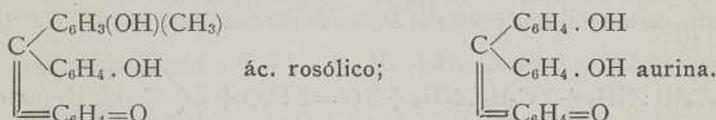
Todas las sales de fucsina igualmente diluídas dan el mismo espectro de absorción, porque tienen el mismo catión.

Si en vez de 1 HCl se unen 3 HCl, la substancia se vuelve amarilla (catión trivalente amarillo); por esto la fucsina con exceso de HCl es casi decolorada, pero en solución diluída se disocia dando de nuevo el catión rojo (1).

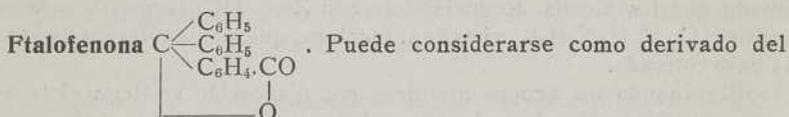
Substituyendo los átomos H de los grupos amínicos por grupos alquílicos se obtienen variadas materias colorantes, y cuanto más numerosos son los grupos metílicos, tanto más intenso es el color violeta.

La *pentametilpararrosanilina* es el *violeta de metilo* del comercio.

**Ácido rosólico y aurina.** Son compuestos fenólicos correspondientes a la rosanilina y a la pararrosanilina, de cuyos diazocompuestos se obtienen por ebullición con agua:



Son materias colorantes de poca importancia y de carácter ácido; están constituídas por prismas rojo subido con reflejos metálicos verdosos.



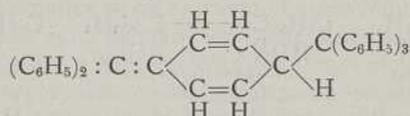
ácido ftálico (pág. 261) o como derivado del trifenilmetano. Es el anhídrido del ácido trifenilcarbinol-o-carbónico  $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})$ . Obtiene-se calentando el cloruro de ftalilo con benceno en presencia de  $\text{AlCl}_3$ . Forma escamitas que funden a  $115^\circ$  y se disuelven en los álcalis, engendrando las sales de aquel ácido, que no puede tenerse libre. Los derivados fenólicos son las *ftaleinas* (pág. 262).

**Exafeniletano**  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]_2$ . Es un compuesto bastante interesante en teoría, porque primero se creía que su molécula era  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  (*trifenil-*

(1) Se cree ordinariamente que en el clorhidrato está el cloro unido al grupo amínico y no al carbono del metano, porque como demostró *Tortelli* (1895) todo el cloro es precipitable con nitrato de plata; se trataría por lo tanto de una sal, no de un éter. Pero no se debe olvidar que existen también verdaderos éteres que se comportan de un modo semejante: p. ej. el *cloruro de trifenilmetano*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Cl}$  con agua se hidroliza y con nitrato de plata se puede precipitar todo el cloro del ácido clorhídrico formado por hidrólisis; y aun más: mientras el *yoduro metílico* se hidroliza con agua sólo por  $1/1000$  en 43 horas, cuando existe nitrato de plata, en el mismo tiempo se hidroliza por  $000/1000$ . Por lo tanto se puede afirmar con más exactitud que los éteres, previa hidrólisis, se comportan como sales.

*Rosenstiehl* admite que toda doble descomposición entre sales (especialmente orgánicas) va precedida de hidrólisis, y a las sales o a los éteres que se hidrolizan lentamente los llama *bradolitos*, mientras que a los que se hidrolizan rápidamente los llama *estenolitos* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 136).

*metilo*) y se consideraba, por lo tanto, como primer ejemplo de un compuesto orgánico con carbono trivalente. El peso molecular determinado crioscópicamente ha dado una fórmula doble y ha correspondido a la constitución  $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_3$ . Fue preparado por *Gomberg* haciendo reaccionar zinc sobre el trifenilclorometano; forma una substancia sólida, estable, que en disolución tiene color amarillo y se vuelve inestable por su gran potencia de reacción; con el oxígeno del aire forma un peróxido  $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$ . Para explicar su gran facilidad en dar productos de adición, algunos creen que cuando está en disolución corresponde al exafeniletano la constitución siguiente:

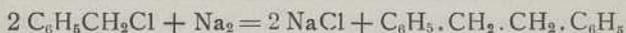


El *pentafeniletano* es una substancia análoga  $(C_6H_5)_3C \cdot CH(C_6H_5)_2$ , estable a la temperatura ordinaria, pero no en caliente.

#### 4. Dibenculo y derivados

Su constitución se deduce de sus síntesis y de que todos ellos por oxidación forman ácido benzoico.

**Dibenculo**  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (o *difeniletano simétrico*). Se obtiene con cloruro de bencilo y sodio:

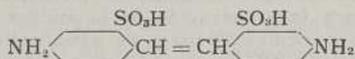


funde a  $52^\circ$ .

**Estilbeno** o *difeniletileno simétrico*  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Funde a  $125^\circ$  y se obtiene del cloruro de benzal y sodio metálico. Por su doble enlace olefínico adiciona dos átomos de bromo que se pueden eliminar nuevamente como HBr tratándolo con potasa alcohólica y dando origen al **tolano**  $C_6H_5 \cdot C : C \cdot C_6H_5$  (*difenilacetileno*) que funde a  $60^\circ$  y se comporta como los derivados del acetileno con triple enlace.

El **p-diaminostilbeno**  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  sirve para preparar diversos colores substantivos, especialmente partiendo de los correspondientes ácidos sulfónicos (1).

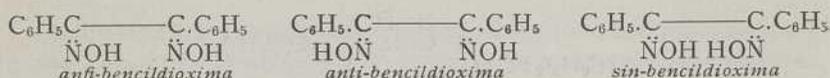
##### (1) Ácido diaminostilbendisulfónico



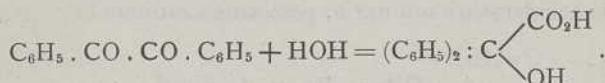
Sirve para preparar materias colorantes substantivas (que tiñen el algodón sin previo mordentaje), p. ej. la *crisofenina*. La materia prima es el paranitrotolueno, y de éste se dejan caer (en estado de fusión) 10 Kg en una caldera de fundición, que contiene 30 Kg de oleum al 25 % de  $SO_3$  y a la temperatura de  $70^\circ$ , que se va elevando hasta  $110-115^\circ$  y se calienta hasta desaparición del olor de almendras amargas; enfríase luego y se descarga en una solución de cloruro sódico

**Benzoína**  $C_6H_5CH(OH)CO.C_6H_5$ . Se forma oxidando la **hidrobenzoína**  $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$ ; y esta última se obtiene tratando el benzaldehído con amalgama de sodio. Existen también dos estereoisómeros de la benzoína, que funden a  $138^\circ$  y  $119^\circ$ . Esta substancia reduce ya en frío el reactivo de Fehling (y da el bencilo) y forma una osazona, porque contiene, como los azúcares, el grupo  $-CO.CH(OH)$ .

**Bencilo**  $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ . Es una dicetona amarilla, y forma tres bencildioximas por la estereoisomería del nitrógeno (tomo I, páginas 32, 379, y tomo II, pág. 242):



Calentado con potasa alcohólica, el bencilo toma  $H_2O$  y se transforma en ácido bencilico:



**Desoxibenzoína**  $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ . Se obtiene del acicloruro fenilacético  $C_6H_5.CH_2.CO.Cl$  con benceno y  $AlCl_3$ , además de obtenerse de la benzoína y del bencilo, y funde a  $55^\circ$ . Reduciendo con HI da dibencilo.

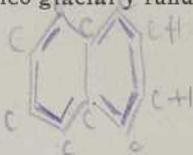
**Exabenciletano**  $(C_6H_5.CH_2)_3C-C(CH_2.C_6H_5)_3$ . Fué preparado por F. Schmerda (1909) calentando el tribencilcarbinol con HI en tubo cerrado a  $200^\circ$ ; el producto se agita con bisulfito, se extrae con éter y una vez

formada por 25 Kg de NaCl, 30 Kg de agua y 30 Kg de hielo, y agitando se separa el sulfonato sódico  $CH_2 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3Na \end{array} NO_2$  (si conviene se agrega un poco de NaCl

para insolubilizarlo más), se recoge en un filtro, se exprime y se disuelve en 50 litros de agua a  $60^\circ$ , que contengan 5 Kg de sosa, se separa por filtración del hidrato de hierro separado, se diluye con agua tibia hasta 200 litros y en la solución agitada se dejan caer lentamente 16 Kg de una lejía de sosa cáustica al 35%, sin que se separe sulfonato sódico. Entonces se agregan muy lentamente en delgadísimo chorro 170 Kg de una solución que contiene exactamente 5% de NaOCl, a la cual se agregan también 30 Kg de sosa cáustica al 35%; esta adición dura 10 horas y la temperatura nunca debe exceder de  $55^\circ$ ; déjase en reposo por 24 horas a  $55^\circ$ , se enfría a  $15^\circ$ , se agregan 40 Kg de cloruro de sodio y se deja en reposo 12 horas, con lo que se separa en cristallitos amarillos el *dinitrostilbendisulfonato sódico*, que se recoge en un filtro y se lava con agua salada (rendimiento 10 Kg).

Procédese a la reducción con torneaduras de fundición y ácido acético o clorhídrico, como p. ej. para la preparación de la anilina (pág. 197), es decir, se disuelve el disulfonato sódico en 30 litros de agua caliente, se neutraliza con ácido clorhídrico diluido el NaOH presente libre, y se deja caer lentamente en el reductor, en el cual se encuentran 20 Kg de hierro y 2 Kg de ácido acético al 40%. Agítase y caliéntase hasta reducción completa; al fin se agregan 1,5 Kg de sosa y se filtra. La solución se acidifica marcadamente (al rojo congo) con ácido clorhídrico concentrado y así precipita el ácido diaminostilbendisulfónico en cristallitos blanco amarillentos; al cabo de 10 horas de reposo se recoge en un filtro y se lava bien con agua (rendimiento aprox. 7,5 Kg). Es insoluble en agua.

evaporado el éter se destila. Forma una masa cristalina amarillenta, que cristaliza de sus disoluciones en acetona y ácido acético glacial y funde a 80-81°; de las aguas madres se obtiene dibencilo.



## 5. Naftalina y sus derivados

**Naftalina**  $C_{10}H_8$ . Abunda en el gas del alumbrado bruto y en el alquitrán de hulla. Destilando este último (pág. 16 y sigs.), se obtiene la naftalina de las porciones que pasan entre 170° y 230° y redestilando los residuos de los aceites de los cuales se ha extraído el ácido fénico con sosa cáustica, pero calentando con agua caliente los serpentines para evitar obstrucciones. Hallaronla *Garden* y *Kitt* en 1819 y 1821 en el alquitrán.

La primera separación de la naftalina de los aceites impuros procedentes de las diversas fases de la destilación se obtiene por enfriamiento en grandes artesas, donde se separa cristalizada.

Las impurezas oleaginosas de los cristales se separan por expresión con prensas hidráulicas de placas susceptibles de ser calentadas. Habíase probado de centrifugar la naftalina bruta, pero aun recurriendo a lo último a una vaporización sobre la centrifuga misma, quedaba siempre un producto impuro, impropio para la destilación y la sublimación con el fin de obtener naftalina pura. Usáronse en seguida prensas hidráulicas de columnas horizontales y placas verticales calentadas con vapor, pero daban demasiados desperdicios, insuficiente presión y requerían demasiado tiempo y mano de obra. Mejor resultaron las prensas hidráulicas de columnas verticales y placas de anillos, semejantes a las prensas de anillos descritas en el tomo I, pág. 621, con las cuales, además de un trabajo continuo, se logra fácilmente la presión de 100 Kg por  $cm^2$  y con menos consumo de vapor. Actualmente se usan con ventaja las prensas hidráulicas con campanas de acero perforadas, análogas a las empleadas para las semillas oleaginosas, y en 10 horas cada prensa puede dar 30 compresiones de a 100 Kg. Cuando se dispone de varias prensas, se usan los acumuladores de presión (tomo I, pág. 620). Una naftalina bien comprimida tiene un punto de solidificación medio de 78°,6 y destila por 95,5 % entre 216°,5 y 218°,5. Habíase intentado la purificación de la naftalina con una solución de jabón de resina, pero resultó demasiado caro el procedimiento (de una naftalina centrifugada y que contenía todavía 7 % de aceites, con 5 % de colofonia y la correspondiente cantidad de solución cáustica, se obtenía 85 % de naftalina pura que tenía una temperatura de solidificación de 78°, 8). La ulterior purificación de la naftalina comprimida se lleva a cabo en recipientes metálicos de fondo cónico, provistos de agitadores (reemplazados a veces por chorros de aire), a los cuales la naftalina llega fundida, se agita por 15 minutos con 5 % de ácido sulfúrico de 50° Bé (usado ya una vez) para desecar un poco la masa y purgarla de los compuestos pirídicos, se decanta el ácido, se agita de nuevo con 5 a 6 % de ácido sulfúrico de 60° Bé por media hora, se decanta, se lava con 4 % de agua caliente, luego con 4 % de sosa cáustica a 19° Bé (usada ya una vez) y por último aun con 2 % de agua caliente. Se deja en reposo para decantar bien el agua y después se destila la naftalina en grandes calderas de 100 a 150 quin-

tales, provistas de columnas rectificantes de 2 a 3 m de altura; primero destila el agua y después naftalina pura, que se recoge en cajas metálicas, se deja cristalizar en moldes, se granula con quebrantadores ordinarios,

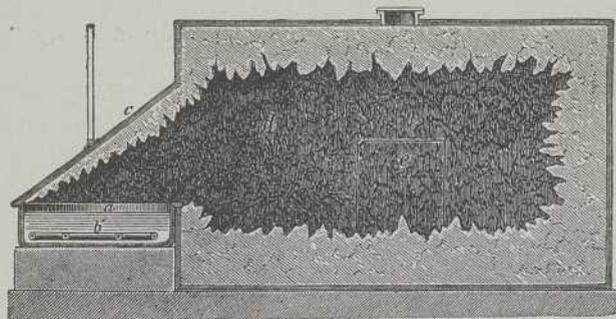


Fig. 97

y así se alcanza un punto de solidificación de  $70^{\circ},7$  y entonces destila el  $97,5\%$  entre  $216^{\circ},6$  y  $218^{\circ}$ .

La naftalina más pura, en escamas grandes, brillantes, se obtiene por *sublimación* (en lugar de destilación) en una caldera abierta *a* (fig. 97), de 2 a 3 m<sup>2</sup> de superficie, cubierta por un plano inclinado de madera *c* y comunicante con una gran cámara de madera, de 20 a 25 m<sup>3</sup> de capacidad. En el fondo de la caldera hay un serpentín cerrado al cual se hace llegar

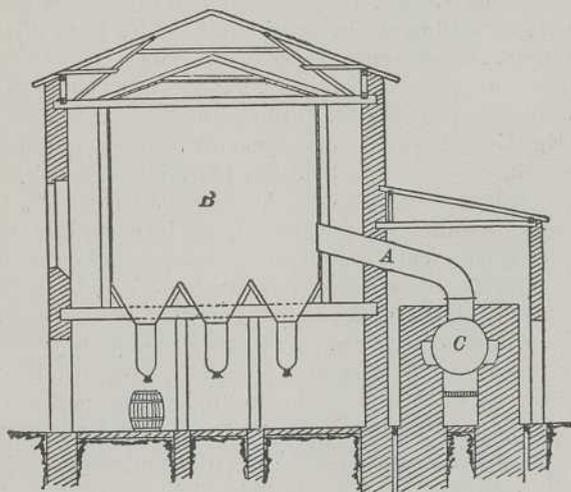


Fig. 98

vapor a presión y entonces con el calor la naftalina sublima y se condensa en la cámara grande, formando sobre las paredes una gruesa capa de escamas blancas brillantes de naftalina pura. Para evitar pérdidas y obte-

ner un trabajo continuo, se hace entrar la naftalina en calderas largas, cilíndricas, muradas como las calderas de vapor y comunicantes con una gran cámara de madera (hasta 350 m<sup>3</sup>; fig. 98) con el fondo provisto de prolongaciones cónicas que desembocan en sacos para descargar en ellos la naftalina a medida que se separa en escamas de las paredes (que se sacuden de vez en cuando); así se obtienen 70 Kg de naftalina pura cada 12 horas y por cada 100 m<sup>3</sup> de capacidad.

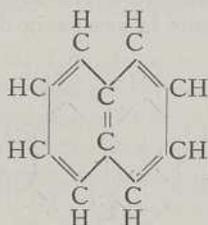
La naftalina pura se presenta en escamas lustrosas que funden a 79°,6, y hierve a 218°. Es insoluble en agua, muy soluble en agua hirviendo o en éter; se volatiliza aun a la temperatura ordinaria y es fácilmente arrastrada por el vapor de agua.

El poder calorífico de la naftalina es 6940 calorías. La tensión de sus vapores, expresada en milímetros de mercurio, es la siguiente:

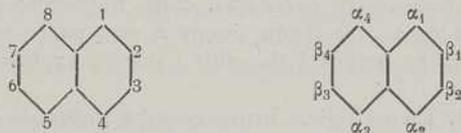
a	0°	20°	50°	80°	100°	120°	141°	159°	165°
mm	0,022	0,080	0,81	7,4	18,5	40,2	90,4	169	207

Su peso específico es 1,152 a 15° y 0,977 a la temperatura de fusión. Si es pura no tiñe al ácido sulfúrico concentrado a la temperatura de 80°.

CONSTITUCIÓN DE LA NAFTALINA. Atribúyese a la naftalina la siguiente fórmula de constitución:



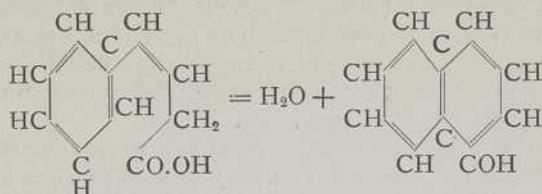
y para poder establecer el lugar ocupado por los diversos substituyentes del hidrógeno, los distintos lugares se han señalado con números o con letras griegas, como puede verse en los siguientes esquemas:



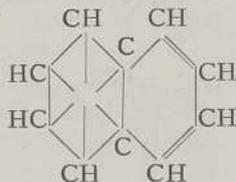
Que los dos núcleos de la naftalina están unidos por medio de dos átomos de carbono en posición orto entre sí, resulta evidente por el hecho de que oxidando la naftalina de manera que se destruya uno solo de los núcleos, se forma ácido ftálico, el cual, como es sabido, contiene dos grupos carboxílicos en posición orto.

Por otra parte, calentando el ácido fenilisocrotónico resulta un derivado de la naftalina, es decir, el α-naftol, lo cual demuestra que el segundo núcleo de la naftalina se forma por eliminación de una molécula de agua

al cerrarse el anillo de los cuatro átomos de carbono de aquel ácido con dos átomos de carbono orto en el núcleo bencénico primitivo:



Y que los núcleos bencénicos condensados son dos, se deduce también de que oxidando la  $\alpha$ -nitronaftalina se obtiene ácido nitroftálico, es decir, se preserva el núcleo bencénico que contiene el grupo nítrico y es destruido el otro núcleo; pero si previamente se reduce el grupo nítrico a grupo amídico, el oxidante destruye precisamente el núcleo bencénico que contiene el grupo amídico, y preserva el otro, que así produce ácido ftálico, el cual posee ciertamente un núcleo bencénico, y así queda demostrado que en la naftalina existen dos núcleos bencénicos condensados.—Pero los enlaces entre carbono y carbono en los núcleos de la naftalina deben ser distintos, como lo demuestra su comportamiento en la adición de cuatro átomos de hidrógeno en el grupo que tiene probablemente los verdaderos dobles enlaces olefínicos, mientras el otro núcleo tendría verdadero carácter bencénico, con enlaces céntricos (*Bamberger*); además, por la adición de ozono se prueba ciertamente la presencia de dobles enlaces olefínicos (*Molinari*, 1907):



Usos. La naftalina se usa en grandes cantidades para preparar varias materias colorantes (eosina, indigo, amarillo Martius, tropeolina, escarlata de Biebrich, escarlata croceína, etc.), para fabricar ácido ftálico, negro de humo, barnices, untos para carruajes, como antiséptico y para combatir la polilla en las ropas. De algún tiempo a esta parte se mezcla con el alcanfor para volver menos inflamable y menos explosivo el celuloide.

ESTADÍSTICA. La naftalina bruta costaba antes de la guerra europea 14-15 ptas. el quintal, la pura en escamas blancas 20 ptas., y la químicamente pura a 100 ptas.

*Alemania* en 1913 importó 52487 quintales de naftalina y exportó 61511 quintales.

Los *Estados Unidos de América* en 1914 produjeron 15000 quintales de naftalina, en 1915, 120000 quintales y en 1916, 125000 quintales.

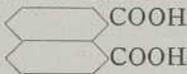
*Inglaterra* en 1913 exportó 43000 quintales de naftalina, en 1919, 35000 quintales y en 1920, 69500 quintales.

*Italia* en 1908 produjo 86000 quintales de naftalina, y en 1918, 13070

quintales (sublimada), y en 1919, 6940 quintales. Importó 371 quintales en 1910, 225 en 1913, 19400 en 1917, 32185 en 1918, 9526 en 1919, 242 quintales en 1920; exportó 2114 quintales en 1910, 1244 en 1913, 18 en 1917, 463 en 1918, 1370 en 1919, 4595 en 1920.

La importación *española* de naftalina está englobada con la del ácido fénico y otros antisépticos (293033 Kg en 1921 por 322336 ptas.).

Los isómeros de los productos de sustitución de la naftalina son más numerosos que los del benceno; así, se conocen dos isómeros mono-sustituídos, a saber, el  $\alpha$ -derivado con el sustituyente en el lugar 1 ó 4 ó 5 u 8, y el  $\beta$  derivado, con el sustituyente en el lugar 2 ó 3 ó 6 ó 7; los productos bisustituídos con dos sustituyentes iguales dan origen a 10 isómeros; y si los sustituyentes son distintos, existen 14 isómeros, todos conocidos.

Las posiciones 1:8 ó 4:5, se llaman  $\alpha\alpha$  o bien *peri*, por ejemplo, ácido *perinaftalindicarbónico*  que da fácilmente un anhídrido, merced a la proximidad de los oxhidrilos.

Dado el gran número de isómeros, a veces es difícil determinar la constitución, pero a menudo sirve para este fin el estudio de los productos de oxidación, porque si resulta sólo ácido ftálico, significa que los sustituyentes estaban sólo en el núcleo destruido por la oxidación, y al contrario, si se obtiene un ácido ftálico sustituido.

$\alpha$ -cloronaftalina  $C_{10}H_7Cl$ . Cuando se trata la naftalina directamente con cloro se forman de preferencia productos de adición (2 ó 4 átomos de cloro en el mismo núcleo bencénico). En cambio si se hace reaccionar en frío el cloro con una solución de naftalina en tetracloruro de carbono, en presencia de un catalizador (p. ej. cloruro férrico), se forman productos de sustitución:  $\alpha$ -monocloro, 1-4 y 1-5 dicloro y algo de 1-2 y 1-7 dicloronaftalinas.

También con naftalina hirviente el cloro forma directamente  $\alpha$ -cloronaftalina. Más pura se obtiene diazoando la  $\alpha$ -naftilamina y descomponiendo luego con cloruro de cobre (reacción de Sandmeyer pág. 232). Forma un líquido de densidad 1,1938 que hierve a 263° y da un picrato cristalino amarillo que funde a 137°. Si se nitra forma en preponderancia *1. cloro-4. nitronaftalina* y un poco de 1:5 y de 1:8. Sirve para la fabricación de diversos ácidos clorosulfónicos y del *verde de naftalina V*. Propúsose también como lubricante.

Importantes para la industria de los explosivos son los diversos nitroderivados de la naftalina, y para la industria de las materias colorantes son importantísimos, además de los nitroderivados, especialmente los aminoderivados, y más todavía los numerosos derivados sulfónicos.

#### NITRONAFTALINAS

$\alpha$ -Nitronaftalina  $C_{10}H_8 \cdot NO_2$ . De los dos isómeros  $\alpha$  y  $\beta$ , sólo el primero tiene importancia industrial para fabricar binitronaftalina y especialmente  $\alpha$ -naftilamina.

La preparación industrial se efectúa en el tipo usual de nitrador (pág. 79). Se introducen primero 300 Kg de ácido sulfúrico de 45° Bé (55 %  $H_2SO_4$ ) y se agregan rápidamente, agitando, 100 Kg de naftalina purísima molida calentando hasta 50°; la naftalina así empastada se nitra dejando caer lentamente en el nitrador 200 Kg de mezcla nítricosulfúrica (formada por 26 %  $HNO_3$ , 60 %  $H_2SO_4$  y 14 %  $H_2O$ ) regulando el enfriamiento o el caldeoamiento de modo que la temperatura se eleve lentamente hasta 60° sin nunca superarlos, y se prosigue agitando por un par de horas. Después se decanta el ácido restante (que contiene aprox. 63 % de  $H_2SO_4$  y 0,5 % de  $HNO_3$ , y previa dilución hasta 55 % de  $H_2SO_4$  sirve para un nuevo empaste de naftalina) y la mononitronaftalina fundida se descarga en una cuba de agua caliente provista de agitador. Lávase un par de veces con agua casi hirviendo y una vez con solución muy diluida de carbonato sódico; la nitronaftalina así lavada y fundida se deja caer en una cuba de agua fría mantenida bien agitada, con lo que se obtiene la mononitronaftalina en pequeños gránulos amarillentos que se centrifugan y pasan, húmedos todavía, a la reducción para preparar la  $\alpha$ -naftilamina. Sirve también para fabricar ácido nitronaftalinsulfónico (1:5). Fundido con azufre da colorantes al azufre, azules y verdes. Puede dar también ácido ftálico y ácido benzoico.

Si se hacen pasar vapores de nitronaftalina e hidrógeno a 340° sobre cobre finamente dividido se forma directamente  $\alpha$ -naftilamina; si en vez de cobre se usa níquel en polvo se forma como producto secundario tetrahidronaftalina (y  $NH_3$ ). Los sulfitos dan ácido naftiónico y ácido naftilamin-2-4-disulfónico. Con cloro en presencia de catalizadores a 40°-60° forma 1-cloro-5-nitronaftalina y también 1-8 (F. Ullmann y F. Consonno 1902).

Usase en la elaboración de los aceites minerales (para eliminar la fluorescencia), pero en tal caso se conserva en locales separados de los del aceite para atenuar los daños en casos de incendio.

Cuando está pura forma una masa cristalina amarilla, que funde a 61°, la comercial a 58-59°, hierve a 304° y en estado fundido tiene un peso específico de 1,223; es insoluble en agua y se disuelve en cambio en benzol, éter, sulfuro de carbono o en alcohol caliente. Es venenosa.

El producto bruto, comercial, costaba antes de la guerra a 80-95 pesetas el quintal; el producto purificado, en cristales, a 120 ptas.

**Binitronaftalinas  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ .** Ya nitrando la  $\alpha$ -mononitronaftalina, ya nitrando directamente la naftalina con mezcla sulfonítrica adecuada, se obtiene siempre una mezcla de diversas binitronaftalinas, en la cual predomina la binitronaftalina 1:8 (aprox. 60 %) y la binitro 1:5 (aprox. 30 %) junto con muy pocos otros isómeros y con trinitronaftalina. La temperatura de nitración no ejerce la gran influencia que algunos le atribuyen para la formación de uno u otro isómero. La mezcla puede servir directamente para explosivos (pág. 161).

La nitración directa de la naftalina se lleva a cabo usando un nitrador de fondo cónico, con gran boca de descarga en el fondo y provisto de doble camisa para una buena circulación de agua fría. En el nitrador se introduce la mezcla nítricosulfúrica (650 Kg por 100 Kg de naftalina) que tiene aprox. la siguiente composición: 65 %  $H_2SO_4$ , 20 %  $HNO_3$  y 15 %  $H_2O$ .

Se deja caer muy lentamente la naftalina purísima y finamente pulverizada, haciendo de modo que la temperatura se mantenga a 35-40° hasta la adición de  $\frac{2}{3}$  de la naftalina, y luego subiendo hasta 50°, temperatura a la cual se deja por más de una hora, haciendo siempre funcionar el agitador; por último se llega a 35° aprox. y entonces se descarga toda la masa (ácido restante y binitronaftalina en pequeños gránulos) en una cuba subyacente plumbada, de doble fondo perforado para retener los gránulos de binitro y recoger aparte el ácido recuperado, que contiene aprox. 73 % de  $H_2SO_4$ , y 2 % de  $HNO_3$ . Los gránulos de binitronaftalina se lavan con agua, se trituran con agua, se lavan otra vez, se centrifugan y se desecan con aire caliente a unos 55°.

La separación entre la binitronaftalina 1 : 8 y la binitro 1 : 5 que sirve para la fabricación del *negro de naftazarina* (v. más adelante) se obtiene disolviendo en ácido sulfúrico caliente de 62° Bé, que por enfriamiento a 20° deja cristalizar la binitro 1 : 5, mientras la 1 : 8 se separa a temperatura más baja y mejor diluyendo el ácido sulfúrico ligeramente con agua. Pueden separarse las dos binitro también mediante piridina, que en caliente disuelve muy bien (solubilidad 1 : 10) las dos binitro y por enfriamiento (solub. 1 : 125) se separa la 1 : 5 y en cambio queda disuelta la 1 : 8; destilando  $\frac{2}{3}$  de la piridina, cristaliza por enfriamiento la binitro 1 : 8.

La *binitronaftalina 1 : 5*, (llamada también  $\alpha$ -binitro) cristaliza en ácido acético glacial en agujas amarillentas que funden a 214°; es poco soluble en los disolventes orgánicos usuales fríos. Con ácido sulfúrico fumante se sulfura fácilmente (v. más adelante *naftazarina*). Reducida con sulfuro amónico da primero *1-nitro-5-aminonaftalina* y después *1 : 5 naftilendiamina*; haciéndola hervir con una solución de bisulfito sódico o de sulfito amónico, forma *ácido 1 : 5 naftilendiamindisulfónico*.

Usase también para fabricar diversos colorantes al azufre.

La *binitronaftalina 1 : 8* (llamada también  $\beta$ -binitro) funde a 172° y cristaliza en láminas amarillas; es más soluble en los diversos disolventes que su isómero 1 : 5. Con bisulfito sódico da el *ácido 1 : 8 naftilendiamintrisulfónico*. Con ácido sulfúrico fumante se comporta de modo análogo a la binitro 1 : 5. Sirve para la preparación de colores al azufre negros y azules.

Las *trinitro* y *tetranitronaftalinas* se obtienen nitrando la naftalina y las mono- y binitronaftalinas con mezclas nítricosulfúricas más concentradas que las precedentes, y con un ligero exceso de ácido nítrico con respecto al teórico.

#### NAFTILAMINAS

$\alpha$ -*naftilamina*  $C_{10}H_7NH_2$  (*1-aminonaftalina*). El producto comercial se presenta en escamas grises, brillantes, ligeramente pardo-rojizas; contiene un poco de naftalina y de agua y despide ligero olor fecal (la  $\beta$ -naftilamina es inodora). La pura, recién preparada, es casi blanca o ligeramente rosa, funde a 50° y hierve a 300°,8. No tiene reacción alcalina; es fácilmente soluble en alcohol, éter, benzol, tolueno, etc.: 100 cm<sup>3</sup> de agua disuelven solamente 0,167 g. Con oxidantes como el cloruro férrico, los cromatos etc.,

las soluciones de las sales de naftilamina dan un precipitado azul (de *naftamina*); que pasa luego a rojo púrpura (a diferencia del producto de la  $\beta$ -naftilamina); esta reacción fué usada por *N. van Eck* (1915) para la determinación cuantitativa colorimétrica de los cromatos.

La naftilamina calentada con  $\text{CaCl}_2$  ó  $\text{ZnCl}_2$  a  $280^\circ$  forma un poco de amoníaco y  $\alpha$ -dinaftilamina (v. más adelante). Una solución un poco ácida de sales de naftilamina da con nitrito sódico un precipitado pardo de *amidoazonaftalina*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2$ ; una solución muy ácida da  $\alpha$ -*di-azonaftalina*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2$ . Ac. La  $\alpha$ -naftilamina calentada largo tiempo con agua forma en parte  $\alpha$ -naftol.

El *clorhidrato de  $\alpha$ -naftilamina*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  es soluble en alcohol y en éter, se sublima a  $200^\circ$ . Con agua hirviente se obtiene una solución al 10 % casi saturada, mientras en presencia de ácido clorhídrico la solubilidad se reduce hasta aprox. 2 %.

El *sulfato de  $\alpha$ -naftilamina*  $(\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  es poco soluble en agua fría o en alcohol, y fácilmente soluble en agua caliente o en alcohol caliente; cristaliza con  $2\text{H}_2\text{O}$ .

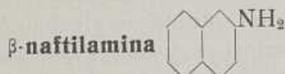
La  $\alpha$ -naftilamina sirve para preparar el  $\alpha$ -naftol (v. más adelante), diversos derivados sulfónicos, numerosas materias colorantes azoicas, *rojo Magdala*; úsase mucho para diazoaciones directas sobre la fibra de algodón, para ser luego copulada p. ej. con  $\beta$ -naftol, con objeto de obtener un color rojo-azulado (burdeos) sólido al jabón, etc. Usase también  $\alpha$ -naftilamina en fotografía junto con oxidantes para obtener tonos azulencos.

Antes de la guerra europea se vendía a menos de 2 ptas. el Kg y consumían Italia unos 1000 quintales anuales, Francia 1500 quintales, y Alemania, sin contar el enorme consumo interno, exportó en 1910, 5761 quintales.

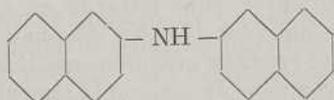
**FABRICACIÓN DEL  $\alpha$ -NAFTILAMINA.** Obtiénese generalmente reduciendo el  $\alpha$ -nitronaftalina (que se reduce más difícilmente que la mononitrobenzina) con hierro y ácido clorhídrico, como se ha visto para la anilina. La reducción electrolítica propuesta por *Boehringer* (D. R. P. 116942) y la reducción con hidrógeno en presencia de un catalizador (p. ej. cobre) propuesta por *Sabatier* y *Senderens* en 1902, no dieron prácticamente resultados satisfactorios.

El aparato reductor, de fundición, de fuerte espesor, es semejante al representado en la pág. 198 pero sin refrigerante de reflujo; en lugar de éste basta un tubo de escape que se eleva hasta el techo. En conjunto, para reducir 100 Kg de mononitronaftalina se emplean unos 150 Kg de torneaduras de fundición, previamente desengrasadas con disolventes; aproximadamente  $\frac{1}{3}$  de limadura se trata 12 horas antes con 10 Kg de agua y 5 Kg de ácido clorhídrico concentrado en recipiente de gres o de fundición; luego se calienta el reductor con vapor directo hasta  $80^\circ$  y se agregan  $\frac{2}{3}$  de la mezcla de limadura y ácido clorhídrico (transformado en cloruro ferroso), 25 Kg de torneadura y gradualmente unos 50 Kg de nitronaftalina previamente fundida a  $75$ - $80^\circ$  manteniendo siempre en movimiento el agitador. Regúlase la temperatura de modo que no baje a menos de  $65^\circ$  y no se eleve a más de  $75^\circ$  y entonces se agregan gradualmente otros 50 Kg de nitronaftalina fundida y la restante cantidad de cloruro

ferroso; después de esto la temperatura se regula bien agregando de vez en cuando 5-6 Kg de limaduras de hierro, hasta completo agotamiento de la cantidad preestablecida. Si conviene se calienta con vapor directo de modo que en 5 a 6 horas se llegue a la temperatura final de unos 85°. Déjase en reposo hasta que la temperatura ha bajado a 60° y se decanta la naftilamina fundida; la papilla restante se puede tratar con cal y destilar luego con vapor recalentado (a 250°) para recoger la naftilamina junto con vapor de agua condensado; o bien aquel residuo, sin la adición de cal, una vez desecado, se puede extraer con disolventes volátiles. La naftilamina bruta así obtenida se destila toda en el vacío, y así se obtiene pura. El rendimiento es de 70-80 % del teórico.



. En la nitración de la naftalina no se forma  $\beta$ -nitronaftalina, y por esto para llegar a la  $\beta$ -naftilamina se debe partir del  $\beta$ -naftol del modo siguiente: 100 g de  $\beta$ -naftol se tratan con 150 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 40 % de sulfito amónico y 100 cm<sup>3</sup> de amoníaco acuoso al 20 %, se calienta en autoclave a 140-150° hasta que todo el  $\beta$ -naftol ha reaccionado (sobre pequeñas pruebas, se ve cuándo la sosa cáustica deja de disolver más  $\beta$ -naftol). Descárgase la masa, ligeramente enfriada, en un filtro, se aspira, se lava con solución diluida de sosa cáustica y se disuelve en ácido clorhídrico diluido, tibio; se separan por filtración las impurezas insolubles de  $\beta$ - $\beta$ -dinaftilamina



y de la solución se precipita la  $\beta$ -naftilamina pura con sosa cáustica diluida. El producto puro se presenta en escamas brillantes inodoras que funden a 112° y hierven a 294°. Sepárase del  $\alpha$ -naftilamina disolviendo la mezcla en toluol o clorobenzol hirviente, que por enfriamiento deja cristalizar el isómero  $\alpha$ .

La  $\beta$ -naftilamina se usa para preparar el ácido  $\beta$ -naftilaminsulfónico que da diversos colorantes azoicos. Cuesta el triple que la  $\alpha$ -naftilamina.

Derivados importantes de las naftilaminas son los siguientes:

1. La **etil- $\alpha$ -naftilamina** C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NH C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, que se usa en la fabricación del *violeta lanacina B* (de Cassella) y del *azul victoria nuevo B*, colorante básico que tiñe la lana directamente, y el algodón previo mordentaje, en celeste purísimo.

2. La **fenil- $\alpha$ -naftilamina** que se obtiene de anilina y  $\alpha$ -naftilamina a 230°-250° en presencia de un poco de yodo; o bien calentando a 240° el clorhidrato de anilina con  $\alpha$ -naftol. Sirve para preparar la *sulfonazurina D* (Bayer), el *negro Jet R*, etc.

3. La *p*-tolil- $\alpha$ -naftilamina  $C_{10}H_7NH$    $CH_3$  usada para preparar el azul noche (*Nachtblau*) de la Badische.

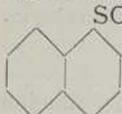
Los correspondientes derivados de la  $\beta$ -naftilamina sirven para preparar: 1.º el desarrollador *B* (burdeos) para los colorantes de la primulina; 2.º la fenil- $\beta$ -naftilamina que se emplea en la preparación del azul noche; 3.º la *p*-tolil- $\beta$ -naftilamina que sirve para el negro para lana.

### NAFTOLES

$\alpha$ -Naftol  $C_{10}H_7 \cdot OH$ . Forma agujas monoclinicas lustrosas que funden a 94°; hierve a 279°; es insoluble en agua, soluble en alcohol, éter, benzol, etc. Con cloruro férrico o con hipocloritos forma  $\alpha$ -dinaftol en grumos azules. Fundido con álcali en presencia de óxido de cobre da ácido benzoico y ácido ftálico. Combínase con dos moléculas de sales de diazonio en posición orto y para con respecto al grupo OH.

Usase en la fabricación de numerosas materias colorantes azoicas (pardas, negras, anaranjadas), para el indofenol y especialmente para diversos ácidos sulfónicos, productos intermedios de la fabricación de importantes materias colorantes (amarillo Martius, amarillo naftol S, etc.). Condénsase con la cetona de Michler para dar colorantes indigoides y el azul naftol.

PREPARACIÓN. Obiténesepurotratando en autoclave plumbado o esmaltado provisto de agitador 14,3 Kg de  $\alpha$ -naftilamina con 100 Kg de agua caliente y luego se agregan gradualmente 11 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé; se calienta con baño de aceite a la temperatura de 200° (14 atm. de presión); al cabo de 8 horas se deja enfriar, se recoge el  $\alpha$ -naftol en un filtro, se refunde con un poco de agua y se separa de ésta después de la solidificación en frío; de las aguas decantadas y filtradas se obtiene, por concentración, sulfato amónico. El método más comúnmente usado y quizás más económico es el siguiente, que da  $\alpha$ -naftol mezclado con un poco de  $\beta$ -naftol y no requiere autoclaves. Prepárase primero  $\alpha$ -naftalin-sulfonato sódico calentando a 40° en caldera de fundición provista de agitador 60 Kg de ácido sulfúrico al 98 % aprox. y se agregan luego lentamente 30 Kg de naftalina en polvo fino, se agita y se procura no pasar de 65° y sólo al fin se calienta por media hora a 70° para descargar luego toda la masa todavía caliente en una cuba de madera revestida de plomo, en la cual se encuentra una solución tibia de 30 Kg de sulfato sódico anhidro en 180 Kg de agua; remezclada la masa descargada, se deja en reposo hasta que la temperatura ha bajado a 20-25°. La masa cristalizada de

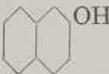


$SO_3Na$

se recoge en un filtro, se aspira bien, se lava con una solu-

ción saturada de la misma sal pura, luego se exprime en prensas hidráulicas a 200 atmósferas y así se obtiene una sal que contiene sólo 15 % de agua, y se puede usar directamente para la fusión alcalina; 95 Kg de esta

sal bien pulverizada se vierten lentamente en una caldera de fundición calentada con gases calientes de un hogar contiguo, en la cual se encuentran 80 Kg de sosa cáustica comercial disueltos en 15 Kg de agua a la temperatura de 230-240°; cuando toda la sal ha sido agregada, agitando continuamente la masa se eleva la temperatura a 290-300° y se mantiene ésta por 30 minutos; luego se descarga la masa flúida en una cuba de hierro que contenga 400 Kg de agua fría, mantenida en agitación. A la solución acuosa, a la temperatura de 90°, se agregan unos 320 litros de ácido sulfúrico al 25 %, se agita hasta que la solución deja de ser alcalina, y luego se deja en reposo hasta que la temperatura ha bajado a unos 30-35°; sifónanse entonces las aguas madres, de las cuales por enfriamiento (o concentración) se puede obtener sulfato sódico, y los cristales de  $\alpha$ -naftol se recogen en un filtro, se lavan con agua fría, se aspiran, se exprimen con prensa hidráulica, se funden hasta que no desprendan más vapor de agua, y al fin se destilan en el vacío (presión 50 mm, temperatura aprox. 165°).

$\beta$ -Naftol . Está formado por cristales blancos lustrosos que-

funden a 123°. Hierve a 285°, sublima con facilidad y destila bien con vapor recalentado. Disuélvese en 5000 partes de agua fría o en 75 partes de agua hirviente. Es fácilmente soluble en alcohol, éter, benzol, etc. Con cloruro férrico da una coloración verdosa y luego abandona copos blancos de  $\beta$ - $\beta$ -dinaftol. Oxidándolo en solución alcalina con permanganato potásico da ácido ortocarboncinámico, y fundiéndolo con sosa cáustica en presencia de óxido de cobre, da ácido ftálico y ácido benzoico.

Usase en la preparación de numerosísimas materias colorantes, especialmente azoicas, porque da las más variadas copulaciones (naranja II, rojo de paranitranilina, diversos punzós y escarlatas para lana y para seda, azul dianisidina, verdes, negros, etc.). Se usa también como desinfectante en las enfermedades de la piel. Sus éteres metílico y etílico se usan como esencia de frutas (tomo I, pág. 575).

*Italia* en 1913, en la tintura y estampado del algodón consumió unos 1500 quintales de  $\beta$ -naftol, que costaron aprox. a 1,50 liras el Kg.

*Francia* en 1913 produjo 2000 quintales e importó 2000 quintales.

*Alemania* consume enormes cantidades en las fábricas de materias colorantes; en 1910 exportó 22397 quintales.

**PREPARACIÓN.** El  $\beta$ -naftol se obtiene en la industria sólo del  $\beta$ -naftalinsulfonato sódico, de modo perfectamente análogo al descrito para el  $\alpha$ -naftol, mas para evitar en lo posible la formación simultánea de  $\alpha$ -naftol del ácido disulfónico, la sulfonación de la naftalina se lleva a cabo como sigue: En la caldera usual de fundición, provista de agitador, se calientan 125 Kg de naftalina a 155° y entonces se agregan de una sola vez 185 Kg de ácido sulfúrico al 93 % comenzando a agitar sólo cuando se inicia la adición del ácido, y calentando para mantener la temperatura a 150°; al fin se eleva a 160°, y luego se descarga de golpe en una cuba revestida de plomo, en la cual se halla una solución a 70° formada por 125 Kg de sulfato sódico anhidro en 900 Kg de agua, se agita con chorros de vapor y después se deja en reposo hasta que la temperatura ha bajado a 35°. Los

cristales de naftalínsulfonato sódico se recogen y se tratan sucesivamente como se ha dicho antes para el  $\alpha$ -naftol, hasta la fusión con sosa cáustica a  $230^\circ$ , y después se pasa a la destilación del  $\beta$ -naftol en el vacío.

**Betol o naftosalol**  $C_{10}H_7O \cdot CO \cdot C_6H_4OH$  (éter salicílico del  $\beta$ -naftol). Funde a  $95^\circ$  y se usa en medicina como el salol.

**Nerolina**  $C_{10}H_7O \cdot C_2H_5$ . Es el éter metílico o etílico del  $\beta$ -naftol y tiene el mismo perfume que la esencia de azahar (neroli).

**Dioxinaftalinas**  $C_{10}H_6(OH)_2$ . Conócense diversos isómeros. El 1:5 funde a  $259^\circ$ , es insoluble en benzol, soluble en éter y en acetona; obtiéndose por fusión alcalina del naftalindisulfonato sódico y sirve para preparar colores azules de la bencidina, para el *negro diamante PV*, etc. Los demás isómeros 1:8, 2:3 y 2:7 se emplean también en la fabricación de colorantes azoicos, etc.

**Aminonaftoles**. Usanse también en la fabricación de las materias colorantes.

**1-amino-2-naftol**  $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot OH$ . Da un éter etílico ( $-O \cdot C_2H_5$ ) que funde a  $51^\circ$  y se obtiene nitrando en solución acética el éter  $\beta$ -naftoetílico y reduciendo después.

El éter sirve para la preparación del *azul diamina 6G*, del *verde diamante* y de varios negros naftil azulencos.

**1-amino-5-naftol**. Obitiéndose fundiendo con sosa el correspondiente ácido  $\alpha$ -naftilaminsulfónico. Usase para la preparación del *azul lanacilo BB*.

De los *ácidos oxinaftalincarbónicos* sólo citaremos: el **ácido-1-naftol-2-carbónico**,  $C_{10}H_6 \cdot OH \cdot COOH$  que se obtiene de modo análogo al ácido salicílico (pág. 264) calentando en autoclave a  $130^\circ$  el  $\alpha$ -naftolato sódico seco con  $CO_2$ . Usase como antiséptico y en la preparación del *azul al cromo* en pasta.

El **ácido 2-naftol-1-carbónico** se obtiene de modo análogo al precedente. Funde entre  $128$  y  $156^\circ$  desprendiendo  $CO_2$ . Usase ventajosamente en lugar del  $\beta$ -naftol en la preparación de lacas coloradas directamente sobre fibra.

#### DERIVADOS SULFÓNICOS DE LA NAFTALINA, DE LOS NAFTOLES Y DE LAS NAFTILAMINAS

Forman un grupo importantísimo, que comprende los principales *productos intermedios* usados en la fabricación de las materias colorantes. Francia en 1913 consumió 2500 quintales.

De los numerosos compuestos y numerosísimos isómeros señalaremos sucintamente los más importantes.

El proceso de sulfonación de la naftalina es análogo al ya descrito

para el bencol (pág. 52), y como la naftalina se sulfona más fácilmente y da un número de isómeros muy superior, las condiciones de sulfonación son más complejas y a menudo se obtienen mezclas de diversos isómeros difícilmente separables. Los derivados  $\alpha$  se forman de preferencia a temperatura relativamente baja, los derivados  $\beta$  a temperatura más elevada (de 100 a 200°). Las proporciones entre los diversos isómeros varían con la temperatura, con la duración de la sulfonación y con la concentración del ácido sulfúrico o del oleum. Con amalgama de sodio se eliminan de la molécula de preferencia los grupos sulfónicos en posición  $\alpha$ , más bien que los  $\beta$ .

Algunos casos prácticos de sulfonación se han citado ya más arriba en la preparación del  $\alpha$  y del  $\beta$ -naftol.

**Acido naftalinsulfónico**  $C_{10}H_7SO_3H$ . Funde a 87°, es poco higroscópico y muy soluble en agua y en alcohol, difícilmente en éter. Calentándolo con ácido sulfúrico concentrado se transforma en el isómero  $\beta$ . La sal de calcio disuelve grandísimas cantidades de yeso.

El ácido sulfónico disuelve sensibles cantidades de fenol y sirve para preparar el  $\alpha$ -naftol (v. más arriba).

El **ácido- $\beta$ -naftalinsulfónico** sirve para preparar el  $\beta$ -naftol, y precipita ya en frío los albuminoides.

#### Acido Neville-Winther (1-4 naftolsulfónico)



o ácido *NW*. Prepárase de diversos modos, pero el mejor es éste: 100 g de naftionato sódico (100 %) se disuelven en 200 cm<sup>3</sup> de agua y se calienta a la ebullición durante todo un día con 600 g de solución de bisulfito sódico al 25 % de  $SO_2$  con refrigerante de reflujo. Agrégase luego sosa cáustica concentrada (30 %) hasta reacción roja sobre el papel de mimosa, y se hace hervir todavía hasta que cese el desprendimiento de amoníaco. Acidifícase todavía con ácido clorhídrico hasta reacción persistente al rojo congo y por enfriamiento se separa el ácido Neville-Winther. El ácido y la sal sódica son fácilmente solubles en agua. Purifícase del ácido naftiónico disolviendo en agua y filtrando el producto bruto obtenido. Rendimiento aprox. 80 %.

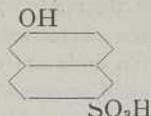
Forma cristales tabulares transparentes, muy solubles en agua, que funden a 170° desprendiendo gas.

Usase mucho en la fabricación de colorantes azoicos, p. ej. *azococcina 2 R*, *rojo sólido VR*, *rojo para paños G y B*, *negro diamante F*, *burdeos de alizarina W*, *rojo antraceno*, *azul diamante 2 R*, *azul diamina B X*, *benzoazurina G* etc. etc.

**Acidos  $\beta$ -naftolsulfónicos y disulfónicos.** Tratando el  $\beta$ -naftol con ácido sulfúrico se obtienen muchísimos productos por simples variaciones de concentración y de temperatura. Es bastante difícil obtener un solo

producto de sulfonación y por esto se preparan en general mezclas de dos ácidos, para proceder luego a su separación.

**Acido de Schaeffer** (ácido 2-naftol-6-sulfónico)



Puede prepararse así: Caliéntanse a 100°, 100 partes de  $\beta$ -naftol con 74 partes de  $H_2SO_4$  de 66° Bé hasta que una porción se disuelve completamente en agua, se vierte la masa en agua fría, se agregan 39 partes de sosa Solvay, se filtra, si es preciso, del  $\beta$  naftol inatacado y se satura de sal. Precipita la sal sódica del ácido de Schaeffer, y se separa por filtración. El ácido funde a 125°, es bastante soluble en alcohol y en el agua, pero no es deliquescente. La sal sódica es mucho menos soluble y cristaliza con  $2H_2O$ . La solución acuosa con cloruro férrico se tiñe de color verdoso y en caliente separa grumos pardos. Fundido con álcali da la *dioxinaftalina* que funde a 213°.

Usase en la preparación de numerosos colorantes azoicos: *naranja brillante O*, *rojo sólido BT*, *burdeos G*, *azul diaminógeno BB*, *negro de alizarina al ácido SN*. La sal de hierro del derivado nitroso forma el *verde naftol S*.

**Acido Cleve** (ácido 1-naftol-5-sulfónico). Forma cristales deliquescentes que funden entre 110 y 120°. Obtienese hirviendo con agua el diazoderivado del ácido 1-naftilamin-5-sulfónico. Sirve para preparar el *escarlata cochinilla 4R*, el *negro diamante F*, la *benzoxazurina 3G*, etc.

**Acido R (2-3-6) y ácido G (2-6-8) naftoldisulfónicos.** Se preparan dejando caer lentamente 144 g de  $\beta$ -naftol finamente pulverizado enfriando y agitando siempre ( $t < 20^\circ$ ) sobre 430 g de ácido sulfúrico monohidratado. La sulfonación dura hasta dos días, y queda terminada cuando una prueba se disuelve en el agua sin dejar residuo. Viértese luego la masa en un litro de agua, agréganse 420 g de carbonato de calcio, después 150 g de carbonato potásico (o  $K_2SO_4$  comercial), se filtra y la solución clara de las sales de potasio se concentra a la llama hasta reducirla a 400  $cm^3$ . Agrégase ácido clorhídrico (unos 200 g HCl concentrado) se deja en reposo por un día y así se deposita en estado puro la sal ácida de potasio del ácido G. Filtrase a presión, lávase con KCl al 10 %. El filtrado contiene toda la sal R, que se precipita por adición de 150 g de Na Cl.

Estas condiciones de sulfonación facilitan la formación del ácido G, que es más importante (sirve para preparar el ácido  $\gamma$ ). El rendimiento es, partiendo de 144 g de  $\beta$ -naftol: unos 160 g de sal G y unos 145 g de sal R. Estas sales sirven para preparar muchas materias colorantes: *naranja III*, *rojo de alizarina al ácido B*; *azul congo 2 B*, *negro naftol*, *escarlata diamina B*, etc.

**Acido 1-naftol-3-6-8-trisulfónico.** Usase en gran cantidad para la preparación del *amarillo naftol S* (v. más adelante).

**Acido naftiónico** (*ácido 1-naftilamin 4-sulfónico*)



Fué preparado por Piria en 1851 calentando  $\alpha$ -nitronaftalina con una solución alcohólica de sulfito amónico. En caliente se carboniza sin fundir; es poco soluble en alcohol, y poquísimos en el agua (1 : 4000 en frío). Obtiene de modo análogo al ácido sulfanílico (pág. 53) calentando el sulfato ácido de naftilamina a 180°-200°; la adición de un poco de ácido oxálico mejora los rendimientos. Usase en la fabricación de muchas materias colorantes azoicas (*pardo de naftilamina, azorubi, escarlata croceina, rojo cochinilla, benzonaranja, benzopurpurina 4 B y 10 B, negro dianilo* etc. etc.). La sal sódica se usa en la preparación de soluciones coloides de oro.

El **ácido de Cleve** es el isómero 1 : 7 usado en la preparación del *negro de Biebrich*.

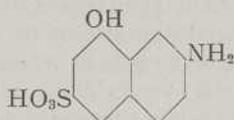
El **ácido de Dahl** es el isómero 2 : 5 mezclado con 2 : 8. Sirve para preparar un *punzó para seda G*.

El **ácido de Dahl II** es el ácido  $\alpha$ -naftilaminsulfónico 1 : 4 : 6, y mezclado con *ácido de Dahl III* (1 : 4 : 7) sirve para preparar varios tipos de *negroazulnaftol*.

El **ácido amino R** es el *ácido  $\beta$ -naftilamin 3-6-disulfónico* y el isómero *ácido amino G* (2 : 6 : 8) sirve para preparar la *croceina brillante*, el *azul de amina 6 G*, el *negro naftol B* etc.

El **iconógeno**, usado como revelador en fotografía, es la sal sódica del *ácido  $\alpha_1$ -amino- $\beta_1$ -naftol- $\beta_3$ -sulfónico*.

**Acido  $\gamma$**  (2-6-8-aminonaftolsulfónico)



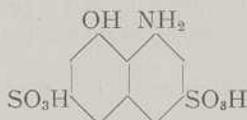
Se obtiene con mayor pureza partiendo de la sal G (v. pág. 368), calentándola en autoclave con  $\text{NH}_3$  al 20 % y bisulfito de amonio a 150°. Así se obtiene la *sal amina G* (2-6-8-naftilamindisulfónica). Esta se calienta 6 horas a 190° con dos veces su peso de sosa cáustica al 50 %. El producto de fusión vertido en agua se precipita con HCl y constituye el ácido  $\gamma$ .

Más económicamente, pero menos puro, se obtiene partiendo del sulfato de  $\beta$ -naftilamina (10 Kg), sulfonando con oleum al 30 % de  $\text{SO}_3$  (30 Kg) a 120°, hasta que una prueba se disuelve enteramente en agua. Viértese el producto en agua, satura con cal, transfórmase luego la sal de calcoi en sal sódica (con sosa) y se obtiene en gran preponderancia la sal amina G mezclada con la 2-5-7-naftilamindisulfónica, de la cual debe separarse.

Por subsiguiente fusión con sosa del modo ya descrito se obtiene el ácido  $\gamma$  mezclado con cantidades más o menos crecidas de ácido *J* (2-5-7 aminonaftolsulfónico).

El ácido  $\gamma$  es muy poco soluble en agua, mientras sus sales alcalinas lo son fácilmente y dan soluciones fluorescentes. Da dos series de colorantes azoicos, según que sea copulado con diazocompuestos en solución ácida o en solución alcalina, y también directamente sobre fibra de algodón. Sirve para preparar el *violeta diamina N*, los *negros diamina*, el *azul diamínogeno*; el *negro dianilo PR*, etc.; todos para teñir el algodón sin mordente.

#### Acido H (ácido 1-amino-8-naftol-3, 6-disulfónico)



Es el más importante de todos los derivados sulfónicos de la serie de la naftalina, y se emplea en la preparación de numerosas y variadísimas substancias colorantes azoicas, ya para teñir directamente el algodón sin previo mordentado, ya para teñir lana o seda.

La preparación del ácido H en el laboratorio es la siguiente: Prepárase primero el *ácido naftalinmonosulfónico*, calentando en un recipiente de hierro provisto de tapa y de agitador 256 g (2 mol.) de naftalina a 140° y luego se agrega (en unos 35 minutos) 280 g de ácido sulfúrico monohidratado de modo que la temperatura suba, agitando, a 165°; después de aprox. 1 hora se enfría a 80°, se agregan 120 g de ácido sulfúrico monohidratado, se enfría a 55° y luego lentamente se agregan todavía 900 g de oleum al 60% de SO<sub>3</sub> libre en dos o tres veces de modo que se llegue (si es preciso calentando con vapor indirecto recalentado) a 165°, temperatura que se mantiene durante 6 horas para completar la trisulfonación; el exceso de ácido sulfúrico debe hallarse en estado de monohidrato. Enfríase luego la masa a 20° y se deja caer en delgado chorro 206 g de ácido nítrico al 60% (2 mol.) enfriando y agitando continuamente para no pasar de 25°, temperatura a la cual se mantiene luego toda la masa por unas 10 horas. Así se ha formado el *ácido 8-nitro-1,3,6-trisulfónico* junto con varias cantidades de otros isómeros. La masa se deja caer lentamente en un recipiente que contenga unos 700 g de óxido de calcio apagados en unos 4 litros de agua, agitando hasta obtener una debilísima reacción ácida de ácidos minerales (sulfúrico, reconocible con papel rojo congo); después de prolongada agitación se separa por filtración el yeso formado, lavando después varias veces con agua para expulsar la sal de calcio del ácido nitronaftalintrisulfónico soluble.

Toda la solución se concentra al vacío hasta 15 a 16° Bé, luego se somete a reducción del modo usual (como para la naftilamina (v. pág. 362) con torneaduras de fundición desengrasadas (unos 300 g) y 500 g de agua y 60 g de ácido clorhídrico, manteniendo siempre la masa a la temperatura de ebullición, agitando fuertemente y haciendo llegar gradualmente la solu-

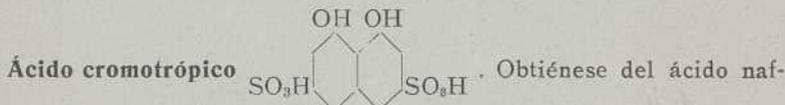
ción de sal de calcio al reductor hasta que una gota, puesta sobre papel de filtro deje de dar aureola de color (de azoxiderivados). En hora y media la reducción está terminada y la masa se ha concentrado algo ( $\frac{1}{4}$  del agua se ha evaporado). Se alcaliniza ligeramente y cautamente la masa con unos 10 g de carbonato sódico. Cuando la temperatura ha bajado a 80° se filtra y se lava; la solución casi incolora y ligeramente amarillenta (no rojiza y no parda) se concentra hasta casi mitad de volumen y se disuelven en ella 200 g de cloruro de sodio y luego se acidifica marcadamente al rojo congo con aprox. 80 g de ácido sulfúrico concentrado, agitando continuamente. Toda la masa se vuelve pastosa por la precipitación de la sal bisódica ácida del ácido aminonaftalintrisulfónico (1 : 8 : 3 : 6) cristalizado.

Después de fuerte agitación se deja en reposo por 10 horas, se filtra y se lava sistemáticamente con agua de loción de operaciones precedentes y por último con un poco de agua. La masa cristalina se exprime bien con prensas y así queda una torta blanca de aprox. 700 gramos. Las aguas madres y de loción contienen aprox. 25 % de isómeros inservibles que rebajan en 25-30 % el rendimiento teórico.

La fusión con sosa cáustica para substituir el grupo sulfónico de la posición 8 por el grupo oxhidrílico se efectúa en autoclave provisto de agitador en el cual se introduce la mezcla preparada con los 700 g del ácido aminosulfónico húmedo (correspondiente a 70 g de nitrato sódico) y 330 g de sosa cáustica sólida disueltos en 300 g de agua. Se calienta por unas 8 horas a 178-180° (nunca más de 190°), esto es, a unas 7 atmósferas de presión, con vapor recalentado en la doble camisa o con baño de aceite, agitando siempre. La temperatura se deja luego bajar a unos 90° descargando la presión y entonces toda la masa densa con cristallitos de sulfito sódico, de color amarillento obscuro (no parda, y oliendo muy ligeramente a amoníaco) se vierte en un recipiente plumbado que contiene 3 litros de agua y el ácido sulfúrico necesario para neutralizar toda la sosa cáustica y hasta reacción marcadamente ácida al rojo congo para poner en libertad el ácido H, en cristallitos blancos, con desprendimiento de SO<sub>2</sub>. Después de algunas horas de reposo se filtra y se lava con agua salada al 10 % adicionada de 1 % de ácido clorhídrico. De las aguas usadas se puede extraer el sulfato sódico. Exprímese la masa de ácido H con prensas y luego se deseca a 100° (si se utiliza inmediatamente no es preciso desecarlo). El rendimiento es aprox. de 40 g de ácido H calculado al 100 % por cada 100 g de naftalina elaborada. Antes de la guerra de 1914-1918 se vendía a 5 ptas el Kg; durante la guerra hasta a 100 ptas.

El ácido H se usa especialmente para preparar los diversos *azul diamina*, el *negro naftilamina 10 B*, el *bronce diamina G*, el *verde diamina B*, *fucsinas sólidas al ácido*, *colores lanacilo*, etc.

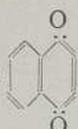
En 1913 consumiéronse en Francia 400 t de ácido H.



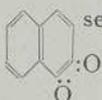
(v. más arriba) fundiendo con álcalis en autoclave, análogamente al ácido H, pero calentando a temperatura superior a 250°.

Usase para fabricar el *azul* y el *negro cromotropo*, el *violeta Victoria 4 BS*, el *azul dianilo*, etc. y su sal sódica ácida forma el *cromógeno I*.

### NAFTOQUINONAS

La  $\alpha$ -naftoquinona  se obtiene en cristales amarillos que funden

a 125°, oxidando la naftalina con ácido crómico y en solución de ácido acético hirviendo. De su constitución puede deducirse la de otros productos de sustitución de la naftalina, porque por oxidación final los grupos substituyentes en *para* dan siempre la  $\alpha$ -naftoquinona. Es volátil con vapor de agua.

La  $\beta$ -naftoquinona  $C_{10}H_6O_2$ ,  se forma oxidando el 1-2-amino-

naftol y está constituida por laminillas amarillo-rojizas que se ennegrecen a 115-120°.

Existe también la 2-6-naftoquinona



que forma cristales amarillo-rojizos inodoros, que a 135° se vuelven grises, y es un oxidante más enérgico que los precedentes.

La *oxinaftoquinona* es un derivado oxihidrónico ( $O : O : OH = 1 : 4 : 2$ ) y su isómero  $O : O : OH = 1 : 4 : 5$  forma la *juglona* que se encuentra en la corteza de las nueces y se oxida fácilmente tomando un color pardo-negruzco.

Conócense la *dioxinaftoquinona* (*negro de naftazarina*), la  $\beta$  y  $\alpha$ -*metilnaftalina*  $C_{10}H_7 \cdot CH_3$ , los *ácidos naftoicos*  $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  y *oxinaftoicos*  $C_{10}H_8(OH)(CO_2H)$ , el *ácido naftálico*

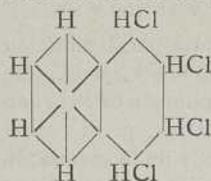
$C_{10}H_6 \cdot (CO_2H)_2$ , el *dinaftilo*  $C_{10}H_7 \cdot C_{10}H_7$ , el *acenafteno*  $C_{10}H_6$   en el

cual la unión con el grupo etilénico ocupa las situaciones  $\alpha_1$  y  $\alpha_4$  (se encuentra en el alquitrán, es incoloro, funde a 85°, hierve a 277° y con oxidantes da ácido naftálico).

### PRODUCTOS DE ADICIÓN DE LA NAFTALINA

Comparada con el benzol, la naftalina da más fácilmente productos de adición y son bien conocidos los que contienen 4 átomos de cloro o de hidrógeno. Además se ha demostrado que esta adición (como también la oxidación) ocurre solamente en un núcleo. El cloro, con la naftalina,

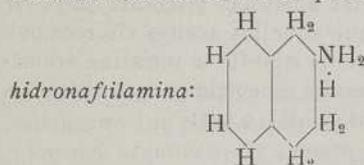
reacciona a la temperatura ordinaria y forma el *tetracloruro de naftalina*



constituido por cristales incoloros que funden a 181°

y que se oxidan fácilmente formando ácido ftálico, y con potasa alcohólica dan origen a la *dicloronaftalina*  $C_{10}H_6Cl_2$ .

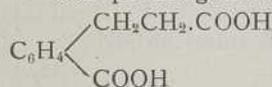
Reduciendo la  $\beta$ -naftilamina (con  $Na_2$  + alcohol amílico) se adicionan 4 átomos de H en el núcleo que contiene  $NH_2$  y se forma fácilmente la *tetra-*



que se comporta completamente como

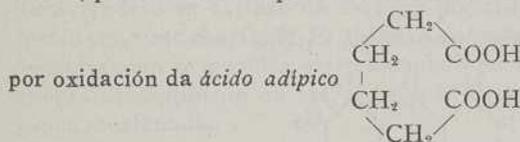
una amina de la serie grasa, no formando tampoco diazoderivados.

Con permanganato, se oxida formando ácido *o*-carboxihidrocinámico,



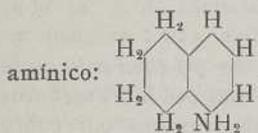
. La  $\alpha$ -naftilamina da también un tetrahidrode-

rivado, pero éste se comporta como una amina aromática, se deja diazoar y



lo cual demuestra que los

4 H se habían adicionado al núcleo bencénico que no contenía el grupo

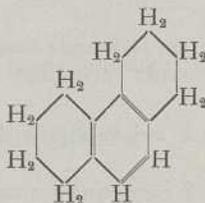


**Hidronaftalinas.** La naftalina adiciona hidrógeno mucho más fácilmente que el benceno, y la adición ocurre más fácilmente en el núcleo provisto de dobles enlaces. Se han preparado la *dihidronaftalina*  $C_{10}H_8H_2$  y la *tetrahidronaftalina*  $C_{10}H_8H_4$ . *Krämer* y *Spilker* (1896) y *J. Boes* (1902) las hallaron en el alquitrán y especialmente más abundante en el alquitrán obtenido de la hulla por extracción directa con disolventes (p. ej. con  $SO_2$  líquido) o del alquitrán al vacío (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 627). *Bamberger* y *Kitschelt* (1890) han hidrogenado la naftalina con sodio y alcohol amílico, *Sabatier* y *Senderens* (1904-1910) con hidrógeno en presencia de níquel subdividido. *G. Schröter* (1915) obtuvo la *tetrahidronaftalina* de naftalina fundida purísima calentada en presencia de níquel subdividido y con hidrógeno a presión (v. D. R. P. 324861 y 324862 de 1915 y también 301275 de 1917 de vapores de naftalina e hidrógeno sin presión en presencia de catalizadores varios); la perfecta *purificación de la naftalina* se consigue

tratando la naftalina íntimamente con un metal fácilmente fusible y subdividido o con kieselgur o con carbón animal, etc.

La tetrahidronaftalina obtenida de aquel producto bruto por destilación en el vacío forma un aceite estable al aire, de densidad 0,974 aprox., que hierve a 206° y funde a -20°; comercialmente lleva el nombre de *tetralina* (aromática) y desde 1917 fué usada en algunas industrias, p. ej. como óptimo disolvente del caucho y también del celuloide y de la celona, lo que permite obtener *films* más mórvidos y para preparar substitutivos de la *bakelita*, *gallalita*, lacas líquidas y coloradas (R. Ditmar 1920).

En 1917 *Schroeter* y casi simultáneamente, pero independientemente, *H. Kantorowicz* descubrieron que calentando la tetralina con un poco de cloruro de aluminio se forman sustancias aceitosas viscosas. *Schroeter* y *E. van Hulle* en 1918-1920 demostraron que aquellos aceites viscosos que se forman por aprox. 35 % cuando se calienta a 30-40° la tetralina aromática con 1-2 % de cloruro de aluminio están especialmente constituídos por *octohidrofenantreno* (llamado *octantreno*)  $C_{14}H_{18}$  o sea:



y por *octohidroantraceno* (llamado *octraceno*)  $C_{14}H_{18}$ , o sea

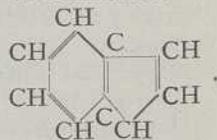


y al mismo tiempo se forma un poco de benzol, de  $\beta$ - $\beta$ -ditetralilo y de derivados fenilados; la verdadera constitución de esos dos hidrocarburos fué demostrada por el hecho de que pasando sus vapores por cobre caliente pierden hidrógeno y dan fenantreno y antraceno.

Parece que estos productos aceitosos y viscosos (como los obtenidos de modo análogo por *Mc. Afee* de los hidrocarburos del petróleo) deben tener diversas aplicaciones prácticas como aceites lubricantes, como aceites para motores de explosión, etc., y así se abriría un nuevo campo de utilización de la naftalina, que es un producto del que siempre existe sobreproducción y cuyo precio se mantiene bajo.

**Indeno**  $C_9H_8$ . Se puede considerar formado por la condensación de

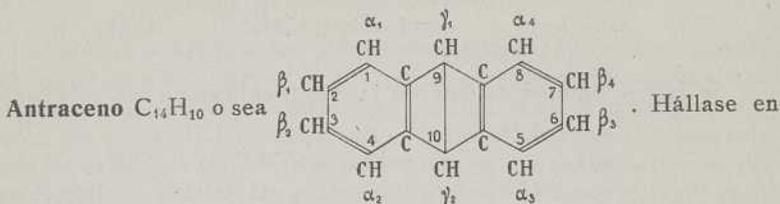
un grupo bencénico con un grupo pentametilénico:



Es un aceite amarillo que hierve a 180°, se encuentra en el alquitrán de

hulla y en elseudocumeno bruto; huele a naftalina, por oxidación da ácido ftálico y por reducción forma el *indreno* (hidrindeno)  $C_9H_{10}$ .

6. Grupo del antraceno



el alquitrán de hulla en la proporción de 0,25-0,45 %. El aceite bruto de antraceno que pasa a temperatura elevada (a más de 270°) en la destilación del alquitrán, se somete a nueva rectificación y entonces se obtiene un antraceno al 50 %, y para purificarlo se destila en retortas de hierro, agregando carbonato potásico para retener el abundante *carbazol*

$C_6H_4$   $\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} NH$  en forma de compuesto potásico  $C_6H_4$   $\left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} NK$  no volátil; entonces se destila solamente antraceno y fenantreno y este último se separa disolviéndolo en sulfuro de carbono mezclado si conviene con ácido sulfúrico concentrado (D. R. P. 164508 y patente francesa 349337); el residuo de antraceno se purifica cristalizándolo en bencina impura (véase tratamiento del alquitrán en las páginas 33 y siguientes) y sublimándolo con vapor recalentado.

También se ha propuesto purificar el antraceno bruto (p. ej. al 46 % y con 13 % de carbazol) con nafta caliente y ácido sulfúrico que salifica y disuelve todas las sustancias básicas dejando inalterado el antraceno, que se separa por decantación; evaporando la nafta queda el antraceno al 84 % aproximadamente, y éste con benceno cristaliza al 95 % de pureza. O bien en vez de ácido sulfúrico se usa una solución acuosa de potasa cáustica y se destila a 145° hasta que deja de pasar agua; la solución de nafta restante se decanta de la sal de carbazol y la nafta al enfriarse abandona antraceno puro (*Kinzelberger* pat. ingl. 144 648 de 1920).

Está formado por escamas brillantes, incoloras, con fluorescencia azul; funde a 216,5 y hierve a 351°; es poco soluble en éter y alcohol y muy soluble en benceno caliente. Lentamente la luz solar lo transforma en el polímero *paraantraceno*  $(C_{14}H_{10})_2$ .

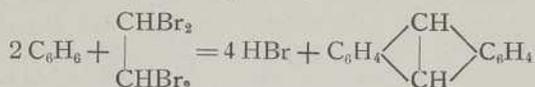
Tiene un poder calorífico de 9541 calorías. Empieza a sublimar a 100°. La tensión de sus vapores expresada en mm de mercurio es:

a	100°	150°	192°	245°	265°
mm	0,04	1,07	18,2	88,5	145,7

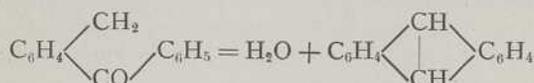
Con ácido pícrico da un producto de condensación molecular  $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_3)_3OH$  que funde a 138°; con reductores se transforma en

hidroantraceno  $\text{H}_4\text{C}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  que funde a  $107^\circ$  y es fácilmente soluble en alcohol.

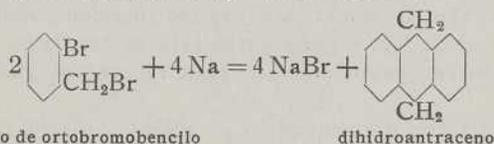
Su constitución se deduce de sus diversas síntesis: *Anschütz* lo obtuvo del tetrabrometano con benceno y  $\text{AlCl}_3$ :



Se forma también calentando la *o*-tolilfenilcetona con polvo de zinc:



lo cual demuestra el enlace orto entre los núcleos y la existencia del grupo HC-CH, confirmada por la siguiente síntesis:

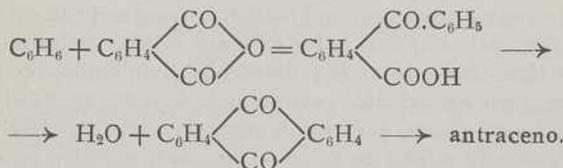


bromuro de ortobromobencilo

dihidroantraceno

que por oxidación pierde 2 H y da antraceno 

El anhídrido ftálico calentado con benceno y  $\text{AlCl}_3$  da ácido *o*-benzoilbenzoico, el cual por eliminación de agua con  $\text{PCl}_5$  da antraquinona, y después por reducción con polvo de zinc en caliente se forma antraceno:



En los núcleos del antraceno están probablemente excluidos los enlaces centrales, porque el antraceno adiciona fácilmente ozono (*Molinari*, 1907), lo cual es característico de los dobles enlaces olefinicos (tomo I, pág. 163).

Empléase para la fabricación de la antraquinona y de la alizarina.

El aceite de antraceno bruto (aceite verde) se vendía antes de la guerra europea a 12-14 ptas. el quintal, el bruto al 20 % a 2 ptas. el Kg el purificado a 8-10 ptas.

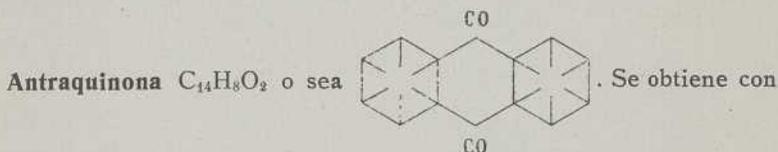
Alemania en 1913 importó 53122 quintales de aceite de antraceno y aceites pesados de alquitrán y exportó 1315248 quintales; además importó 12861 quintales y exportó 2774 quintales de antraceno sólido concentrado, de título superior al 40 %. Alemania en 1913 consumía para las materias colorantes unos 60000 quintales de antraceno puro, del cual unos 50000 quintales se producían en Alemania y el resto se importaba de Inglaterra, mientras que en 1898 se importaban de Inglaterra 80000 quintales.

Inglaterra en 1911 exportó 3300 quintales de antraceno sólido. El precio del antraceno sólido había bajado en 1895 a 2,50 ptas. el Kg, pero después se duplicó y hasta triplicó.

Octohidroantraceno  $C_{14}H_{18}$ . Véase lo expuesto en la pág. 374.

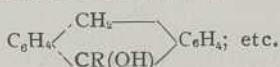
PRODUCTOS DE SUSTITUCIÓN DEL ANTRACENO

Los isómeros posibles son numerosísimos, pero hasta ahora han sido pocos los preparados. Pueden existir tres isómeros monosustituídos, como se ve por las letras griegas que indican los lugares en la fórmula de constitución del antraceno. La constitución de los isómeros se descubre estudiando los productos de oxidación y teniendo en cuenta los diversos procesos de síntesis. Cuando los grupos sustituyentes ocupan el lugar  $\gamma_1$  ó  $\gamma_2$  la oxidación conduce a la antraquinona (1).



gran facilidad oxidando el antraceno con bicromato y ácido sulfúrico diluido en caliente, o mejor con ácido nítrico, el cual no da nitroderivados.

(1) De los muchos derivados del antraceno mencionaremos los ácidos antracencarbónicos  $C_{14}H_8 \cdot CO_2H$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ); los clorobromoantracenos que contienen el halógeno en posición  $\gamma$ , porque por oxidación forman la antraquinona; los nitro- y dinitroantracenos ( $\gamma$ ); la  $\beta$ -antramina  $C_{14}H_9 \cdot NH_2$  obtenida del  $\beta$ -antrol con  $NH_3$ ; el antrol ( $\alpha$  y  $\beta$ )  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ | \\ \diagdown CH \end{matrix} C_6H_3OH$ ; la antrona  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$ ; el antranol ( $\gamma$ )  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH- \\ | \\ \diagdown C(OH) \end{matrix} C_6H_4$ ; el hidroantranol ( $\gamma$ )  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2- \\ | \\ \diagdown CHOH \end{matrix} C_6H_4$ ; las antrahidroquinonas  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COH \\ | \\ \diagdown COH \end{matrix} C_6H_4$  (3 isómeros: *crisazol*, *rufol*, *flavol*); ácidos antracensulfónicos y disulfónicos; ácidos antraquinonsulfónicos; oxiantraquinonas  $C_{14}H_7O_2(OH)$ ; *quinizarina* (dioxiantraquinona  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ); *purpuroxantina* (dioxiantraquinona  $\beta_2$ ,  $\alpha_1$ );  $C_6H_4(CO_2)(CHOH)_2$   $\alpha$   $\beta$   $\alpha_1$  es la *purpurina* (y se conocen los isómeros *flavopurpurina*, *antrapurpurina*, *antragalol*, etc.);  $C_6H_4(OH)(CO_2)C_6H_3OH$  (ácido *antraflavínico* e *isoantraflavínico*, a los cuales corresponden la *antrarufina*, la *crisacina*, etc.); *tetraoxiantraquinonas* (*rufiopina*, *antracrisona*, *quinalizarina*); *exaoxiantraquinonas* (ácido *rufigálico*, etc.); *metil-* y *dimetil*antracenos  $C_{14}H_9CH_3$  y  $C_{14}H_8(CH_3)_2$ ;  $C_{14}H_9 \cdot C_6H_5$  *fenilantraceno*;  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown C H R \end{matrix} C_6H_4$  *alkilantrahidruros*;  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5) \\ | \\ \diagdown C(OH)- \end{matrix} C_6H_4$  *fenilantranol* (*ftalidinas*); *feniloxiantranol*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5)OH \\ | \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$  (*ftalideínas*); ácidos antracencarbónicos  $C_{14}H_8 \cdot CO_2H$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ); *alkilhidroantranoles*

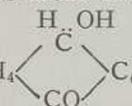


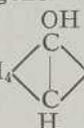
Puede obtenerse del anhídrido ftálico con benzol y  $AlCl_3$ . Se prepara también sometiendo a la electrólisis el antraceno en un baño de ácido sulfúrico al 20 % y en presencia de sales de cerio, de cromo o de manganeso (D. R. P. 152063 y *Perkin* 1904). Se purifica cristalizándola en nitrobenzina o anilina, que la disuelven en caliente y no en frío. *Kinzelberger* (pat. inglesa 143885 de 1920) la purifica calentándola y agitándola con clorobenzol o nafta solvente, en presencia de una solución acuosa de un álcali (o bien también ácido sulfúrico concentrado); al fin se decanta la solución de la antraquinona, de la cual se recupera el disolvente por destilación y se abandona el líquido acuoso alcalino.

La antraquinona da dos isómeros monosustituídos.

Forma agujas amarillentas; funde a  $274^\circ$  y hierve a más de  $360^\circ$ . Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, pero al diluir con agua se precipita inalterada; es muy estable y no se oxida fácilmente. Su carácter es más de dicetona que de quinona; no se reduce fácilmente, no es fácilmente volátil, no tiene olor irritante. Que los dos grupos bencénicos laterales poseen enlaces céntricos y no dobles enlaces olefínicos, resulta también de que la antraquinona, a diferencia del antraceno, no fija ozono.

Fundida con KOH da ácido benzoico; calentada con polvo de zinc

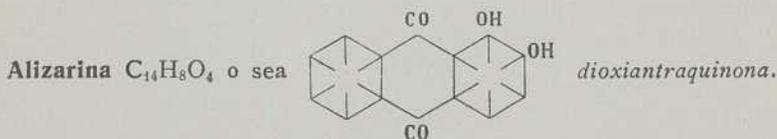
y NaOH da  $C_6H_4$   *oxiantranol*, que en solución alcalina está teñido en rojo sangre y al aire se oxida para regenerar la antraquinona.

Esta, reducida con Sn y HCl, da *antranol*  $C_6H_4$   que es un débil fenol.

Por reducción más enérgica, destilando la antraquinona sobre polvo de zinc, se obtiene el antraceno. Por medio de la reacción *Schmidt* se pueden introducir en los derivados de la *antraquinona*, grupos sulfónicos o nítricos, a voluntad, en el núcleo no sustituido o en el ya sustituido, según que la reacción se verifique en presencia o ausencia de ácido bórico; y se obtienen también a voluntad, por el mismo procedimiento,  $\alpha$ - o  $\beta$ -nitroderivados (D. R. P. 163042 de 1905); semejante reacción es facilitada por la presencia de sales de mercurio, que conducen preferentemente a ácidos sulfónicos  $\alpha$ .

La antraquinona comercial costaba a 8 pesetas el Kg; la químicamente pura, sublimada, a 35 pesetas.

El más importante de los derivados de la antraquinona es el dioxiderivado 1.2 ó sea la alizarina.



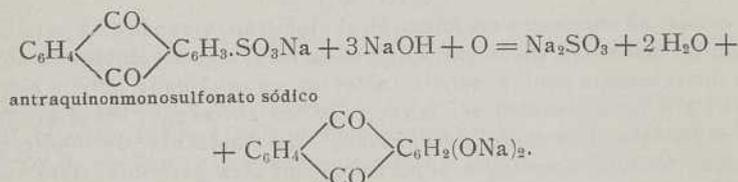
Habiase extraído exclusivamente de las raíces de la *rubia* (*Rubia tinctorum*)

de la cual se obtenía el *ácido ruberitrínico* (glucósido  $C_{26}H_{28}O_{14}$ ) que hervido con  $H_2SO_4$  diluido separaba la glucosa de la alizarina. Es una hermosísima materia colorante roja, conocida desde la antigüedad. Desde 1870 (1), es decir, después de su síntesis por Gräbe y Liebermann (1869), se ha preparado sólo artificialmente, oxidando primero el antraceno con  $H_2SO_4$  y bicromato sódico para transformarlo en antraquinona bruta.

Esta se calienta a  $100^\circ$  con ácido sulfúrico concentrado, que no altera la antraquinona, mientras vuelve solubles en agua todas las impurezas, convirtiéndolas en ácidos sulfónicos; se recoge la antraquinona lavada sobre filtro, se calienta a  $160^\circ$  con ácido sulfúrico fumante (con 50 % de  $SO_3$  libre) para llegar en gran parte al ácido monosulfónico, el cual se disuelve en agua caliente, se filtra para separarlo de la antraquinona, se neutraliza la solución con sosa cáustica y así se separa la correspondiente sal sódica poco soluble en agua fría.

Cien partes de esta sal se mezclan con 25 partes de sosa cáustica y 12-14 partes de clorato potásico, que facilita la reacción; se disuelve en la menor cantidad posible de agua y se calienta a  $180^\circ$  por 2 días en autoclave provisto de agitador.

El grupo sulfónico es reemplazado así por el grupo oxhidrilo (como ONa), y al mismo tiempo se forma otro grupo OH por la acción del clorato:



La masa fundida se vierte en agua, se sobresatura de ácido sulfúrico, y así se pone en libertad la materia colorante (alizarina).

Según la patente francesa 333 144, se hace reaccionar el ácido sulfúrico fumante sobre la antraquinona, en presencia de mercurio, y entonces no se verifica la parcial formación del compuesto m-sulfónico, sino exclusivamente la del o-sulfónico respecto al grupo cetónico.

También se prepara la alizarina según la D. R. P. 186526, sin sulfonación, tratando, p. ej., 300 Kg de una mezcla de NaOH y KOH con 30 Kg de clorato sódico (o  $Na_2O_2$ , o  $BaO_2$ , o  $PbO_2$ , etc.) disueltos en 100 litros de agua, agregando luego 100 Kg de antraquinona, y calentando a  $200^\circ$  en baño de aceite, hasta desaparición del oxidante; después se vierte en agua, se hace burbujear aire, se precipita la alizarina con lechada de cal, y una vez filtrada se pone en libertad con HCl, y se purga de los residuos de antraquinona mediante sosa cáustica. La alizarina así obtenida es más pura que la obtenida por otros procedimientos.

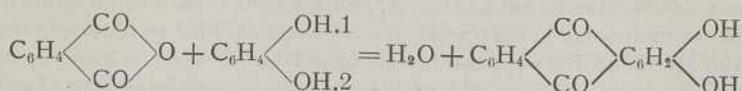
Se ha preparado alizarina haciendo pasar la corriente eléctrica por una mezcla de antraquinona y potasa fundida.

(1) Francia en 1868 producía por 43 millones de francos de rubia y exportaba por 31 millones de francos; la exportación en 1871 descendió a 20 millones; en 1876 a 4 millones y medio, y luego cesó, junto con la producción.

Sublímase la alizarina dando agujas anaranjadas, funde a 289°, es insoluble o casi insoluble en agua, es poco soluble en alcohol, es soluble en los álcalis (por los grupos fenólicos), y forma un diacetato correspondiente a los dos grupos oxhidrílicos.—Destilada con polvo de zinc, da antraceno.

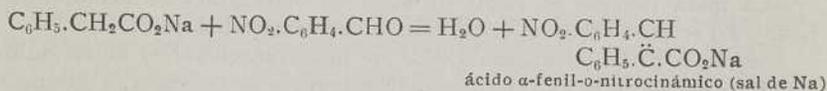
Con los óxidos metálicos forma lacas insolubles diversamente coloradas, y en esto se funda su empleo en tintorería. Con óxido de hierro da un color negro azulado, con cal da una laca azul; las lacas de estaño y alúmina son rojas (rojo-turco).

La constitución de la alizarina se deduce también de su síntesis con anhídrido ftálico y pirocatequina a 150°, en presencia de ácido sulfúrico:



De los derivados de la antraquinona y de la oxiantraquinona, especialmente de los aminoderivados, sólo constituyen *materias colorantes* aquellos que contienen los dos grupos oxhidrílicos en posición orto.

**Fenantreno**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  o sea  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \end{array}$ . Es un isómero del antraceno, con el cual se encuentra mezclado en el alquitrán. Cuando está puro forma escamitas brillantes, incoloras, solubles en éter, menos solubles en alcohol (con fluorescencia azul) y poco solubles en agua. Funde a 99° y hierve a 340°. Para la separación del fenantreno del antraceno, véase *antraceno*. Obtiénese sintéticamente condensando una molécula de o-nitrobenzaldehído (o de los homólogos superiores) con otra de fenilacetato sódico, en presencia de anhídrido acético:



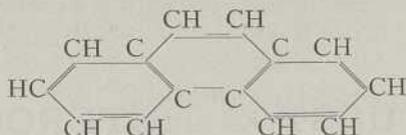
El grupo  $\text{NO}_2$  se elimina reduciendo y diazoando; tratando después con polvo de cobre, se obtiene el ácido  $\beta$ -fenantrencarbónico  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  y eliminando  $\text{CO}_2$  del modo ordinario, se llega al fenantreno.

Oxidándolo p. ej. con ácido crómico, da primero *fenantrenquinona*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \end{array}$  (cristales amarillos que funden a 200°) y después como producto

final el *ácido difénico*  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , o sea  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} = \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

La constitución del fenantreno resulta de sus síntesis y de sus productos de oxidación; el doble enlace olefínico entre los dos átomos de carbono metínicos no es revelado por la reacción ordinaria de *Baeyer* con permanganato (tomo I, pág. 163), y en cambio se evidencia por la reacción del

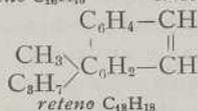
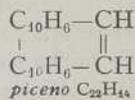
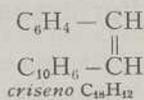
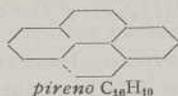
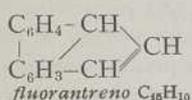
ozono (Molinari, 1097, tomo I, pág. 163). Por lo tanto, podemos representar la fórmula de constitución del fenantreno del modo siguiente:



es decir, se puede considerar como condensación de tres núcleos benzenicos.

**Octohidrofenantreno**  $C_{14}H_{18}$ . Véase pág. 374.

**Otros núcleos condensados de menor importancia** que se encuentran en las porciones más elevadas de los petróleos y de los alquitranes, que destilan a más de 360°, son los siguientes:



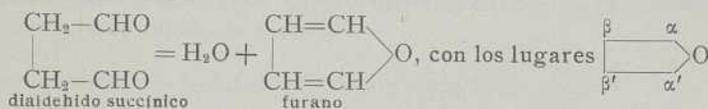
El *reteno* funde a 98° y hierve a 394°; el *criseno* funde a 250° y hierve a 448°; el *piceno* funde a 364°; el *fluorantreno* funde a 110° y hierve a 250° (a 60 mm de presión); el *pireno* funde a 148° y hierve a 260° (a 60 mm).

## BB. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS

Son sustancias en cuya constitución entra por lo menos un núcleo con anillo formado por átomos no todos iguales, es decir, no todos de carbono como en los *compuestos homocíclicos* que hasta aquí hemos estudiado: el lugar de uno o más de esos átomos de carbono está ocupado por uno o más átomos de nitrógeno, de oxígeno, de azufre, etc.—Uno de los anillos más sencillos es el del furfurano.

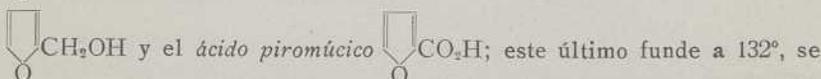
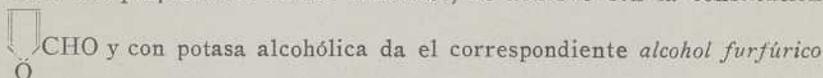
### 1. Furfurano $C_4H_4O$ (o *furano*)

El **furfurano** es un líquido incoloro, insoluble en agua, de olor semejante al del cloroformo, que hierve a  $32^\circ$  y se encuentra en los primeros productos de destilación del alquitrán de pino. Con sodio metálico no desprende hidrógeno, y por lo tanto el oxígeno que contiene no se halla en estado de oxhidrilo y tampoco en el de carbonilo, puesto que no reacciona con la fenilhidracina o con la hidroxilamina; puede dar aldehído cerulínico, y el dialdehído succínico en condiciones convenientes pierde una molécula de agua para dar origen al furano. Todas estas reacciones confirman su constitución



Una viruta de abeto bañada en HCl da con el furano una coloración verde; el furano con HCl reacciona violentamente, formando una masa blanca.

**Furfurol**  $C_5H_4O_2$  (o  *$\alpha$ -furo*l o *furfuraldehído*). Se forma fácil y abundantemente por la acción del ácido sulfúrico sobre las pentosas, pentosanas y sustancias leñosas (tomo I, pág. 700). Se encuentra en el fuselöl y en el aceite de clavo; es un aceite de olor aromático, incoloro, que pardea al aire, hierve a  $162^\circ$ , es soluble en alcohol, menos soluble en agua. Tiene todas las propiedades de los aldehídos, de acuerdo con la constitución



sublima con facilidad, es soluble en agua caliente, decolora el permanganato potásico y adiciona 4 átomos de bromo, lo cual confirma la presencia

de dos verdaderos enlaces olefínicos. Si se calienta a 275° en tubo cerrado da furfurano y CO<sub>2</sub>.

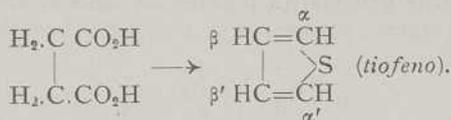
Con anilina y HCl, o con papel al acetato de anilina, da una coloración roja intensa característica (tomo I, pág. 702).

## 2. Tiofeno C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S

Encuétrase el tiofeno en el alquitrán y acompaña siempre al benceno, porque se aproxima a éste por sus propiedades y hasta por su punto de ebullición (84°). Para librar al benceno del tiofeno, véase página 38.

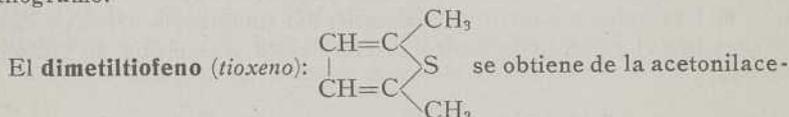
El tiofeno se produce en grande, pero con menguados rendimientos, haciendo burbujear acetileno o etileno en azufre hirviente, o bien haciendo pasar gas del alumbrado por piritita encandecida. W. Steinkopf (1911) obtiene mayor rendimiento dirigiendo una corriente de acetileno sobre piritita calentada a 300° y contenida en un tambor de hierro giratorio calentado en un horno, al cual llega continuamente nueva piritita mientras se descarga la agotada. El producto que se liquida aparte contiene 40 % de tiofeno y éste se puede extraer de él por destilación fraccionada.

Una de las variadas síntesis del tiofeno es la del ácido succínico destilado en presencia de sulfuro de fósforo, con desprendimiento de H y H<sub>2</sub>S; esta síntesis confirma también su constitución:



El tiofeno es un líquido incoloro, casi inodoro, refringente, que hierve a 84° y tiene un peso específico de 1,062 a 23°. La presencia de los dobles enlaces está confirmada también por la adición cuantitativa de ozono.

El tiofeno puro preparado sintéticamente costaba hasta a 450 pesetas el kilogramo.



homólogos superiores del tiofeno, los cuales por oxidación dan carboxilos en el lugar de las cadenas laterales quemadas.

Los compuestos tiofénicos se comportan de una manera muy semejante a los bencénicos, aun en los derivados halogenados, en los nitroderivados, en los ácidos sulfónicos, etc.

Con isatina y ácido sulfúrico concentrado da una coloración azul (*indofenina* C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>NOS).

## 3. Pirrol C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N

Hállase un poco de **pirrol** en el alquitrán y mayor cantidad en el *aceite animal de Dippel* (*aceite de huesos*), especialmente en la fracción que destila

hacia 130°, de la cual se eliminan las bases pirídicas saponificando con sosa y lavando después con ácido sulfúrico diluido.

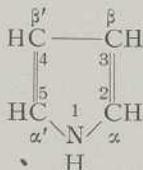
Se purifica formando el pirrolato potásico  $C_4H_4NK$  (mediante la acción del potasio), lavándolo con éter, en el cual se disuelve, y poniendo en libertad el pirrol por tratamiento con agua. Después de la destilación fraccionada se presenta como un aceite incoloro, ligero, que hierve a 131°, tiene un remoto olor a cloroformo, parda fácilmente a la luz, polimerizándose, y con isatina y ácido sulfúrico da también la reacción azul de la indofenina.

Una reacción característica de los pirroles es la coloración roja que dan a una viruta de abeto impregnada de HCl.

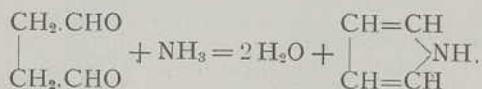
Contiene un grupo imídico cuyo hidrógeno es sustituible por los metales, por el acetilo y por los alquilos.

El pirrol forma el término fundamental de una numerosa serie de compuestos importantes, que se han podido preparar por las más variadas síntesis, merced a los estudios y descubrimientos de Ciamician, que junto con una escogida pléyade de colaboradores se ha dedicado durante 25 años a la creación de este nuevo grupo de compuestos, que constituye actualmente uno de los más interesantes capítulos de la Química orgánica.

La fórmula de constitución del pirrol, en la cual están indicados por números o letras griegas los lugares de los átomos del núcleo, es la siguiente:

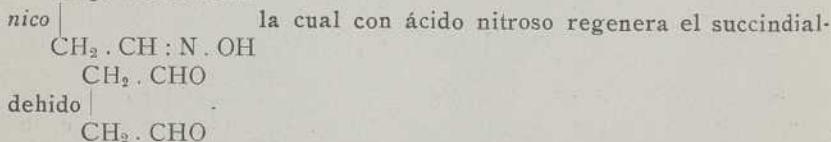


que se deduce de numerosas reacciones y síntesis, entre las cuales citaremos la formación del pirrol por la acción del amoníaco sobre las  $\gamma$ -dicetonas o sobre el aldehído succínico con formación intermedia de diamonaldehído:



Este núcleo piridínico se encuentra a menudo en la Naturaleza, condensado con otros grupos para formar algunos alcaloides (nicotina, etc.), las materias colorantes de la sangre, de la clorofila, etc.

El pirrol hervido con hidroxilamina da la oxima del aldehído succínico



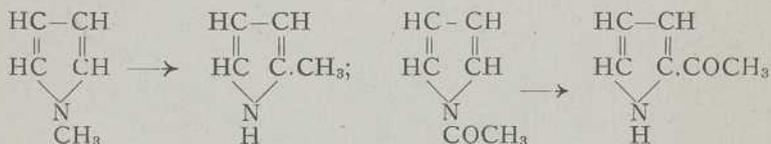
Destilando la succinimida  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$  sobre sodio, o polvo de zinc, se forma un pirrol, mientras que oxidando el pirrol con ácido crómico se obtiene la imida del ácido maleico  $\begin{matrix} \text{CH} - \text{CO} \\ \parallel \\ \text{CH} - \text{CO} \end{matrix} \text{NH}$ .

El pirrol es alterado por los ácidos, y con HCl en caliente se polimeriza y se condensa en una masa roja (*rojo de pirrol*). Tiene un débil carácter básico, pero sólo en solución etérea da un clorhidrato  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_3 \cdot \text{HCl}$ .

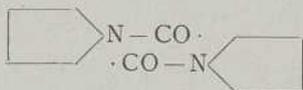
Con los halógenos (el cloro por medio de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  en solución etérea) no da productos de adición, sino sólo de sustitución, como el benceno. El *tetrayodopirrol* (*yodol*) se obtiene del pirrol con solución alcohólica y alcalina de yodo; es un buen antiséptico que substituye al yodoformo y no tiene su desagradable olor; recién preparado es incoloro, luego pardea por separación de yodo; funde a  $190^\circ$ .

El pirrol con ácido nítrico y sulfúrico se resinifica, y los nitroderivados se preparan indirectamente (por ejemplo, con nitrato alílico) y contienen el grupo *isonitríco*  $=\text{NO OH}$ .

El pirrol presenta mucha analogía, en sus propiedades, con los fenoles y con las anilinas substituídas; así los grupos metílicos o acetílicos unidos al nitrógeno (N-derivados) por el caldeo, se corren y unen al carbono (C-derivados):

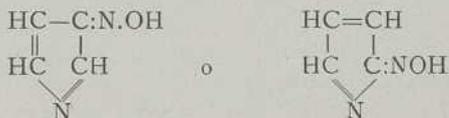


El pirrolato potásico  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{K}$  con  $\text{CO}_2$  da el ácido carbopirrónico  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH}$  (punto de fusión,  $162^\circ$ ) el cual en caliente pierde  $\text{CO}_2$  y regenera el pirrol, o bien con anhídrido acético pierde agua y forma un anhídrido dimolecular, llamado *pirrocola* o *pirocola*):



De igual modo que los fenoles substituídos, los C-alkilpirroles dan ácidos carbopirrónicos por simple fusión con potasa.

Siempre por analogía con los fenoles, el pirrol con nitrito de etilo en presencia de alcoholato sódico da los *nitrosopirroles*, en sus formas tautómeras:



Con cloroformo y alcoholato sódico se logra introducir un átomo más de carbono en el núcleo formando un derivado pirídico.

Los *derivados hidrogenados del pirrol* se forman más fácilmente que los del benceno, y como éstos, dejan de tener propiedades puramente aromáticas.—Reduciendo el pirrol con Zn y ácido acético caliente o HCl frío, se forma el *dihidropirrol* (o **pirrolina**, de punto de fusión 91°), el cual con HI y P da el *tetrahidropirrol* (o **pirrolidina**, que hierve a 87°)



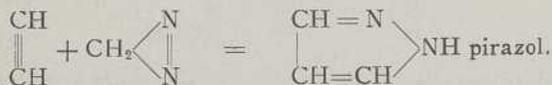
y éste, junto con la N-metilpirrolina, forma los alcaloides cíclicos más sencillos conocidos, que se encuentran en el tabaco; la pirrolidina se ha hallado en las semillas de zanahoria, y una C-metilpirrolina en la pimienta.

Desdoblando las sustancias proteicas con tripsina o con HCl, junto con los diversos aminoácidos, se forma el *ácido α-pirrolidincarbónico* levógiro. Desdoblando la albúmina de huevo con hidrato de bario se forma, entre

otros productos, *ácido α'-pirrolidon-α-carbónico*  $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$   
 $\text{OC} \begin{array}{c} | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  que

también se conoce con el nombre de *ácido pirroglutámico*; funde a 183°, tiene reacción neutra y en caliente pierde H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> y forma el pirrol.

**Pirazol** C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Es un compuesto heterocíclico con dos átomos de nitrógeno en el núcleo, en posición orto, pues se obtiene por condensación de una molécula de diazometano con una de acetileno:



Es muy estable, funde a 70°, en agua tiene reacción neutra, es una base débil. Su dihidrocompuesto (α' β') se llama *pirazolina* C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,

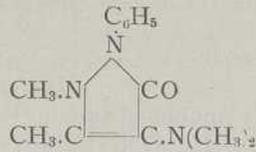
cuyo derivado α'-cetónico es la *pirazolona*  $\begin{array}{c} \text{CH} = \text{N} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{NH}$ . Condensando la metilfenilhidracina CH<sub>3</sub>NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> con éter acetacético

CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, se obtiene la  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N} - \text{CH}_3 \\ || \quad | \\ \text{HC} - \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  *dimetilfenilpirazolona* que lleva el nombre de *antipirina* y se emplea en Medicina

por su fuerte acción antipirética sobre el organismo animal; funde a 113°, se disuelve en agua y en alcohol y da coloración azul verdosa con ácido nitroso y coloración roja con cloruro férrico.

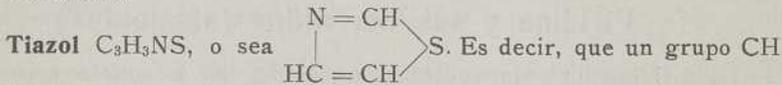
**Piramidón.** Es la *dimetilaminoantipirina* o *fenildimetilaminopirazolona*, preparado por la casa Meister Lucius según la D. R. P. 71261 de 1891 reduciendo la *isonitrosoantipirina* y alcoilando después.

Su fórmula de constitución es



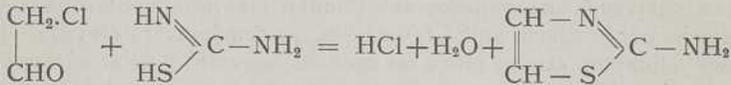
Forma un polvo blanco cristalino, ligeramente amargo, que funde a 108°, es soluble en 18 partes de agua fría, muy soluble en alcohol. Usase como antipirético desde 1899 a dosis de 0,3 gramos.

Un grupo de varios compuestos cíclicos con nitrógeno y azufre en el núcleo o con varios átomos de nitrógeno, es el que comprende las siguientes substancias:

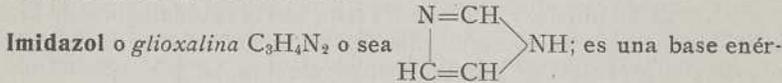


del tiofeno está substituído por N (como para la piridina respecto al beneno); el tiazol y sus derivados son semejantes a las bases piridínicas. Así como de la anilina se puede pasar al beneno, también del amidotiazol se puede pasar al tiazol.

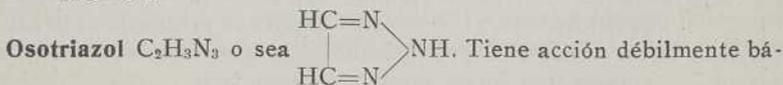
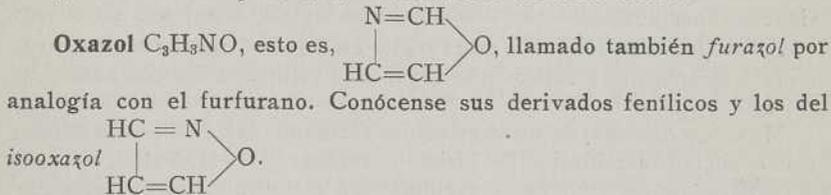
**Amidotiazol**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS.NH}_2$ . Se obtiene por acción del aldehído monocloracético sobre la pseudotiourea:



y es una base análoga a la anilina.



**Lisidina**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{H}_2$  (*dihidroimidazol metilado* o *eteniletilendiamina*). Usase en terapéutica como disolvente del ácido úrico.



sica y ácida a un tiempo. Funde a  $22^{\circ}$ , hierve a  $204^{\circ}$ , y es soluble en agua.

**Triazol**  $C_3H_3N_3$ , isómero del anterior,  $\begin{array}{c} N=CH \\ | \\ HC=N \end{array} \rangle NH$  (o *pirrodiazol*).

Funde a  $121^{\circ}$  y es muy soluble en agua.

**Tetrazol**  $CH_2N_4$ , esto es,  $\begin{array}{c} HC=N \\ | \\ N=N \end{array} \rangle NH$ . Es un ácido débil que forma sales explosivas; funde a  $155^{\circ}$  y es soluble en agua.

**Azoxazol**  $C_2H_2N_2O$  esto es,  $\begin{array}{c} HC=N \\ | \\ HC=N \end{array} \rangle O$  (llamado también *furazano*).

#### 4. Piridina y sus derivados (alcaloides)

La piridina forma un núcleo heterocíclico de 5 átomos de carbono y uno de nitrógeno; se asemeja por su carácter al benceno, pero es más estable y más indiferente con respecto al ácido sulfúrico, al ácido nítrico, al ácido crómico, al permanganato, etc. Los homólogos de cadenas laterales, con oxidantes dan origen a los ácidos piridincarbónicos, y éstos destilados con cal regeneran la piridina.

También los hidroderivados se forman fácilmente, de manera análoga a los hidrobencenos.

Los derivados halogenados se obtienen más fácilmente que con los halógenos, por la acción de  $PCl_5$  o de  $SbCl_5$  a temperatura elevada.

Los oxidantes atacan sólo a las cadenas laterales y no al núcleo de la piridina; con ácido sulfúrico se obtiene un ácido piridinsulfónico, y éste fundido con potasa da un derivado oxhidrílico de la piridina, mientras que con KCN da un nitrilo. Por lo tanto existe marcada analogía con el benceno, aun cuando la nitración directa de la piridina no sea posible y requiera la presencia de grupos fenólicos o amínicos.

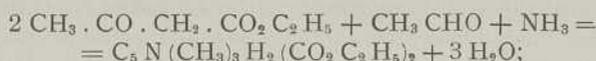
La piridina y sus derivados tienen carácter marcadamente básico (bases terciarias) y forman sales solubles con  $HCl$  o  $H_2SO_4$  e insolubles con ácido crómico: las sales dobles con cloruro de platino o de oro son poco solubles. Como bases terciarias, adicionan yoduro metálico para dar bases cuaternarias.

De los grupos complejos de los alcaloides se obtienen a menudo compuestos pirídicos por simple destilación con potasa cáustica, y a veces por oxidación enérgica.

En el alquitrán de hulla y en el aceite animal de Dippel se encuentran diversos compuestos pirídicos que se separan salificándolos con ácidos.

**MÉTODOS GENERALES DE FORMACIÓN.** Oxidando la quinolina, se obtiene primero ácido quinolínico (o piridindicarbónico)  $C_5H_3N(CO_2H)_2$  que por separación de  $CO_2$  da la piridina. La  $\beta$ -metilpiridina se forma destilando el amonaldehído acrílico, y esto explica la presencia de productos pirídicos en el aceite de Dippel, porque en la destilación seca de los huesos no desengrasados se forma acroleína y amoníaco.

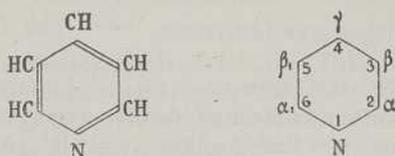
Una síntesis importante es la general de *Hantzsch*, que llega, por ejemplo, al éter dihidrocolidindicarbónico calentando el amonaldehído con éter acetacético (o a otros compuestos pirídicos, partiendo de amonaldehídos y de ácidos  $\beta$ -cetónicos diversos):



del éter formado se elimina el hidrógeno de CH y de NH mediante ácido nitroso, y el ácido colidindicarbónico resultante, una vez tratado con potasa y destilado con cal, pierde los dos carboxilos, y forma la colidina (trimetilpiridina), la cual con oxidantes da el ácido piridindicarbónico, y así, eliminando después del modo acostumbrado los carboxilos, se llega a la piridina.

Calentando el cloruro de etilideno con amoníaco alcohólico se obtiene la aldehydina  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$  o sea  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$ .

La constitución de la piridina corresponde a la del benceno en el cual un grupo metínico CH está substituído por un átomo de nitrógeno. *Guillermo Körner* ya en 1869 había propuesto la siguiente fórmula de constitución, que aun hoy día es la que mejor corresponde a todas las propiedades generales de los compuestos pirídicos; los lugares están indicados por números o por letras:



Si la piridina se reduce con alcohol y sodio, fija seis átomos de hidrógeno y forma la *piperidina* o exahidropiridina, cuya constitución resulta de su síntesis por caldeo rápido del clorhidrato de pentametilendiamina:



y por otra parte, la piperidina calentada con ácido sulfúrico regenera la piridina. Esta, fuertemente calentada con ácido yodhídrico, da el pentano normal. La constitución de la piridina está confirmada también por el hecho de que los isómeros de los productos de substitución corresponden exactamente por el número a los previstos teóricamente por la fórmula de *Körner*. En efecto: los monoderivados de la piridina forman tres isómeros, según que la substitución se verifique en el lugar  $\alpha$  o  $\beta$  o  $\gamma$ . Los productos bisubstituídos dan 6 isómeros;  $\alpha\alpha_1$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta_1$ ,  $\beta\gamma$  y  $\beta\beta_1$ .

La posición de un grupo substituyente se determina mediante su transformación en un grupo carboxílico, con formación de los correspondientes ácidos cuya constitución es conocida, y así el ácido picolínico tiene el carboxilo en posición  $\alpha$ , el ácido nicotínico en posición  $\beta$  y el ácido isonicotínico en  $\gamma$ .

**Piridina**  $C_5H_5N$ . Es un líquido incoloro que hierve a  $115^\circ$  y tiene un peso específico de 1,0033 a  $0^\circ$ ; presenta débil reacción alcalina (insensible para la fenolftaleína, poco sensible al tornasol y más sensible al anaranjado de metilo) y se disuelve en agua en todas proporciones.

Tiene olor especial desagradable y por esto se usa para desnaturar el alcohol (tomo I, pág. 266).

Da un ferrocianato poco soluble que permite purificarla. Forma yoduros piridinamónicos, por ejemplo  $C_5H_5N \cdot CH_3I$  que con KOH en caliente da la *dihidrometilpiridina*  $C_5H_4 \cdot H_2 \cdot NCH_3$  de olor irritante característico.

El sodio metálico polimeriza a la piridina formando la  $C_{10}H_{10}N_2$  *dipiridina* (punto de ebullición  $290^\circ$ ) y  $C_{10}H_8N_2$  o sea  $NC_5H_4 - C_5H_4N$   *$\gamma$ -dipiridilo* (punto de fusión,  $114^\circ$ ). Con ácido sulfúrico, da ácido  *$\beta$ -piridinsulfónico*  $NC_5H_4 \cdot SO_3H$ .

En Medicina se emplea la piridina contra el asma; en la industria ha sido propuesta para purificar el añil sintético.

Las bases pirídicas mezcladas para desnaturizantes costaban antes de 1914 a 1,50 ptas. el Kg y la piridina pura a 10 ptas. Alemania en 1911 produjo 450 t de bases pirídicas e Inglaterra 550 t. El consumo de esas bases como desnaturizantes del alcohol (tomo I, pág. 266) fué en 1911 el siguiente: Alemania 650 t, Rusia 200, Italia 90 t, Suiza 20 t, Dinamarca, Suecia y Países Bajos en conjunto 40 t, América meridional 20 t.

Las síntesis y propiedades generales de la piridina ya han sido expuestas.

Entre sus homólogos mencionaremos:

Las **picolinas**  $NC_5H_4CH_3$  (*metilpiridinas*). Conócense los tres isómeros, líquidos, semejantes a la piridina, de olor desagradable y cuyos puntos de ebullición son:  $\alpha = 129^\circ$ ,  $\beta = 142^\circ$ ,  $\gamma = 144^\circ$ . Además de poderse producir por los procesos sintéticos generales, la  $\beta$ -picolina se forma calentando la estircina con cal. Las  $\alpha$ -metilpiridinas se condensan con los aldehidos en el grupo metílico, formando las *alquinas*:



Esta  *$\alpha$ -picolinalquina* puede perder una molécula de agua y dar piridinas de cadena lateral no saturada, por ejemplo la  *$\alpha$ -alilpiridina*  $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

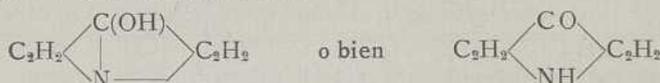
Esta reacción se desarrolla en una fase en presencia de cloruro de zinc.

**Lutidinas**  $HC_5H_2(CH_3)_3$  (*dimetilpiridinas*). Conócense los tres isómeros que poseen estos puntos de ebullición:  $\alpha\alpha' = 143^\circ$ ,  $\beta\beta' = 170^\circ$ ,  $\alpha\gamma = 157^\circ$ .

**Colidinas**  $NC_5H_2(CH_3)_3$  (*trimetilpiridinas*). Son isómeras de las propilpiridinas. La  $\alpha$ -alilpiridina fija el H (con alcohol y sodio) y da el alcaloide **conina** (racémica inactiva) que es la  *$\alpha$ -propilpiperidina* y llevando a cabo la destilación fraccionada de su tartrato se separa la levógira de la dextrógira; esta última es idéntica a la conina natural, que es el principio activo de la cicuta, y hierve a  $167^\circ$ .

El átomo de carbono asimétrico que produce la actividad óptica es el  $\alpha$  unido al propilo.

**Piridonas u oxipiridinas**  $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Conócense los tres isómeros con los siguientes puntos de ebullición:  $\alpha = 107^\circ$ ,  $\beta = 124^\circ$  y  $\gamma = 148^\circ$ . Obtiénense calentando con cal los correspondientes ácidos oxipiridincarbónicos. Tienen carácter fenólico y forman coloraciones rojas o amarillas con el cloruro férrico; la  $\gamma$ -oxipiridina da dos series de derivados que corresponden a las dos fórmulas tautómeras:



la primera da una *oximetilpiridina* y la segunda una *metilpiridona*.

**Ácidos piridinmonocarbónicos**  $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Los tres isómeros tienen los siguientes puntos de fusión:  $\alpha =$  ácido *picotínico*  $135^\circ$ ,  $\beta =$  ácido *nicotínico* o *nicótico*  $231^\circ$ ,  $\gamma =$  ácido *isonicotínico* o *isonicótico*  $309^\circ$ .

Fórmanse por oxidación de los derivados piridínicos con una cadena lateral o eliminando un carboxilo de los ácidos piridindicarbónicos, y en tal caso se elimina más fácilmente el más próximo al nitrógeno. Oxidando la nicotina, se forma ácido nicotínico. Haciéndolos hervir con amalgama de sodio en solución muy alcalina, pierden el nitrógeno como  $\text{NH}_3$  y dan oxiaácidos bibásicos saturados de cadena abierta.

Cuando el carboxilo está en situación  $\alpha$  (también se verifica para ácidos dicarbónicos) dan una coloración anaranjada con  $\text{FeSO}_4$ .

Por su carácter básico y ácido al mismo tiempo, tienen analogía con la glicocola (tomo I, pág. 546).

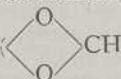
Los **ácidos piridindicarbónicos**  $\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$  tienen los siguientes puntos de fusión:  $\alpha\alpha_1 =$  ácido *dipicolínico*  $226^\circ$ ,  $\beta\beta_1 =$  ácido *dinicotínico*  $323^\circ$ ,  $\alpha\beta =$  ácido *quinolínico*  $190^\circ$ ,  $\alpha\beta_1 =$  ácido *isocincomerónico*  $236^\circ$ ,  $\alpha\gamma =$  ácido *lutidínico*  $235^\circ$ ,  $\beta\gamma =$  ácido *cincomerónico*  $249^\circ$ .

El ácido quinolínico se forma por oxidación de la quinolina, y por lo tanto queda demostrada su constitución; pero como en caliente pierde  $\text{CO}_2$  en el lugar  $\alpha$  y da ácido nicotínico, queda así demostrada también la constitución de este ácido monocarbónico.

Conócense además los *ácidos piridintricarbónicos* (oxidando la cinconina o la quinina), los *pentacarbónicos* y los *oxipiridincarbónicos*.

**Hidropiridinas.** Las *dihidropiridinas* ya han sido citadas. Las *tetrahidropiridinas* y derivados se llaman también *piperideínas*, las *exahidropiridinas* y derivados se comprenden también bajo el nombre de *piperidinas*: por ejemplo, las *pipecolinas*  $\text{NC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_3$ , las *lupeidinas*  $\text{NC}_5\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$ , las *copelidinas*  $\text{NC}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_3$ , etc.

La **piperidina**  $\text{NC}_5\text{H}_{11}$  se obtiene calentando la *piperina* o piperilpiperidina  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} - \text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$  (punto de fusión  $129^\circ$ ), que es el alcaloide contenido en la pimienta, formado por la condensación de una molécula de ácido

*pipérico*  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  o *piperínico*  $\text{C}_6\text{H}_3$    $(\text{CH}_2)(\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H})$

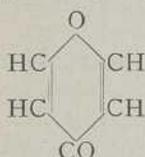
y de una molécula de piperidina. (Constitución y síntesis: v. pág. 389.)

La piperidina hierve a  $106^\circ$ , huele a pimienta, es fuertemente básica y es soluble en agua y en alcohol. Con  $\text{H}_2\text{O}_2$  da aldehído aminovaleriánico.

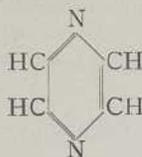
Siendo la piperidina una base secundaria, con  $2 \text{CH}_3\text{I}$  da un derivado

de yoduro amónico, el cual, destilado con óxido de plata, engendra una base terciaria de cadena abierta no saturada, que a su vez con  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{AgO}$  y por destilación pierde trimetilamina y da *piperileno*  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ .

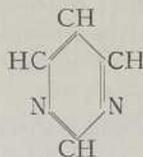
Al grupo de compuestos heterocíclicos podemos adscribir también los siguientes, de poca importancia:



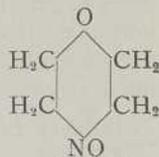
*pirona* o *pirocumano* (fundes a 32°); el isómero  $\alpha$ -*pirona* es la *cumalina*.



*pircina* o *aldina*  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  (fundes a 47°) es básica y con H da la *piperacina*  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ .



*pirimidina* o *miacina* (fundes a 22°)



*morfolina*, hierve a 129°, es una base.

De estos compuestos se pueden derivar el *ácido cumalinico* y *cománico*  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H})$  (que se obtiene también del ácido málico); el *ácido mecónico*  $\text{C}_5\text{HO}_2(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$  que se puede obtener del opio, y si se elimina  $\text{CO}_2$  da el *ácido piromecónico*; el *ácido quelidónico*  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  que se encuentra en la *quelidonia*, y perdiendo  $\text{CO}_2$  forma ácido cománico y *pirona*.

### Alcaloides

Hállanse en diversos vegetales y tienen propiedades medicamentosas y a menudo venenosas; algunos, como la *cafeína*, la *teobromina*, etc., han sido ya descritos en la página 567 del tomo I, y ahora vamos a estudiar los principales de carácter básico (llamados *bases vegetales*).

Son casi siempre levógiros, tienen sabor amargo y reacción alcalina. Son solubles en el alcohol, no tanto en el éter, y generalmente insolubles en el agua y en los álcalis; en los ácidos se disuelven porque forman sales cristalizables. Casi todos los alcaloides son precipitados de sus soluciones mediante tanino o ácido fosfomolibdico o yodomercuriato potásico  $\text{HgI}_2 \cdot \text{KI}$  o nitroderivados aromáticos (p. ej., ácido pícrico, etc.), etc. (1). De los

(1) **Separación y ensayo de los alcaloides.** De una mezcla dada se pueden extraer:

I. De la solución acuosa neutra o ácida, con éter, los siguientes: *digitalina*, *picrotoxina*, *colchicina*, y de ellos, con tanino, se precipitan *colchicina* y *digitalina*.

II. De la solución acuosa alcalina, con éter, se extrae: *conina*, *nicotina*, *brucina*, *delfinina*, *narcotina*, *veratrina*, *atropina*, *estricnina*, *aconitina*, *quinina*, *codeína*, *fisostigmina*.

III. De la solución acuosa alcalina, con cloroformo, se extrae: *cinconina*, *cafeína*, *curarina*, *morfina*, *solanina*, *teobromina*.

Los distintos alcaloides se pueden distinguir por los siguientes ensayos colorimétricos, coordinados por *Hager*; representaremos los colores por las siguientes abreviaturas (las mismas que emplearemos para las materias colorantes): *A* = anaranjado; *B* = azul; *Br* = pardo; *D* = decolorado o incoloro; *G* = amarillo; *Gr* = gris; *N* = negro; *R* = rojo; *r* = rosa; *Ve* = verde; *Vi* = violeta; + = intenso; - = débil. Los reactivos especiales más usados son:

1. *Reactivo de Erdmann*, preparado con 10 gotas de  $\text{HNO}_3$  (peso específico 1,153) + 20  $\text{cm}^3$  de agua; a 20 gotas de esta solución se agregan 40  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado; 1  $\text{cm}^3$  de este reactivo se vierte sobre 1-2 gr de alcaloide seco y se aguarda 15 a 20 minutos.

vegetales se extraen con soluciones ácidas, y luego se ponen en libertad con

2. *Reactivo de Fröhde*: 0,5 gr de molibdato sódico en 100 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.
3. *Reactivo de Mandelin*: 1 gr de vanadiato amónico en 200 gr de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> monohidratado.
4. *Reactivo de Marquis*: solución de formalina en ácido sulfúrico.
5. *Reactivo de Lafou*: solución sulfúrica de selenito amónico.

Alcaloides	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	HNO <sub>3</sub> p. esp. 1,4	Reactivo Erdmann	Reactivo Fröhde	Reactivo Mandelin	Reactivo Marquis	Reactivo Lafou	Solución agua 2% fu:furol
Aconitina . . .	G-Br, a las 24 hor. Br -R, a las 48 horas D	G	-G -Br y en caliente R-Br	G -Br y después D	-	-	-	-
Atropina . . .	D o-Br	substancia B y soluc. D	D	D	-	-	-	-
Brucina . . .	-r	+ R y luego A	R y luego G	R luego G a las 24 horas D	-	-	r	-
Quinina . . .	D	D	-D	D o- Ve	-	-	-	-
Quinidina . . .	-D	D	-D	-D	-	-	-	-
Cincontina . . .	D	D	D	D	-	-	-	-
Digitalina . . .	Br luego R	-Br	R Br luego R a las 15 horas + R	+ A luego + R en 30 minutos N- Br a las 24 horas Ve-G	-	-	-	-
Cafeína . . .	D	D	D	D	-	-	-	-
Codeína . . .	D a los 8 días B	r luego G	D luego B	Ve luego B o a las 24 horas -G	Ve en caliente B	Vi	Ve	-
Cocaina . . .	D	D	D	D	-	-	-	-
Colchicina . . .	+G	Vi luego Br y G	G	G y -Ve-G	-	-	-	-
Conifina . . .	D	D luego -G	D	G	-	-	-	-
Morfina . . .	D, en caliente R luego Vi y Ve	A luego G	-R luego Br	Vi luego Ve, Br a las 24 horas Vi	-	R	Ve	R
Narcotina . . .	-G luego A y a las 30 horas r	G luego D	G, A	Ve luego Br, Gr	R	-	Ve-Br en caliente R	-
Narceína . . .	Br luego G	G	G luego -Br	Br luego G y D	A, en caliente R	G	B Br	-
Nicotina . . .	D	G luego R-Vi y luego D	D	G luego r	-	-	-	-
Papaverina . . .	Vi luego B	A	Vi luego B	Vi luego B G D	-	-	-	-
Fisostigmina . . .	G y luego Ve	-	-	-	-	-	-	-
Piperina . . .	R luego A	A y con alcohol R	-G -Br	G, luego + Br N y G	Br-Ve	R	Ve Br	G-Ve hasta Ve B R luego Vi
Solanina . . .	A a las 20 horas Br	D luego -B	-G	R luego Br y G	A	Br	R Br	-
Estricnina . . .	D y con bicromato Vi	G	D, con MnO <sub>2</sub> - Vi luego R	D	Vi	-	-	-
Tebaína . . .	R luego A	G	R luego A	R luego A y D	R	R	-	-R luego D
Teobromina . . .	D	D	D	D	-	-	-	-
Veratrina . . .	A luego R	G	A luego R	G luego R	R	R Br	-	Vi en caliente B -G
Adrenalina . . .	-	-	-	G Br luego Ve R	G Br	R Br	Ve	-
Berberina . . .	Ve	+ R Br	Ve	Ve - Br	B Vi y luego Vi Br	G en caliente Ve	Br Ve	-
Hidrastina . . .	-	-	-	Ve Gr	R	-	Br	-
Picrotoxina . . .	-	-	-	A	G Ve	-R	-	-
Digitoxina . . .	-	-	-	Br	Br Vi	r	Br Vi	Vi

álcalis y se destilan con vapor o se recogen sobre filtro si no son volátiles.

Cuando están salificados por ácidos enérgicos, el poder rotatorio y específico no resulta muy influido, porque los ácidos en cuestión están casi completamente disociados en solución acuosa; pero con ácidos débiles, no estando disociados, el poder rotatorio resulta alterado, por ser debido a iones muy diferentes.

A. Pictet (1906) cree que los alcaloides no deben ser productos de asimilación del organismo, sino productos nitrogenados del desdoble de los albuminoides, de las nucleínas, de las clorofilas, etc.; estos productos sencillos se condensarían después con otras substancias existentes en los vegetales. Para los alcaloides que contienen el grupo pirrólico se supone que proceden de la albúmina o de la clorofila, en la cual aquel grupo está seguramente contenido, y los alcaloides con grupo piridínico se derivan del grupo pirrólico, ya que esta transformación es posible hasta en el laboratorio, y en cambio parece ser que el grupo piridico no existe formado en los albuminoides ni en las clorofilas, etc. (1).

---

(1) **La síntesis de los alcaloides y la Medicina.** Ya desde la más remota antigüedad el hombre había buscado el remedio de sus males en los principios contenidos en algunas plantas y en algunos animales. Galeno (131-200 después de Cristo) hizo un estudio más racional de los diversos medicamentos que el que había hecho antes Hipócrates (400 años antes de Cristo).

Numerosos medicamentos propuestos por Galeno fueron usados como remedios soberanos durante varios siglos, hasta que Paracelso (1493-1541) dió una nueva orientación a la Medicina, combatiendo la teoría de Galeno y de Avicena y fundando la *Iatroquímica* que tan en boga estuvo durante la edad media, para degenerar después en la más extravagante de las prácticas de brujería (*Historia de la Química*, tomo I de la *Química inorgánica*, pág. 23).

Sólo la Química moderna podía venir en valioso apoyo de la Medicina, impulsando rigurosamente la acción fisiológica y química de todos los medicamentos naturales o artificiales.

Mientras antiguamente se llegaba por pura casualidad a descubrir las propiedades curativas de ciertas substancias, como ocurrió con la misma antifebrina (acetanilida), que se suministró por error a un enfermo en vez de naftalina, hoy se procede en cambio muy racionalmente, ya estableciendo la analogía de composición química con substancias activas bien conocidas, ya generalmente practicando experimentos fisiológicos sistemáticos primero sobre animales y después sobre el hombre enfermo. En este delicado e importante trabajo, el químico se une al fisiólogo y al médico, para verificar con mayor rigor los resultados.

Los esfuerzos de los químicos desde principios del siglo XIX se aplicaron primero a descubrir cuáles eran los principios activos y esenciales de las partes de los vegetales que venían siendo empleados con éxito en Medicina. Una vez aislados en estado de pureza y estudiada la composición química se intentó por algunos la fabricación sintética.

Ya en 1805 Serturmer había descubierto y aislado la morfina o principio activo del opio; en 1821 Pelletier y Caventon descubrieron los alcaloides de la corteza de la quina, los cuales fueron en 1850 estudiados por Strecker con objeto de descubrir su constitución química. No era trabajo fácil la reproducción sintética de aquellos alcaloides, mas cuando no se llegaba a ellos con las reacciones de laboratorio, se obtenían a menudo sus derivados más próximos, que también poseían las propiedades terapéuticas de los principios puros. Así se llegó a la síntesis de la codeína o metilmorfina, y luego a la de la dionina (etil morfina) que en muchos casos sirven como excelentes sucedáneos de la morfina, porque son mucho menos o nada venenosos. De igual manera se prepararon los derivados de la cocaína, como la eucaina (que es un derivado de la  $\gamma$ -oximetilpiperidina:

Pero los estudios de *A. Pictet* y de *Ellingers* demostraron que estos grupos que se encuentran en los alcaloides pueden derivar de la transfor-

D. R. P. 90235 y 97672) y de la quinina, como la *euquinina* que es el éter metil-carbónico de la quinina y no tiene el sabor amargo de la substancia madre.

El trabajo químico no sólo condujo a nuevos productos, sino que mejoró notablemente la fabricación de los antiguos, permitiendo también obtenerlos a precios mucho más ventajosos; por ejemplo, la quinina, que veinte años atrás se pagaba a más de 1000 pesetas el Kg, antes de la guerra se producía purísima a 40 pesetas el Kg, permitiendo así el uso en más amplia escala para mitigar tantos males padecidos por la humanidad. Con los nuevos grandes establecimientos productores de medicamentos sintéticos se ha visto con cierto estupor que algunas substancias que se suministran a dosis de algunos centigramos conducían a consumos anuales imponentes, como se verificó, por ejemplo, con la *antipirina*, descubierta por *Knorr*, la cual, en los primeros años en que se presentó la *influenza*, fué consumida por centenares de miles de kilogramos.

Sólo con el concurso de las grandes e imponentes instalaciones industriales modernas era posible ir eficazmente en ayuda de la Medicina, aun en los casos en los cuales se presentaba muy dudosa la ventaja pecuniaria, y así fué posible el desarrollo de la *sueroterapia*, merced al concurso de muchas inteligencias y de muchos bienhechores y desinteresados investigadores (tomo I, pág. 209).

También la *organoterapia* u *opoterapia* promete grandes conquistas para aliviar los males del hombre. Básase en la verificación bastante general de que en cada órgano de un individuo sano se producen constantemente substancias que pueden preservarle de las más variadas afecciones. Este principio, entre-visto vaga y confusamente por *Brown-Séguar* en Francia, en 1891, fué triunfalmente esclarecido por *Baumann* en 1895, cuando descubrió que los bocios en muchas personas eran debidos a la deficiente secreción de productos yodurados por parte de las glándulas del tiroides (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 227), y en seguida descubrió el principio activo yodurado, *tiroidina*, que se puede extraer de la tiroides de ovejas sanas, y se prestó eficazmente para la curación de las paperas. Así también se descubrieron la *ovarina*, la *cerebrina*, la *nucleína*, etc., extrayéndolas de otros órganos de animales sanos para curar los correspondientes órganos enfermos en el hombre.

De los derivados del alquitrán se obtuvieron por síntesis no solamente alcaloides artificiales, los antipiréticos y los antisépticos, sino también un importante grupo de substancias *anestésicas* y *somníferas* o *hipnóticas*, que tantos servicios han prestado a la Medicina y más especialmente a la Cirugía, posibilitando la ejecución de las operaciones más complicadas sin que el paciente experimente dolor alguno. Usáronse primero substancias que producían la *anestesia general* del organismo, como el *éter* y el *cloroformo*, pero no fueron pocos los inconvenientes, a veces mortales, que se presentaron, especialmente con el *cloroformo*. El éter sulfúrico había sido reconocido como anestésico por *Faraday* en 1818, pero el primero en aplicarlo fué el médico americano *C. W. Long* en 1842.

El anestésico es transportado por la sangre al contacto con los centros nerviosos que perciben el dolor, de los cuales produce el envenenamiento y la parálisis que dura algún tiempo, pero al mismo tiempo perciben su influencia los centros nerviosos que presiden a las acciones del corazón y de la respiración, y de aquí los peligros y disturbios que acarrea la anestesia general. Las corrientes nerviosas parten de la periferia, es decir, de los puntos que sufren la operación quirúrgica, y son transmitidos al cerebro, el cual las transforma en sensaciones dolorosas; y precisamente actuando con los anestésicos sobre los centros cerebrales se evita el dolor; pero la anestesia deja de ser peligrosa si se paralizan los centros nerviosos periféricos en el origen de las corrientes nerviosas, sin esperar que éstas lleguen al cerebro. Así se llegó al concepto de la *anestesia local*, mucho más racional y bastante menos peligrosa, porque con ella se insensibiliza sólo el órgano o la región del organismo humano que debe sufrir la operación quirúrgica (tomo I, pág. 180).

mación del grupo pirrólico e indólico. *Ciamician* y *Ravenna* demostraron (1911-1913) que se puede aumentar la producción de alcaloides en las plan-

Al *cloroformo*, al *éter*, etc., se agregó en 1885 la *cocaína*, que sólo paraliza los nervios periféricos sensitivos sin afectar a los nervios motores.

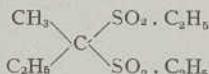
Estudiando los *anestésicos* y los *somníferos*, pudieron los químicos precisar cuáles son los grupos atómicos específicos que entran en la molécula de las sustancias para transmitirles aquellas especiales propiedades.

En los somníferos encontramos la clase del hidrato de cloral, a la cual pertenece también la cloralamida (cloralformamida) y el paraldehído; la clase del

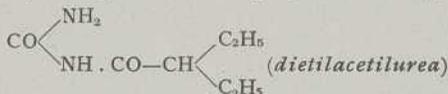
alcohol amílico terciario  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OH} \end{array}$  caracterizada por el oxhidrilo y por el

átomo de carbono unido a tres alquilos, y la acción de estos compuestos es tanto mayor cuanto más elevado es su peso molecular; una clase intermedia entre las dos señaladas es la del *dormiol* (terciaramilcloral  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})(\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11})$ ); forman la cuarta clase los derivados del uretano, entre ellos el *edonal* o metilpropil-

carbinoluretano  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$ ; la quinta clase contiene como de ordinario un átomo de carbono unido a varios grupos alquílicos y dos radicales sulfónicos, p. ej. el *trional*



(*metilsulfonal* o *dietilsulfonmetiletimetano*); la sexta clase de hipnóticos, estudiada por *E. Fischer*, es la que contiene el grupo de la urea, p. ej.



y mejor aún la *dietilmalonilurea*  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  (o ácido dietilbarbitúrico)

que lleva el nombre de *veronal* (funde a 191°, fué preparado por *E. Fischer* y *J. Mering*, patentado por la casa *E. Merck* en 1903, y fabricado después por la casa *Fr. Bayer* de Elberfeld), y puede ventajosamente substituir al cloroformo, sin los peligros y consecuencias de éste (aunque se administre a personas con riñones débiles); cambiando en el veronal los grupos alquílicos, cambian también sus propiedades, y en efecto, el ácido dimetilbarbitúrico no tiene acción hipnótica, mientras el ácido dipropilbarbitúrico la tiene más marcada que el veronal, y el ácido dibencilbarbitúrico es inactivo, quizás a causa de su exigua solubilidad.

Según *H. Meyer* y *Overton* todas las sustancias capaces de disolver las grasas son más o menos anestésicas, y según *M. Nicloux* (1909) en la sustancia del sistema nervioso abundan los *lipoides*, es decir, compuestos solubles en los mismos disolventes usados para las grasas y capaces por lo tanto de fijar los anestésicos (pueden contener nitrógeno y también fósforo); la cantidad de anestésicos fijados por el organismo (y por lo tanto activos) está en razón directa de la cantidad de lipoides existentes en las diversas partes del cuerpo.—Es también interesante el hecho, en la acción de los anestésicos, de que la isomería de estructura modifica notablemente la acción fisiológica, y así mientras la *tropacocaína* actúa como anestésico, la *benzoiltropina* actúa como midriático.

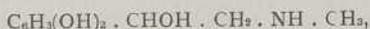
De los numerosos anestésicos, baste citar ahora el *ortoformo* (éter metílico del ácido m-amino-p-oxibenzoico), la *alipina*, la *olocaina*, etc.

Mas para que la anestesia local fuese eficaz y duradera, era preciso impedir que el anestésico inoculado en determinada región fuese rápidamente arrastrado

tas (p. ej. en la datura y en el tabaco) hasta 30% inoculándoles tartrato de piridina, que en los vegetales se transforma completamente en alcaloides; inoculando alcohol salicílico en el maíz se forma salicina, y en general las sustancias químicas inoculadas no se hallan libres en la planta, sino transformadas en glucósidos; así es como la planta se defiende de la acción tóxica de aquellas sustancias, transformándolas en sustancias inocuas. De tal modo se explica cómo los enérgicos alcaloides originados en ciertas plantas como productos de desecho de la descomposición de sustancias nitrogenadas complejas, no ejerzan acción nociva sobre la planta, mientras que en estado de libertad tienen una acción gravísima sobre los organismos animales, los cuales no tiene la capacidad de inmunizarse, mientras los vegetales van transformando aquellos alcaloides en glucósidos; cabría decir que el trabajo químico en las plantas es más perfecto que en los animales. Pero también la inoculación de sustancias

(*resorbido*) por la corriente sanguínea, y esto se obtuvo primero haciendo estancar la sangre venosa que se halla en el punto que se debe operar, impidiendo su circulación. Más tarde logróse el mismo fin enfriando fuertemente la región interesada, mediante la rápida evaporación de *cloruro etílico* o *metílico*.

Para las operaciones quirúrgicas internas (p. ej., en el tórax), se descubrió recientemente la acción maravillosa de la *adrenalina*



que contrae fuertemente los vasos sanguíneos con que se pone en contacto hasta expulsar de ellos toda la sangre e impedir que llegue nueva porción, y así el anestésico se mantiene en la región inoculada. Substituyendo la cocaína por la *estovaina* (menos venenosa) se ha logrado también la parcial *anestesia espinal* o medular, que ha permitido realizar en estos últimos tiempos operaciones quirúrgicas difícilísimas en los órganos abdominales, y hasta ha hecho posible el parto sin dolor.

La *adrenalina*  $HO \begin{array}{c} \diagup \\ \text{---} \\ \diagdown \\ OH \end{array} CHOH \cdot CH_2 \cdot NH(CH_3)$  o *suprarrenina* fué obtenida en 1901 por *J. Takamine* de las cápsulas suprarrenales, digiriéndolas repetidamente con agua acidulada a 50-80° en atmósfera de CO<sub>2</sub> para coagular los albuminoides y dejándola al fin una hora a 90-95°. El extracto acuoso se concentra en el vacío, se trata 2-3 veces con alcohol y se filtra; el filtrado, una vez expulsado el alcohol por destilación en el vacío, se alcaliniza con amoníaco y así al cabo de algunas horas se separa adrenalina bruta; se trata con alcohol acidulado y se precipitan las impurezas tratando con mucho éter, se filtra, se repite la evaporación y precipitación con amoníaco, hasta tener adrenalina pura que se transforma en borato estable al aire. Sintéticamente se prepara de diversos modos: p. ej. tratando la cloroacetopirocatequina (obtenida de la pirocatequina y ácido cloracético) con exceso de metilamina, se forma la metilaminoacetopirocatequina (*adrenalona*), que por reducción forma adrenalina racémica, menos activa que la levógira natural; la separación de los antípodos ópticos se consigue preparando las sales del ácido d-tartárico, pues la de base levógira es poco soluble en alcohol metílico. *Nanayoshi Nagai* (1920) trata el aldehído diacetilprotocatequina con una molécula de nitrometano en presencia de álcalis débiles y cristaliza el diacetoxifenilnitroetanol

(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> · CHOH · CH<sub>2</sub> · NO<sub>2</sub>,

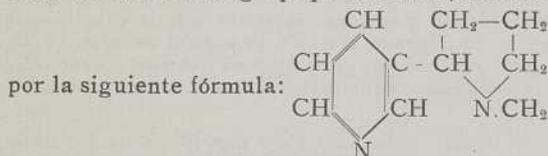
se lava con éter y se trata con zinc y ácido acético en presencia de formaldehído, y así por reducción y simultánea metilación se forma la diacetiladrenalina, se precipita el zinc como sulfato y se hidroliza el éter acético mediante ácido clorhídrico y evaporando en el vacío se obtiene el *clorhidrato de adrenalina*.

no nitrogenadas puede hacer aumentar la formación de alcaloides: así la glucosa inyectada en el tabaco aumenta en 40 % la formación de nicotina.

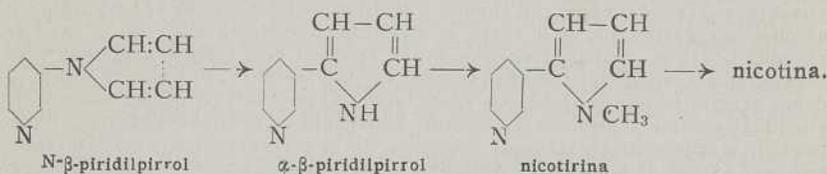
El consumo de los alcaloides va aumentando en todas las naciones, e Italia importó (sin contar la quinina) 14200 Kg en 1908, 17320 Kg en 1910 21298 Kg en 1911 por 1064900 liras, 19057 Kg en 1913, 18137 en 1917 por 6166600 liras, 33859 Kg en 1919, 44400 Kg en 1920 por 11000000 liras, y 31600 Kg en el primer semestre de 1921 (20000 recibidos de Alemania a cuenta de las reparaciones de guerra). Alemania en 1913 importó 53200 Kg de alcaloides (comprendidos 12500 Kg de quinina) y exportó 317600 Kg (de ellos 208600 de quinina); en 1920 exportó 74700 Kg. La importación española de alcaloides (menos la quinina) y sus sales fué de 768 Kg en 1911, 1429 Kg en 1912, 1070 Kg en 1913 por 128933 pesetas; 2014 Kg en 1916, 4620 Kg en 1917, 2954 Kg en 1918, 3848 Kg en 1919, 12808 Kg en 1920, por 1665040 ptas., 2504 Kg en 1921 por 325520 ptas.

**Conina**  $C_8H_{17}N$  (*coniina*, *conicina*, *cicutina*). Encuéntrase en la cicuta (*conium maculatum*). Su constitución y su síntesis ya han sido estudiadas.

**Nicotina**  $C_{10}H_{14}N_2$  Es una fuerte base divalente que unida a los ácidos málico y cítrico forma el alcaloide venenoso del tabaco. Es un aceite que hierve a 247°; de olor intenso, soluble en agua, en alcohol y en éter; parda al aire. Oxidada con permanganato, forma ácido nicotínico, y como contiene también un grupo pirrolidínico, su constitución está representada



Sintéticamente, se ha obtenido partiendo de  $\beta$ -aminopiridina salificada con ácido múxico, y pasando por los siguientes compuestos:



Prácticamente se obtiene del extracto ordinario de tabaco, diluyéndolo y alcalinizándolo fuertemente con NaOH, para extraerlo después con éter. De la solución etérea se separa el alcaloide agitando con ácido sulfúrico diluido y decantando. Esta solución acuosa ácida se vuelve otra vez fuertemente alcalina, y se bate nuevamente con éter, y la solución etérea se deshidrata con NaOH sólida; el éter se elimina luego por destilación y la nicotina restante se destila en corriente de hidrógeno.

Es un veneno poderosísimo, usado en Medicina contra las irregularidades nerviosas del corazón; en forma de extracto de tabaco se emplea

ventajosamente en agricultura para matar los insectos (1).—La nicotina impura, al 75 %, costaba antes de la guerra a 185 ptas. el Kg, la pura

(1) **El tabaco.** Es una planta herbácea, originariamente anual y ahora a veces bienal, de la familia de las solanáceas, género *Nicotiana* que comprende unas cincuenta especies o subespecies de origen americano, p. ej., la planta del tabaco Virginia (*Nicotiana tabacum*, fig. 99), el tabaco Mariland de grandes hojas (*N. latissima*, *N. rustica*, *N. suffruticosa*, etc.), y se desarrolla en diversas naciones como se puede ver por el siguiente cuadro que indica la producción media del tabaco bruto en diversos países y algunos años antes de la guerra europea:

Países	Produc.	Import. restada la exportac.	Export. restada la importac.	Países	Produc.	Import.	Export.
Estados Unidos de América . . . . .	250000	—	115000	Indias Holandesas . . . . .	24000	—	18000
Indias Inglesas . . . . .	185000	—	—	Japón . . . . .	26000	—	—
Austria-Hungría . . . . .	70000	14000	—	Francia . . . . .	25000	23000	—
Rusia . . . . .	58000	—	5000	Cuba . . . . .	24000	—	13500
Turquía . . . . .	40000	—	11000	Filipinas . . . . .	22000	—	12000
Alemania . . . . .	37000	45000	—	Brasil . . . . .	17000	—	11000
a) Bélgica, b) Argelia, c) Australia, d) Puerto Rico, e) Rumanía, f) Santo Domingo, g) Ceylán, cada una aprox. . . . .	5000	a) 10000 c) 5000 e) 1300	d) 4500 f) 3000 g) 3000	Grecia . . . . .	9000	—	5000
a) Italia, b) Suiza, c) Servia, d) Suecia, cada una de 1500 a . . . . .	2300	b) 5000 c) 1000 d) 4300	—	a) Bosnia, b) Países Bajos, c) Argentina, d) Cochinchina, e) México, cada una aprox. . . . .	3300	c) 5200	—
				a) China, b) Paraguay y restantes países, entre todos . . . . .	120000	—	a) 5500 b) 5000
				Inglaterra . . . . .	—	50000	—

Italia importaba, antes de la guerra, unas 2000 t de hojas de tabaco, por unos 27 millones de liras y exportaba unos 5 millones de liras de tabaco elaborado.

La producción mundial de tabaco bruto oscilaba, antes de la guerra, entre 900 000 t y 1 millón, por valor de 1 200 a 1 400 millones de pesetas.

El precio era de unas 800-1000 pesetas la tonelada para las clases inferiores y 3000 a 4000 pesetas para las superiores (Manila, Habana, Sumatra).

Las plantas comunes de tabaco están poco ramificadas, tienen la altura aproximadamente de 1 m, pero algunos pies exceden de un metro y medio; llevan esparcidos pelos viscosos, las hojas son grandes, ovales, a veces largas y estrechas como las del tabaco chino (*N. chinensis*). Las flores, en racimos corimbiformes terminales, se asemejan a las de la patata, pero generalmente son de color rojo de carne. El cultivo del tabaco requiere un terreno bueno, rico en humus; clima, suelo y sistema de cultivo ejercen gran influencia sobre la bondad del tabaco. La facilidad de la combustión del tabaco en los cigarros depende de la riqueza de la planta en potasa, mientras que los cloruros dificultan la combustión; por este motivo se evita el empleo del estiércol y del cloruro potásico como abonos y se prefieren los sulfatos de potasio y de amonio mezclados con pequeña cantidad de escorias Thomas y un poco de estiércol. Las plantas de las estufas o viveros se replantan hacia marzo y ya en los primeros días de julio se comienzan a separar las hojas secas y sucias próximas al suelo, las ramas inútiles y las flores; luego se separan las otras hojas útiles a medida que comienzan a amarillear, haciéndolas desecar suspendidas en cuerdas o en desecadores de vapor, y finalmente se clasifican y atan en manojos.

En enero las hojas se disponen en montones para provocar la primera fermentación, que da a las hojas color pardo y aroma.

Las hojas llegan a las manufacturas en balas de tela; se verifica un primer escogimiento para separar las hojas destinadas a los diversos tipos de tabaco, luego se sacuden para separar la arena y el polvo; se disponen en capas, regándolas a cada nueva capa con una solución de 5 a 10 %, de cloruro de sodio (esta sal

a 230 ptas. En Italia (y en Francia) los Gobiernos ponen a disposición de los agricultores el *extracto de tabaco* (con 2-10 % de nicotina) para combatir los insectos, a un precio de 3 liras el Kg (en la anteguerra).

es la que hace después a los cigarros higroscópicos) para ablandarlas, con objeto de facilitar las siguientes operaciones y para impedir fermentaciones pútridas; a veces en este estado se deja iniciar en cajones tibios una segunda fermentación que refina las calidades dulces y poco fuertes, y esto mismo lo consiguen algunos mediante lavados con soluciones de sales, de álcalis o de ácidos débiles, y más raramente por torrefacción a 60-70°.

Pero el mejor sabor y aroma se obtiene con el *curtido*, es decir, inmergiendo las hojas en una solución acuosa de substancias azucaradas, varias drogas, salitre, materias colorantes, substancias aromáticas, alcohol, etc. (cada fabricante tiene un sistema especial de curtido); las hojas, una vez escurridas o exprimidas, se dejan en montones más o menos tiempo, hasta que están homogéneamente embebidas.

Con máquinas especiales se cortan o se machacan los nervios de las hojas, y las hojas cortadas se desecan tostándolas en tambores giratorios de plancha metálica, convenientemente calentados; una vez desecadas las hojas deben ser rápidamente enfriadas en corriente de aire, etc. No es lugar éste para describir la ulterior manipulación para preparar los cigarros, los cigarrillos, la picadura de tabaco y el rapé; todas ellas son operaciones exclusivamente mecánicas. En cambio, vamos a señalar las tentativas hechas en estos últimos tiempos para disminuir los efectos nocivos del tabaco. Hoy día en todos los países del mundo se fuma tabaco; parece ser que cuando los españoles ocuparon la América, el uso del tabaco ya era conocido y ellos lo difundieron después y lo trajeron a Europa (por el fraile *Thévet* en 1517), despertando graves aprensiones en todos los países porque hasta entonces la Medicina lo había considerado como muy nocivo para la salud; ya el zar *Miguel Federowitz* en 1613 prohibió el uso del tabaco en sus estados bajo pena de muerte o de desnarigamiento.

*Jacobo I* de Inglaterra en 1619 dictaba un edicto de prohibición del tabaco, definiendo el fumar como «costumbre desagradable a la vista, nauseabunda al olfato, peligrosa para el cerebro, nociva para el pecho, que esparce alrededor del fumador exhalaciones repugnantes»; el Senado de Berna en 1660 castigaba el uso del tabaco como los delitos de hurto y homicidio; *Amurat IV* en 1623 prohibió el uso a los turcos, bajo pena capital, a fin de que no se embriagaren o se hicieren infecundos; en otros estados se castigaba a los fumadores con azotes. Mas por la propia naturaleza humana el fruto prohibido es el más deseado, y no porque sea útil y mucho menos necesario. El uso del tabaco se extendió rápidamente por todas partes, y entonces muchos estados, para refrenar su consumo, cargaron al tabaco con grandes impuestos, y acabaron por hacer de él un monopolio del estado para obtener cuantiosos beneficios para el tesoro.



Fig. 99

**Atropina**  $\text{NC}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3$ . Es el alcaloide de las bayas del *atropa belladonna* y del fruto de la *datura stramonium*. Se usa en soluciones diluidas

Desde entonces ya a ningún gobierno se le ocurrió preocuparse de la salud de los ciudadanos y sí sólo de llenar las cajas del erario.

En Italia el monopolio del comercio del tabaco producía al estado en la anteguerra una utilidad neta anual de aprox. 175 000 000 liras (en 1920 mucho más).

Por el arriendo del monopolio del tabaco ingresaba el gobierno español la cantidad anual de 155 000 000 pesetas (presupuesto para 1913; en 1920-21, unos 133 000 000 ptas.). El importe de las labores de tabacos producidas en las fábricas españolas (Alicante, Bilbao, Cádiz, la Coruña, Gijón, Logroño, Madrid, San Sebastián, Santander, Sevilla y Valencia) fué de 271 133 082 ptas. en el año económico de 1920-21.

La importación de tabaco en *España* fué la siguiente:

Para la Compañía arrendataria:

CLASE	1916	1918	1920		
	Kg	Kg	Kg	Ptas.	Principal procedencia
En rama . . . . .	15 192 007	22 592 564	83 411 435	34 781 271	Filipinas, Brasil, Posesiones holandesas de Oceanía, Estados Unidos.
En puros . . . . .	87 476	182 351	276 282	6 907 050	Cuba, Filipinas.
En cigarrillos y picadura.	18 743	22 018	3 023 047	30 230 470	En 1919 Egipto, en 1920 varia.

Para particulares:

Puros a granel . . . . .	—	152	1 529	38 225	Cuba
Id. envasados . . . . .	10 525	6 216	24 611	615 275	Id.
Cigarrillos . . . . .	221	500	584	5 840	Id.
Picadura . . . . .	75	179	3 997	39 970	Id.

En 1921 la importación para la compañía arrendataria fué de 19 398 470 Kg de tabaco en rama, 212 305 Kg de tabaco en puros, y 2 584 533 Kg de tabaco en cigarrillos y picadura; y para particulares: 16 Kg de puros a granel, 7 778 Kg de puros envasados, 326 Kg de cigarrillos y 1 661 Kg de picadura.

El cultivo del tabaco en *Italia* se halla desde hace algunos años estacionario alrededor de unas 7 800 Ha con una producción de aprox. 60 000 quintales de hoja selecta (1914). La importación italiana en la anteguerra provenía por  $\frac{9}{10}$  de los Estados Unidos de América y el resto de Grecia y de Turquía y se elevaba a 197 000 quintales en 1911, 217 350 quintales en 1912, 254 739 quintales en 1913 por 433 050 000 liras, 166 438 quintales en 1915 y 83 000 quintales en 1920 ( $\frac{2}{3}$  cigarrillos) por casi 300 000 000 liras, contra una exportación de aprox. 5 millones de liras. La importación en 1921 se redujo a la tercera parte. En 1919 la Hacienda monopolizadora vendió al público los diversos tabacos elaborados por aprox. 120 millones de liras.

El consumo medio anual del tabaco por habitante es el siguiente: América del Norte 3,1 Kg, Países Bajos 2,5 Kg, Bélgica 2,8 Kg, Suiza 2,3, Alemania 1,5, Austria-Hungría 1,5, Suecia 1,2, Rusia 0,9, Serbia 0,8, Francia 0,8, Inglaterra 0,7, Italia 0,6, Rumanía 0,2, Dinamarca 0,1 y Finlandia 0,1.

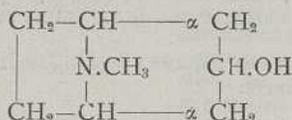
Decíamos que en estos últimos años, para hacer menos nocivo el uso del tabaco (la parte nociva sería especialmente la nicotina, a la cual el hombre se habitúa sin graves inconvenientes, como se habitúa a los climas, a los alimentos, a las bebidas y a las modas más disparatadas), se trató de eliminar la nicotina extrayéndola con varios disolventes, pero junto con ella se extraían también otras substancias que dan aroma al tabaco (D. R. P. 178 962, 197 159 y 212 410 de 1908).

Mejores resultados se alcanzaron con la filtración del humo a través de fibras

por los oculistas por su acción midriática (dilata la pupila) y analgésica (es decir, mitiga el dolor). Es bastante venenosa y funde a  $115^{\circ},5$ . Como entre los productos de las diversas descomposiciones de la atropina se encuentran derivados del eptametileno, pirrolidinas y piperidinas sustituidas, *tropina*  $\text{NC}_8\text{H}_{15}\text{O}$  y *ácido trópico*  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (que es el ácido  $\alpha$ -fenil

$\beta$ -oxipropiónico  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ ), la atropina se considera como un

éter, es decir, como un tropato de tropina, siendo la estructura de la *tropina* (obtenida también por síntesis) la siguiente:



(funde a  $62^{\circ}$ , hierve a  $220^{\circ}$ ).

La *hiosciamina*, estéreoisómero de la atropina, se encuentra en el beleño (*Hyoscyamus niger*) y funde a  $109^{\circ}$ .

La tropina se forma por desdoble de la atropina mediante hidrato de bario; es una base terciaria que contiene un grupo alcohólico secundario y por esto se llama también *tropanol*. Por oxidación con ácido crómico forma primero una cetona, la *tropinona*  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$  y luego el ácido trópico  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{H}$ , a causa de la ruptura del anillo piperidínico.—La tropina con HCl concentrado forma la *tropidina* (o *tropeno*)  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ , que también se obtiene separando  $\text{CO}_2$  de la anhidroecgonina, y constituye una base oleaginosa que hierve a  $162^{\circ}$ .

Otros **alcaloides varios** son: la *veratrina* o *cevadina*  $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NO}_9$  que se encuentra en el *veratrum album*; la *esparteína*  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$  que se halla en el *sparticum scoparium*; la *sinapina*  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{NO}_6$  que se halla en las semillas de mostaza blanca y se puede considerar como derivada tanto de la colina como del ácido sinápico  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (ácido dimetiltrioxicinámico); la *hidrastina*  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_6$  que se extrae de las raíces del *hydrastis canadensis*, tiene propiedades análogas a las del cornezuelo de centeno y por oxidación forma *hidrastinina*  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Morfina**  $\text{NC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3$ . El látex de las cápsulas de *papaver somniferum* cuando se ha coagulado forma el *opio*, que junto con grasas, resinas, gomas, azúcares, ácidos, sustancias proteicas y varios alcaloides, con-

y tejidos antes de llegar a la boca, y en efecto, con el procedimiento de *Thoms* (D. R. P. 145727) se obtienen satisfactorios resultados aplicando a la boquilla un pequeño copo de algodón embebido de cloruro férrico o sulfato ferroso amoniacal, que retiene todos los aceites etéreos ardientes, el ácido sulfhídrico, buena parte del ácido cianhídrico y casi toda la nicotina y sus derivados básicos que se encuentran en el humo. Se ha aplicado también el tratamiento del tabaco bruto con ozono para facilitar la eliminación de la nicotina, para aumentar la combustibilidad y para mejorar la calidad. También se aumenta el aroma del tabaco agregándole pequeñas cantidades de metileugenol o metilisoegenol.

tiene notables cantidades de morfina (aproximadamente 10 %). La morfina es poco soluble en agua, funde a 230° descomponiéndose, es inodora, tiene propiedades narcóticas y analgésicas, y por esto se emplea en Medicina en estado de clorhidrato  $\text{NC}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Es una base terciaria de carácter fenólico. Destilada en presencia de polvo de zinc produce piridina, pirrol, quinolina y fenantreno.

La morfina se extrae del opio agotándolo con agua; el extracto acuoso evaporado se trata con carbonato sódico para precipitar todos los alcaloides del opio (una veintena, aproximadamente); al cabo de 24 horas se lava el precipitado con agua y después con alcohol, el cual separa las resinas y todos los alcaloides, menos casi toda la morfina. Este residuo de morfina bruta se disuelve en ácido acético (que deja sin alterar las impurezas de narcotina), se filtra sobre carbón animal y se pone otra vez en libertad la morfina pura con amoníaco, se lava con agua fría y se deseca. Para obtenerla purísima se hace cristalizar varias veces con alcohol y un poco de carbón animal.

La acción del opio sobre el organismo humano es análoga a la de los demás *estupefacientes*, hallándose comprendida entre la de los más suaves (alcohol, éter) y la de los más enérgicos (cocaína, pág. 404). La *morfino-mania*, es decir, el uso y abuso del opio, fumado con tabaco o solo, es antiguo y está todavía arraigado en diversos pueblos, y especialmente en China, donde asume la importancia de un verdadero peligro social que conduce a la decadencia y a la ruina de aquella población (1).

---

(1) *Ch. C. Taylor* en la *Contemporary Review* de enero de 1913 describió la gravedad e inmoralidad del tráfico del opio que Inglaterra favorecía e imponía a China con tratados estipulados después de dos guerras (1839-1842 y 1856-1858) y confirmados más tarde (1876) a pesar de las protestas del gobierno chino; todo ello para favorecer a los productores ingleses de opio y al gobierno inglés de la India, que tiene el monopolio del comercio del opio, del cual obtuvo en 1907 más de 80 millones de pesetas, correspondiendo 63 millones al exportado a China. Sólo a partir de 1908, por iniciativa del virrey de la India Lord *Morley*, Inglaterra se conformó con disminuir en 5000 cajas anuales la exportación de opio a China, de modo que en 1916 cesase toda exportación.

También las colonias holandesas, Java y Sumatra y la Indochina francesa, las colonias portuguesas de Macao, donde se preparaba todo el opio para fumar, y hasta los Estados Unidos de América que obtenían algunos millones de pesetas anuales por los derechos de aduanas que gravaban el opio consumido por la numerosa población china de los diversos estados, tenían gran interés en arruinar el organismo de millones de chinos para conseguir espléndidas ganancias. Pero como la morfino-mania había acabado por extenderse también a las familias de la más alta sociedad de las colonias inglesas, holandesas, francesas y de la misma población yankee, finalmente a principios de 1912 se convocó una conferencia internacional en La Haya entre todos los Estados interesados y se estipuló una convención por la cual todos se comprometieron a combatir el uso del opio. La guerra europea de 1914-1918 retrasó un poco la aplicación de esta convención, pero el problema estaba teóricamente resuelto, y si es verdad que todavía persiste un fuerte contrabando (a principios de 1922 China ha tenido que prohibir el aterrizaje de aeroplanos en su suelo, porque por este medio se hacía un intenso contrabando de opio), es probable que en un porvenir muy próximo China quedará completamente salvada de la terrible plaga que la minaba, pues en 23 enero de 1922 se firmó por todas las naciones en La Haya el compromiso de dictar leyes para combatir de todos modos el comercio ilícito del opio. Italia dictó el correspondiente decreto-ley en 9 febrero de 1922.

La acción del opio es debida a la presencia de diversos alcaloides, que A. Pictet ha clasificado así: 1.º, *grupo de la morfina*, que comprende:

*morfina*  $C_{17}H_{17}NO(OH)_2$ , *codeína*  $C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)$ ,  
*seudomorfina*  $[C_{17}H_{16}NO(OH)_2]_2$ , *tebaína*  $C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ ;

2.º *grupo de la papaverina*, que comprende especialmente derivados de la isoquinolina que ejercen una acción fisiológica grave:

*papaverina*  $C_{16}H_9N(OCH_3)_4$ , *laudanina*  $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$ ,  
*laudanidina*  $C_{17}H_{15}N(OH)(OCH_3)_3$ , *laudanósina*  $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_4$ ,  
*codamina*  $C_{18}H_{18}NO(OH)(OCH_3)_2$ , *criptopina*  $C_{19}H_{17}NO_3(OCH_3)_2$ ,  
*narcotina*  $C_{19}H_{14}NO_4(OCH_3)_3$ , *oxinarcotina*  $C_{19}H_{14}NO_5(OCH_3)_3$ ,  
*protopina*  $C_{20}H_{19}NO_5$ , *narceína*  $C_{20}H_{18}NO_5(OCH_3)_3$ ,  
*tritopina*  $(C_{21}H_{27}NO_3)_2O$ , *meconidina*  $C_{21}H_{23}NO_4$ ,  
*papaveranina*  $C_{21}H_{24}NO_5$ , *gnoscopina*  $C_{22}H_{33}NO_7$ ,  
*lautopina*  $C_{23}H_{25}NO_4$ , *santalina*  $C_{37}H_{30}O_9$ ,  
*hidrocotarnina*  $C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3)$ , *berberina*  $C_{20}H_{17}NO_4$ .

El opio contiene además *ácido mecónico*  $C_7H_4O_7$  unido a varios alcaloides; y también contiene: cera, sustancias proteicas, caucho, sustancias pécticas y mucilaginosas, ácidos láctico y sulfúrico, sales amónicas, etc.

Un buen opio contiene de 8 a 24 % de agua, 3,5 a 5 % de cenizas, 45 % de extracto acuoso, 9,15 % de morfina, 5 % aproximadamente de narcotina, 0,8 % de papaverina, 0,4 % de tebaína, 0,3 % de codeína, 0,2 % de narceína.

Un buen opio costaba en la anteguerra de 35 a 40 ptas. el Kg; la morfina pura, cristalizada, a 600 ptas. el Kg; el clorhidrato a 450. Alemania en 1905 importó 687 quintales de opio, por 1630000 ptas.; China importó 26000 quintales en 1908, unos 25000 quintales en 1909, y casi 20000 quintales en 1910. Inglaterra en 1910 importó unos 2200 quintales de opio y exportó 225 quintales en 1911. Los Estados Unidos de América en 1911 importaron 3000 quintales de opio.

**Cocaína**  $NC_{17}H_{21}O_4$ . Obtiénese junto con otros alcaloides que la acompañan (*cinamilcocaína*, *cinamilecgonina*, *cocamina* o  *$\alpha$ -truxilina*, *igrina* etc.) de las hojas de coca (*Erythroxylon coca*), pequeño arbusto que crece en Perú, Bolivia, Colombia, Brasil, Argentina y ahora se cultiva también en Ceylán y en Java. Solos Perú y Bolivia producen anualmente unos 150000 quintales de *hojas de coca* secas, que contienen 0,5-2,6 % de diversos alcaloides, siendo 0,2-0,8 % cocaína; pero no se conservan más de seis meses. La mayor parte de esas hojas las consumen los indígenas como masticatorio, en parte son elaboradas en el mismo país de origen para preparar cocaína bruta, con 80-90 % de cocaína y 10-20 % de otros alcaloides, que se expide luego a Hamburgo y Londres. Las hojas secas se vendían en Londres antes de la guerra a unas 200 ptas. el quintal (1).

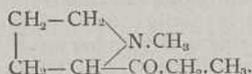
(1) **Fabricación de la cocaína y de la igrina.** Las hojas frescas de coca son puestas a secar al sol por los indígenas, y luego se elaboran en establecimientos

Tanto la cocaína como los demás alcaloides que la acompañan en la hoja de coca, derivan de una base única, la *ecgonina*, de la cual se obtienen luego separadamente; por lo tanto de las hojas se obtiene primero la *ecgonina*.

Es levógira, funde a 98°, tiene acción analgésica, y se emplea abusivamente como activísimo *estupefaciente* (1). Se emplea en oculística y en cirugía para producir anestésias locales (*Kaffer* 1884).

especiales, haciéndolas macerar, previa pulverización, en calderas de cobre con una solución diluida de sosa, a la cual se agrega simultáneamente petróleo (la fracción que destila entre 200° y 250°) de modo que se forme una pasta blanda que se mezcla bien calentando débilmente con serpentines de vapor. Las bases, o sea los alcaloides, son liberadas de los ácidos con los cuales estaban combinadas y entran en disolución en el petróleo. Toda la masa se exprime bien con presión de aire sobre filtros con objeto de recoger toda la parte líquida, solución acuosa y petróleo, la cual por el reposo se separa en dos estratos y se decanta así el estrato de petróleo, que contiene los alcaloides; el residuo que quedó en el filtro se trata varias veces del mismo modo hasta agotarlo. Del petróleo se obtiene la cocaína sacudiéndolo con ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos, hasta reacción casi neutra o ligeramente ácida de la masa; se decanta el petróleo, para reutilizarlo en sucesivas operaciones; del líquido acuoso ácido se separan cristales blancos de clorhidrato o sulfato de cocaína que se recogen en un filtro. También del líquido acuoso que queda después de la decantación del petróleo se obtiene algo de cocaína concentrando y neutralizando con ácido clorhídrico. Todo el clorhidrato de cocaína bruto así recogido y desecado tiene un título de 80-95 %, y se exporta a Europa, donde las grandes fábricas especializadas extraen la cocaína pura y la *igrina* que siempre la acompaña. Los métodos usados para esta separación y purificación se mantienen secretos, pero substancialmente consisten en tratar el clorhidrato bruto de cocaína con una solución de sosa para poner en libertad los alcaloides; se sacude luego con éter para disolver la cocaína, y en cambio la *igrina* no se disuelve; decántase la solución etérea, destíllase el éter y la cocaína restante se disuelve en ácido clorhídrico diluido, se reprecipita con sosa, se filtra, se redisuelve con ácidos y así se repite varias veces esta operación hasta obtener una cocaína que del alcohol cristalice purísima; entonces se transforma en clorhidrato puro neutralizándola exactamente con HCl puro, se concentra en el vacío hasta sequedad y se recristaliza con una mezcla de alcohol y éter o con éter de petróleo.

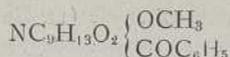
El líquido acuoso restante, una vez separada la solución etérea de cocaína, contiene la *igrina*, la cual se separa por destilación con vapor de agua o extrayéndola con cloroformo, y así se obtiene en forma de un aceite que se rectifica destilándolo al vacío a 92-94°; este alcaloide es un derivado cetónico del hidrometilpirrol de la siguiente constitución:



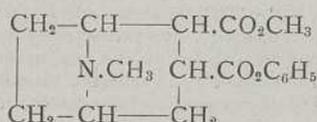
*Precios:* la cocaína pura antes de 1885 costaba casi 20000 ptas. el Kg; en 1887 costaba 3500; en 1906, 560, y en 1913, 290 ptas. el Kg. Durante la guerra y después de la guerra subió el precio a cifras elevadísimas.

(1) **Los efectos de los estupefacientes.** La cocaína ejerce influencia sobre el sistema nervioso, y sus efectos son análogos a los del alcohol, del éter, de la morfina (pág. 395). Aunque la cocainomanía hubiese ya conquistado algunos grupos de las clases elevadas en las capitales de las diversas naciones, y especialmente en París, la verdadera epidemia gravísima de cocainomanía se desarrolló durante la guerra europea, y después de ella, transtornando numerosos jóvenes de las clases media y elevada y conduciéndolos a la degeneración moral y a la descomposición psíquica del organismo. El cocaínismo ha sido y es un ver-

Con ácidos enérgicos en caliente se desdobra en alcohol metílico, ácido benzoico y *ecgonina*  $\text{NC}_9\text{H}_{13}\text{O}_2$  (*Lossen* 1865), que es el derivado  $\alpha$ -carboxílico de la tropina; y como con alcohol metílico y ácido benzoico regenera la cocaína, ésta debe contener los siguientes grupos.



lo cual queda confirmado por su preparación sintética (algo complicada). Su constitución es la siguiente (*Willstätter* 1898):



el grupo característico (*anestesióforo*) es el radical benzolico, y eliminando el  $\text{CH}_3$  unido al nitrógeno, o el grupo  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , las propiedades anestésicas son muy poco o nada alteradas; por otra parte, casi todos los éteres aminobenzoicos son *anestésicos locales suaves* (*Einhorn* y *Hein* 1897), p. ej., la *anestésina* o éter p-aminobenzoico  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . El carácter anestésico de estas sustancias resulta reforzado si en vez

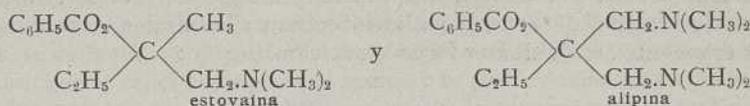
dadero azote de la postguerra, porque se sabe que a los casos graves y desesperados que se han curado en los manicomios y otras casas de salud, corresponden numerosos casos menos graves, pero no menos fatales, que se hallan difundidos por todas partes, y especialmente en los grandes centros donde se hace un activo contrabando de tan perniciosa droga.

En los primeros tiempos de usarla, y por pequeñas dosis, la cocaína obra como *excitante* o embriagadora como el alcohol, pero después obra como *paralizante*, de suerte que el abuso y las dosis crecientes en que se busca los efectos que primero se obtenían con dosis menores, acaban por producir efectos opuestos a los deseados, y a la impotencia se agrega el enflaquecimiento y el embrutecimiento general del organismo. Las dosis siempre crecientes de cocaína (algunos individuos llegan a dosis de 7 gramos diarios) a que fatalmente está impelido el cocainómano conducen al envenenamiento crónico, a disturbios digestivos, fuertes palpitaciones del corazón, midriasis pupilar, calambres, vértigos, delirios, accesos convulsivos, alucinaciones, manía persecutoria, postración general del organismo. El cocainómano envejece precozmente, su rostro se vuelve inexpresivo, atontado, la inteligencia se ofusca, el sentido moral se embota y se pervierte. El delirio alucinatorio y de persecución lleva a veces al homicidio, pero más a menudo al suicidio. Víctimas más frecuentes del cocainismo son los organismos ya averiados, como los histéricos, neuróticos, desequilibrados y degenerados, quienes, antes que otros, deben ser reclusos en las casas de salud y en los manicomios, porque si se dejasen libres constituirían un grave peligro para los demás. Con curas largas y pacientes se logra a veces deshabituarse a esos desgraciados del uso de la cocaína, y si perseveran en la abstinencia, pueden salvarse.

Por todas estas graves consecuencias, en los principales Estados ha sido prohibido, en la postguerra, el libre comercio de la cocaína, pero circulan todavía grandes cantidades por el intenso contrabando, excitado por los enormes precios del producto y por el estímulo de desear el fruto prohibido.

El cocainismo, más que por leyes represivas, podrá curarse y vencerse por una sana propaganda moral y por el ejemplo de elevación cívica que deben dar las clases más cultas y más altas de la escala social.

de  $\text{NH}_2$  existen grupos  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  unidos de preferencia a otros grupos metílicos, p. ej.:



preparadas por la casa Bayer en 1905; ambas son mucho menos venenosas que la cocaína, pero no poseen la propiedad de ésta, de constreñir los vasos sanguíneos; para tal objeto se mezclan con *adrenalina*, que posee muy marcada la misma propiedad, junto con la de disminuir la toxicidad de diversos alcaloides, especialmente de la cocaína.

Cuando el precio de la cocaína era todavía muy elevado, se prepararon numerosos *substitutivos* de la cocaína, como anestésicos locales, pero pocos fueron los que lograron tener éxito práctico; tales fueron la *eucaina*  $\beta$  (o-benzoato de trimetil- $\gamma$ -oxipiperidina), la *olocaina* (M. L. B. de 1897) de la condensación de fenacetina y p-fenetidina (a pesar de faltar el grupo anestesióforo benzóilico), la *acoína* (clorhidrato de diparaanisil-p-fenetilguanidina), etc.

**Narcotina**  $\text{NC}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$ . Está contenida en la proporción de 6% en el opio, funde a  $126^\circ$ , es una débil base terciaria poco venenosa y contiene tres grupos oximetílicos.

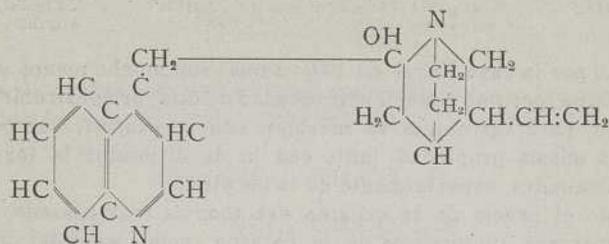
De la narcotina, por hidrólisis, se obtiene el *anhidrido del ácido mecónico*  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$  y la *cotarnina*  $\text{NC}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3$ , que es un derivado de la isoquinolina y con bromo da dibromopiridina.

**Estricnina**  $\text{N}_2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$ . Está contenida junto con la *brucina*  $\text{N}_2\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$  y la *curarina* en las semillas de la *Strychnos nux vomica* (*nuez vómica*). Son venenos muy enérgicos que producen la muerte aun en pequeñas dosis, causando contorsiones tetánicas en los músculos; la curarina se usa como antídoto de los demás alcaloides. La estricnina funde a  $265^\circ$ , es una base terciaria monovalente, poco soluble en agua; fundida con potasa da indol y quinolina; destilada con cal forma  $\beta$ -*picolina*.

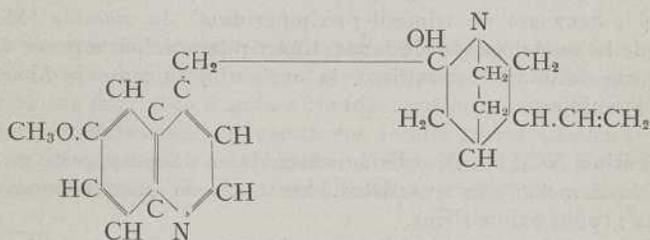
**Quinina**  $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Hasta ahora, de la corteza de los árboles del género *Cinchona* se han aislado hasta 24 alcaloides, de los cuales el más importante es la quinina, siguiendo luego la *cinconina*  $\text{N}_2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ; ambas, aunque en distinto grado, dotadas de poder febrífugo; entre los demás alcaloides se halla la *hidroquinina*  $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , la *cinconidina*  $\text{N}_2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$ , la *hidrocinconidina*  $\text{N}_2\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}$ , la *quinidina*  $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , etc.

La quinina es levógira, poco soluble en agua, funde a  $177^\circ$ , y cuando cristaliza con  $3\text{H}_2\text{O}$  funde a  $57^\circ$ , tiene intenso sabor amargo y es inodora. Es una base divalente con dos átomos de nitrógeno terciarios, capaz de salificarse con dos equivalentes de ácidos, dando entonces a menudo soluciones acuosas con fluorescencia azulada característica de la quinina. Contiene un oxhidrilo y un oximetilo, y aunque su fórmula de constitución no esté todavía completamente elucidada, debe estar formada por dos sistemas cíclicos  $\text{NC}_{10}\text{H}_{15}(\text{OH}) - \text{NC}_9\text{H}_5.\text{OCH}_3$ , de los cuales el pri-

mero tiene alguna analogía con la tropina y el segundo está formado por la 5-metoxiquinolina, la cual, por otra parte, se obtiene fundiendo la quinina con potasa. W. Königs, después de prolongados estudios, llegó a la conclusión (1906-1907) de que a la cinconina y a la quinina corresponden probablemente las siguientes fórmulas de constitución:

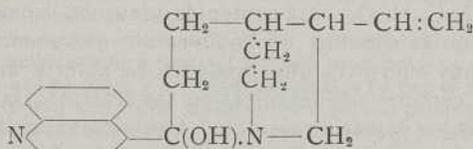


cinconina



quinina

Rabe en cambio (1906-07) propuso para la cinconina la siguiente fórmula:



que está de acuerdo con la reacción Beckmann de las oximas.

Entre los diversos productos de oxidación de la quinina figura el ácido quínico  $\text{NC}_9\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

En Medicina, para combatir la fiebre, y especialmente las fiebres palúdicas, se usa el sulfato neutro de quinina ( $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ) $\cdot\text{SO}_4\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (en el alcohol cristaliza con 2  $\text{H}_2\text{O}$ ), o bien el clorhidrato de quinina  $\text{N}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  que es mucho más soluble en agua.

El bisulfato de quinina, o sulfato ácido, contiene una molécula de quinina por una de ácido sulfúrico (1).

(1) Como la quinina y sus verdaderas sales son muy amargas, se trató en diversas ocasiones de preparar sales menos o nada amargas y en 1896 se entregó al comercio la euquinina (Zimmer D. R. P. 91370 y 118352) insípida, presentada como etilcarbonato de quinina  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})$  y en 1902 apareció la aristoquina preparada por Bayer y Zimmer (D. R. P. 105666 de 1898) insípida y presentada como carbonato de quinina:  $\text{CO}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O})_2$ . Decíase que 2 gramos de

La extracción de los alcaloides de las cortezas de las quinas se puede realizar del modo siguiente: Pulverízase la corteza finamente en morteros con majadero y después en molinos especiales; fórmase una papilla con lechada de cal en tinas provistas de agitadores; trátase con aceite de parafina, se calienta con vapor indirecto y así el aceite disuelve todos los alcaloides; por el reposo se separa el aceite y se puede decantar; el residuo se vuelve a tratar otro par de veces con aceite de parafina para agotarlo. Las diversas porciones de aceite se reúnen y mezclan íntimamente con una solución diluída de ácido sulfúrico, que subtrae al aceite todos los alcaloides en estado de sulfatos solubles. En vez de aceite de parafina algunos usan éter o bencina o ligroína, etc., trabajando en aparatos cerrados; la solución alcalóidica se destila en recipientes cerrados para recuperar los disolventes y el residuo resinoso se extrae con ácido sulfúrico diluído para disolver los alcaloides. De los diversos métodos usados para separar entre sí los principales de estos alcaloides (quinina, cinconina, quinidina, cinconidina) mencionaremos el siguiente: La solución de los sulfatos de los alcaloides se calienta y se neutraliza con sosa; por enfriamiento y prolongado reposo se separa cristalizado, pero impuro, el sulfato de quinina, mezclado con sulfato de cinconidina y de *hidroquinina*; esta mezcla se redisuelve en ácido sulfúrico diluído y así se forma bisulfato de quinina que cristaliza fácilmente, mientras los otros quedan en disolución. Para obtener sulfato de quinina puro se disuelve el bisulfato en agua caliente y se neutraliza exactamente con sosa; por enfriamiento cristaliza el sulfato puro.

Si se quiere obtener la quinina libre, se disuelve el sulfato en agua caliente y se precipita la quinina grumosa con amoníaco, se deja enfriar en agua, y entonces el hidrato de quinina formado se vuelve cristalino, adicionando tres moléculas de agua de cristalización; recógese en un filtro y se lava hasta que desaparece la reacción de los sulfatos.

La purificación de la quinina no es fácil, y algunos la consiguen precipitando el alcaloide de sus soluciones con sal de Seignette, en estado de tartrato.

**ESTADÍSTICA.** El bisulfato de quinina costaba antes de la guerra a unas 35 ptas. el Kg, el sulfato a 40, el clorhidrato a 50. La producción mundial de corteza de quina en 1916 fué de 1200000 quintales.

Antiguamente la cincona fué también extensamente cultivada en Ceylán, que en 1875 exportó 90 quintales de corteza y en 1885 más de 5000 quintales, pero luego a causa de la sobreproducción, los precios dejaron de ser remuneradores y el cultivo fué casi abandonado y substituído por el del caucho; y así en 1915 Ceylán exportó sólo 100 quintales de corteza. En cambio el cultivo se extendió en las regiones meridionales de la península índica inglesa, que en 1919 exportó 10500 quintales de corteza

---

estos productos producían el mismo efecto que 1 gramo de quinina. Pero *P. Biginelli* en 1914 demostró que tales productos nada tienen de sales del ácido carbónico, y que el verdadero carbonato de quinina es también muy amargo; la acción sobre el organismo es mínima y lentísima al lado de la que ejerce la quinina, y la composición es, por lo que respecta a la equinina,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2)$  o sea *éter etilquinincarbónico* y en cuanto a la aristoquinina,  $\text{CO}(\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_2)_2$  o sea *carbonilquinina*.

y en 1916 casi 9000 quintales. En *Java* la producción comenzó en 1879, y en 1889 la exportación de corteza fué de 30000 quintales, en 1910 de 95000 quintales y en 1915 de unos 105000 quintales, de los cuales se elaboraron 15000 en la fábrica de quinina de la isla de Baudoeng que produce anualmente casi 900 quintales de sales de quinina. La producción mundial de corteza de quina en gran preponderancia se vende a subasta en el mercado internacional de Amsterdam, con un título medio correspondiente a unos 6,5 % de sulfato de quinina (1).

(1) En 1914 existían 3 fábricas de quinina y sus sales en Alemania, 2 en Holanda, 1 en Inglaterra, 3 en Francia, 2 en América y 1 en Java.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron 1600 t de corteza de quina y por 2400000 ptas. de sulfato de quinina y de varios alcaloides.

*Inglaterra* en 1911 importó 1020 t de corteza de quina y por 2450000 ptas. de sales de quinina (exportó por 1875000 ptas. de sales de quinina).

En 1898 *Alemania* importó 3537 t de corteza de quina por valor de aproximadamente 3200000 ptas.; en 1905 la importación fué de 2594 t por valor de 4200000 ptas., y en 1913, 3262 t por 4 millones de ptas.; en 1905 *Alemania* exportó 1404 quintales de quinina y sus sales por valor de 5600000 ptas. y 461 quintales de otros alcaloides por 10600000 ptas.; en 1908 unos 1500 quintales a 28 ptas. el Kg y en 1913, 2056 quintales de sales de quinina por 7500000 ptas.

*Italia* en 1904 importó 1627 quintales (en 1908, 1384 quintales) de corteza de quina por 341670 liras. En 1878, en los tiempos de la *Fábrica Lombarda* de quinina de Milán, Italia consumía 10000 Kg de quinina (de ellos procedían 5000 de la mencionada fábrica, la cual enviaba además 20000 Kg a Rusia, a 700-800 liras el Kg); a causa de malas especulaciones comerciales la *Fábrica Lombarda* fué definitivamente cerrada en 1905. Desde 1902, a consecuencia de los importantes estudios de *Rosse Grassi* y de *Celli* sobre la *malaria* (infección transmitida por el mosquito anofeles, y contra la cual es posible inmunizarse tomando ligeras dosis de quinina un par de veces por semana) el gobierno monopolizó la quinina para distribuirla a bajo precio y gratuitamente en los focos palúdicos. Los benéficos resultados obtenidos resaltan en las siguientes cifras: en 1902-1903 el consumo de quinina del Estado fué de 2242 Kg; en 1903-04 fué de 7234 Kg; en 1904-05, 14071 Kg; en 1905-06, 18712 Kg; en 1906-07, 21723 Kg; en 1908-09, 23635 Kg; en 1911, 22795 Kg; mientras la mortalidad por las fiebres palúdicas, que en 1887 fué de 21000 y en 1900 fué de 15865, en 1902 se redujo a 9908, en 1904 a 8501, en 1906 a 4690, en 1909 a 3463 y en 1910 a 3619. Además de estas ventajas, el gobierno ganó en 1906, por la venta de la quinina del Estado, más de 296000 liras y en 1911, 843300 liras. Actualmente en Italia casi no se fabrica quinina, pero se importan del extranjero las siguientes sales, que se transforman en pastillas para ser vendidas casi a precio de coste con objeto de combatir el paludismo: 57530 Kg en 1912 por 2186140 liras, 91613 Kg por 9161300 liras en 1916, 97248 Kg en 1919 por 20598080 liras, 77556 Kg por 30000000 de liras en 1920.

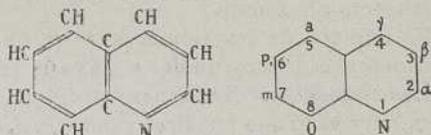
*España*, donde también causa estragos el paludismo (se calcula que en la cuarta o quinta parte de los Ayuntamientos existe paludismo), importó las siguientes cantidades de quinina y sus sales: 5044 Kg en 1911, 4256 Kg en 1912, 4283 Kg en 1913 por 185668 ptas., 5234 Kg en 1916 por 226894 ptas., 3889 Kg en 1918 por 167288 ptas.; 5979 Kg en 1919 por 259190 ptas., 5634 Kg en 1920 por 244234 ptas. (procedencia principal: Francia, Inglaterra), 3776 Kg en 1921 por 163690 ptas.—La importación española de los demás alcaloides y sus sales fué de 2041 Kg en 1916 por 261820 ptas., 4620 Kg en 1917 por 600600 ptas., 2954 Kg en 1918 por 384020 ptas., 3848 Kg en 1919 por 500240 ptas., 12808 Kg en 1920 por 1665040 ptas., provenientes principalmente de Francia; 2504 Kg en 1921 por 325520 ptas.

Calculábase en 400000 Ha la extensión de los terrenos pantanosos en España, y en 300000 enfermos los que anualmente produce la existencia de estos terrenos.

### 5. Quinolina y sus derivados

Entre la quinolina o quinoleína y la piridina existen relaciones semejantes a las que existen entre la naftalina y el benceno.

**Quinolina**  $C_9H_7N$  o sea



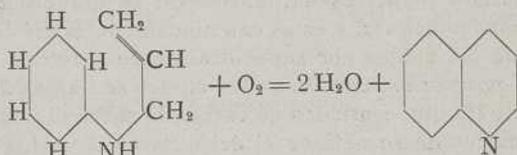
Se encuentra en el alquitrán de huesos y también en el de carbón; pero actualmente se prepara pura por la síntesis de *Straup*.

Es un líquido muy refringente, incoloro, de olor especial.

El peso específico es 1,1081 a 0°; hierve a 236°. Su carácter es de base terciaria (nitrógeno sin hidrógeno). Con ácidos forma sales, p. ej., el bicromato de quinolina  $Cr_2O_7H_2(C_9H_7N)_2$ ; es poco soluble en agua.

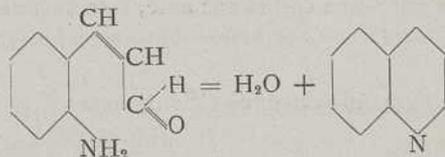
De las diversas síntesis se deduce su constitución:

1.º Calentando la *alilanilina* con  $PbO_2$  al rojo:



2.º *Skraup* calienta la anilina con glicerina, ácido sulfúrico y nitrobenzeno; se forma acroleína, y ésta da  $C_6H_5N=CH-CH=CH_2$  *acroleinilina* sobre la cual el nitrobenzol actúa puramente como oxidante, y puede también ser substituído por  $As_2O_3$ . *Margosches* (1904) propuso substituir el nitrobenzeno con óxidos raros del grupo del cerio, como oxidantes para la síntesis de la quinolina.

3.º El aldehído ortonitrocínámico por reducción da aldehído o-amino-cínámico, el cual pierde 1 mol. de  $H_2O$  y da quinolina, quedando así demostrado que ésta es un ortoderivado del benceno:



Con la oxidación, se ataca primero al núcleo benzólico y la quinolina da un ácido quinólico bibásico , el cual destilado con cal da la

piridina ; así se puede afirmar con seguridad que la quinolina con-

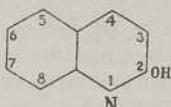
tiene un anillo bencénico y uno pirídico, como había desde hacía tiempo previsto *Guillermo Körner*. Es análoga a la naftalina, en la cual el lugar de un  $\alpha$  CH está ocupado por 1 átomo de nitrógeno. Los enlaces internos de la quinolina están indicados en las fórmulas de constitución antes representadas; y que realmente existen, por lo menos en parte, dobles enlaces olefinicos, resulta también del comportamiento de la quinolina con respecto al ozono.

El número de los isómeros de la quinolina es grandísimo: 7 mono-substituidos, 21 bisubstituidos y más aún trisubstituidos.

Los lugares se distinguen mediante números o mediante las letras  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , para el grupo pirídico, y *o*, *m*, *p*, *a*, (orto, meta, para, ana) para el grupo bencénico.

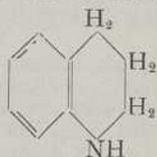
La determinación de la constitución de los derivados de la quinolina puede llevarse a cabo mediante la síntesis general de Skraup, con anilinas variamente substituidas, que llevan los grupos substituyentes al núcleo bencénico, y en muchos casos se saca partido del método de oxidación, teniendo en cuenta que ordinariamente es atacado el núcleo bencénico y no el pirídico, y así es fácil saber si el grupo substituyente estaba en uno u otro núcleo.

Los *sulfoácidos* (o ácidos sulfónicos) de la quinolina fundidos con potasa dan las *oxiquinolinas*, y éstas calentadas con KCN forman las *cianoquinolinas*, de las cuales por saponificación se obtienen los correspondientes ácidos *quinolincarboxílicos*, de los cuales se llaman ácidos *quinolínbenzócarboxílicos* los que contienen el carboxilo sobre el núcleo bencénico. Oxidando la cinconina se obtiene el ácido *cincónico*  $C_9H_6N(CO_2H)$  (funde a  $254^\circ$ ) que es el ácido  $\gamma$ -*quinolincarbónico* y de él se deriva el ácido *quinico*  $C_9H_5N(OCH_3)(CO_2H)$  (p.  $\gamma$ ) constituido por prismas amarillos que funden a  $280^\circ$ . Oxidando la acridina se forma el ácido  $\alpha$ - $\beta$ -*quinolindicarbónico* o ácido *acridico*.

El *carbostirilo* es la 2-oxiquinolina . Tiene los caracte-

res de los fenoles, se disuelve en los álcalis, se reprecipita con  $CO_2$ , etc.

Reduciendo la quinolina con H nascente, éste se une al núcleo nitro-

genado y forma la *tetrahydroquinolina*  $C_9H_{11}N$ , o sea , que se

comporta como una amina aromática secundaria ( $>NH$ ).

Prosiguiendo la reducción, se adiciona hidrógeno también al núcleo del benceno, formando la *decahydroquinolina*  $C_9H_{17}N$  que se confunde con una amina de la serie grasa.

La *quinaldina*  $C_{10}H_9N$  es la  $\alpha$ -*metilquinolina*, hierve a  $246^\circ$  y se encuentra en el alquitrán de hulla; con anhídrido ftálico da una hermosa materia colorante: el *amarillo de quinolina*  $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ .

Si se calienta la quinolina con sodio metálico se obtiene la *diquinoli-*

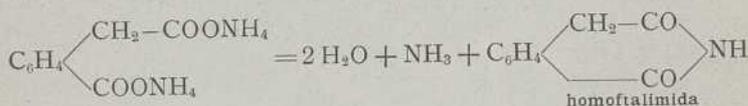
lina  $C_9H_6N=C_9H_6N$ , análoga al dipiridilo y al difenilo. Cuando la quinolina se polimeriza, se forma la *diquinolina*  $(C_9H_7N)_2$  que cristaliza en agujas amarillas.

La *oximetilquinolina*  $C_9H_6N(OCH_3)$  corresponde al anisol de la serie quinolinica; se asemeja a la quinolina; sus derivados serían la *talina*  $C_9H_{10}N(OCH_3)$  que es antipirética, y el *analgeno* (o-oxietil- $\alpha$ -benzoilamido-quinolina).

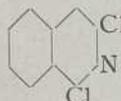
**Isoquinolina**  $C_9H_7N$  o . Es un líquido incoloro que

hierve a 237°; funde a 21°; su sulfato es poco soluble.

\* Puede obtenerse del alquitrán, o por síntesis, calentando la sal amónica del ácido homoftálico:



la cual con  $POCl_3$  da  $C_6H_4 \begin{cases} CH_2-CCl_2 \\ CCl_2 \end{cases} NH$  y eliminando 2 HCl se

obtiene  o sea dicloroisoquinolina.

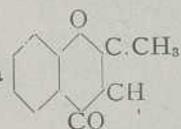
Por oxidación se obtiene una parte de ácido ftálico y una parte de ácido cincomerónico  $C_5H_3N \cdot (COOH)_2$  (derivado de la piridina).

Como no fija ozono, se debe admitir, contrariamente a lo que se creía, que no contiene dobles enlaces olefinicos y que probablemente en ambos núcleos existen enlaces centrales (*Molinari* 1907).

## 6. Derivados de la cromona

Los siguientes núcleos condensados son análogos a la quinolina:

**Cromona**  $C_6H_4 \begin{cases} O-CH \\ CO-CH \end{cases}$ . Está bien estudiado el derivado  $\beta$ -metil-

cromona  que funde a 71°.

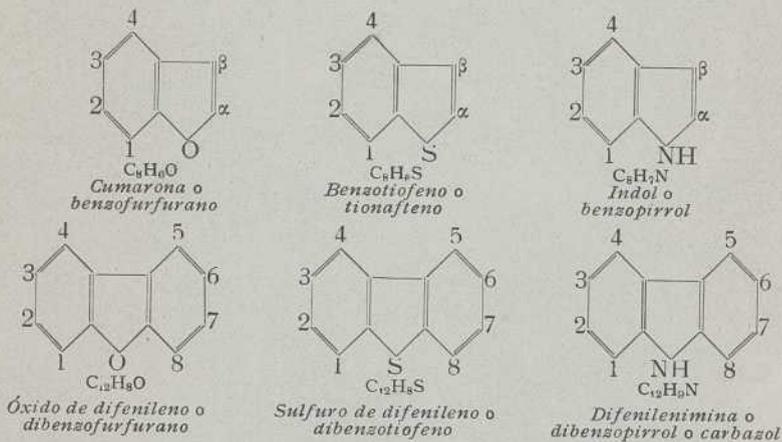
**Flavona** (derivado fenílico de la cromona)  $C_6H_4 \begin{cases} O-C-C_6H_5 \\ CO-CH \end{cases}$ . Funde

a 97° y sus derivados oxhidrúlicos entran en la constitución de muchos glucósidos, a los cuales comunican coloración amarilla; por ejemplo, la *quer-*

cetina (o *flavina*), que es un pentoxiflaveno y con la isodulcita forma el glucósido *quercitrina* ( $C_{21}H_{23}O_{12}$ ) que se extrae del te, del lúpulo y del quercitrón o corteza del *quercus tinctoria* (la *morina* es un isómero de la quercitrina y se encuentra en el palo amarillo o *morus tinctoria*).—La *crisina*  $C_{15}H_{10}O_4$  es una dioxiflavona y se encuentra en las yemas del álamo; la *luteolina*  $C_{15}H_{10}O_5 + 2 H_2O$  es una tetraoxiflavona y forma la materia colorante de la gualda (*reseda luteola*); la *apigenina* es un glucósido de la trioxiflavona que se encuentra en el perejil y en el apio.

## 7. Grupos complejos

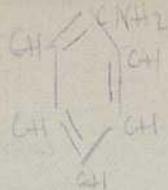
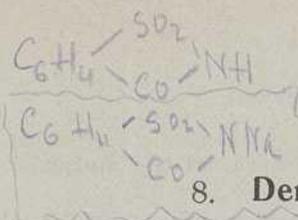
De los diversos grupos cíclicos condensados citaremos también los siguientes, que además del núcleo bencénico contienen el núcleo del furfuro, del tiofeno o del pirrol, y se obtienen por las más variadas síntesis:



De todas estas agrupaciones se conocen también numerosísimos derivados halogenados, ácidos, alcohólicos, etéreos, etc.

**Cumaron**  $C_8H_6O$ . Es un líquido que hierve a  $177^\circ$  y además de poderse obtener por varias síntesis, se extrae del alquitrán de hulla junto con distintas metilcumaronas. Por acción del ácido sulfúrico concentrado se polimeriza y forma la *resina cumarónica*, la cual por destilación seca regenera parte de cumaron, da fenol y en parte se carboniza. Con potasa alcohólica a  $200^\circ$  se abre el núcleo más pequeño, y forma varios productos. Adiciona fácilmente dos átomos de halógenos. La  $\alpha$ -bromocumaron con  $N_2O_3$  pierde el bromo y da  $\alpha$ -nitrocumaron, que funde a  $134^\circ$ .

**Benzotiofeno**. Funde a  $32^\circ$ , hierve a  $221^\circ$  y se encuentra en el alquitrán de lignito.



## 8. Derivados del indigo

Más adelante, en el capítulo de las *materias colorantes*, hablaremos de las sustancias colorantes formadas por la condensación de grupos heterocíclicos; sin embargo, ahora vamos a tratar del grupo de sustancias de núcleos heterocíclicos que tienen estrecha relación con el indigo.

**Isatina**  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH \\ \searrow CO \end{array} CO$ . Se presenta en prismas amarillo-rojizos, solu-

bles en alcohol y en agua caliente. La isatina se puede considerar como una *lactama* (tomo I, pág. 546) del ácido *isatínico*  $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CO \cdot OH$ . Obiténesse del ácido o-nitrobenzoilfórmico, u oxidando el índigo con ácido nítrico, etc.

Disuélvese en KOH, primero con color violeta  $(C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NK \\ \searrow CO \end{array} CO)$  y

en caliente da luego isatinato potásico  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH_2 \\ \searrow CO \cdot CO_2K \end{array}$ . Oxidando la isatina con ácido crómico, se forma el ácido *isático* (o anhídrido del ácido antranilcarbónico)  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH-CO \\ \searrow CO-O \end{array}$ .

De la fórmula de la *seudoisatina*  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow CO \\ \searrow N \end{array} C \cdot OH$  (que sería una *lactima* del mismo ácido isatínico) se deriva el éter metílico o *metilseudoisatina*

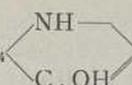
$C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow CO \\ \searrow N \end{array} C \cdot OCH_3$  (polvo rojo), pero se conoce también la verdadera metilisatina  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NCH_3 \\ \searrow CO \end{array} CO$ .

**Dioxindol**  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH \\ \searrow CH \cdot OH \end{array} CO$ . Se forma reduciendo la isatina

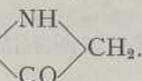
con zinc y HCl y no es más que el anhídrido interno del ácido o-amidomandélico y tiene propiedades ácidas y básicas al mismo tiempo. Oxidándose regenera fácilmente la isatina. Cristaliza en prismas incoloros que funden a 180°.

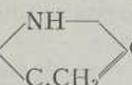
**Oxindol**  $C_6H_4 \begin{array}{l} \swarrow NH \\ \searrow CH_2 \end{array} CO$ . Es al mismo tiempo ácido y base, y por

lo tanto se disuelve en los álcalis y en HCl. No es más que la lactama del ácido o-amidofenilacético, y se obtiene en agujas incoloras que funden a 120°, reduciendo el ácido o-nitrofenilacético. Oxidase formando dioxindol.

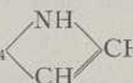
**Indoxilo**  $C_6H_4$  . Es el isómero del que antecede; se

forma fundiendo el indigo con KOH o separando  $CO_2$  del ácido *indoxílico* o *indóforo*. Hállase en estado de indoxilsulfato potásico en la orina de los herbívoros  $C_8H_6N \cdot O \cdot SO_3K$  (*indicán de la orina*). Conócense derivados

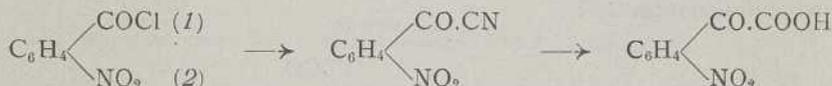
del *seudoindoxilo*  $C_6H_4$  .

**Escatol**  $C_6H_4$  . Fórmase en la fusión con KOH o en

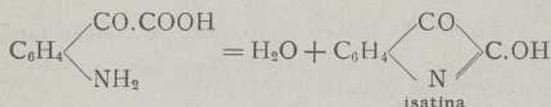
la putrefacción de la albúmina y se encuentra en los excrementos. Forma escamitas blancas de intenso olor fecal, que funden a  $95^\circ$ . Es notable que de esta substancia fétida se obtengan por síntesis los más delicados perfumes de jazmín y de azahar.

**Indol**  $C_8H_7N$  o sea  $C_6H_4$  . Es importante por su estrecha

relación con el indigo, pues tratando el cloruro de o-nitrobenzoilo con  $AgCN$  se obtiene el nitrilo, y éste por saponificación da ácido o-nitrobenzoilfórmico:

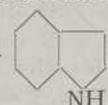


que por reducción da la amina, y ésta perdiendo una molécula de agua da la *isatina*:

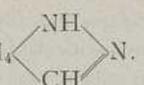


El indol se obtiene destilando el oxindol con polvo de zinc y por otros diversos procedimientos sintéticos; se forma en la putrefacción pancreática de la albúmina o fundiendo ésta con KOH. En estado impuro tiene olor fecal, pero en estado puro muy diluido huele a flores y por esto se emplea en perfumería; forma escamitas brillantes que funden a  $52^\circ$  y son volátiles con vapor de agua. Con ozono da el indigo.

Con bisulfito sódico da un compuesto cristalizado; con ácido nitroso da un precipitado rojo y tiñe en rojo una viruta de abeto bañada en  $ClH$ . Su fórmula de constitución se puede considerar como la condensación de

una fórmula de benceno y una de pirrol . Forma numerosos de-

rivados con substituyentes en el grupo bencénico o en el pirrólico, y se indican con  $\alpha$  y  $\beta$  los dos grupos metínicos CH próximos al NH.

**Indazol**  $C_6H_4$  . Es una base débil que se prepara descom-

poniendo con ácido acético y en caliente el diazocompuesto de la p-nitro-toluidina y eliminando después el grupo  $NO_2$ .

### Indigo $N_2C_{16}H_{10}O_2$

Es el añil o **indigo** una substancia colorante natural, azul, muy sólida, usada en el extremo Oriente desde la más remota antigüedad y de la cual se había establecido comercio con Egipto—donde se han descubierto momias de la XVIII dinastía (1580 años antes de Cristo) envueltas en vestiduras teñidas con indigo—, luego con Grecia y más tarde con Italia. El comercio del indigo hasta la mitad del siglo XIX fué monopolizado por Holanda.

Extráese de las ramas y de las hojas (de color verde amarillento) de la *Indigofera tinctoria* (fig. 100) que crece con gran facilidad en los países tropicales y se cultiva extensamente en India, Java, China, etc., donde se siembra en primavera y se corta dos o tres veces al año antes de florecer (1); habíase extraído también



Fig. 100

(1) Pertenecen las **indigóferas** a la familia de las leguminosas, y por lo tanto son capaces de enriquecer el suelo en productos nitrogenados por la acción de las bacterias azófagas que fijan directamente el nitrógeno atmosférico (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 489); por esto se ha propuesto cultivar el indigo en rotación con la caña de azúcar, especialmente en los terrenos esquilados por esta última, para poder duplicar la producción. De una hectárea se pueden obtener 25-30 quintales de plantas de indigo por cada corte, extrayéndose 5 ó 6 Kg de indigo por cada tonelada de plantas.

La siembra del indigo en las Indias se efectúa en febrero o marzo, en terreno bien preparado, con unos 14 Kg de semilla por hectárea. Al cabo de tres meses comienza la floración, y en este momento las plantas poseen la máxima cantidad de materia colorante; se cortan al pie, se recogen en haces y se llevan en seguida a las factorías para ser beneficiadas. El segundo corte se da en septiembre y produce menor rendimiento en indigo.

La extensión del cultivo del indigo llegó a su máximo en 1896-97, con una superficie total de 640000 hectáreas, de las cuales correspondían  $\frac{1}{3}$  a Bengala,  $\frac{1}{4}$  a las provincias del NW de la India,  $\frac{1}{4}$  a Madrás y  $\frac{1}{12}$  a Punjab. En 1880 se contaban en la India 2800 fábricas de indigo y 6000 factorías con un trabajo primitivo, que ocupaban conjuntamente a 360000 personas, excluido el personal de administración. A consecuencia de la aparición del indigo artificial, la superficie

en Europa (Hungría, Turingia, etc.) del *glasto* o *pastel* (*Isatis tinctoria*, figura 101) que lo contiene en mucha menos cantidad y sólo en las hojas. Existen diversas especies del género *indigofera* (*tinctoria*, *disperma*,

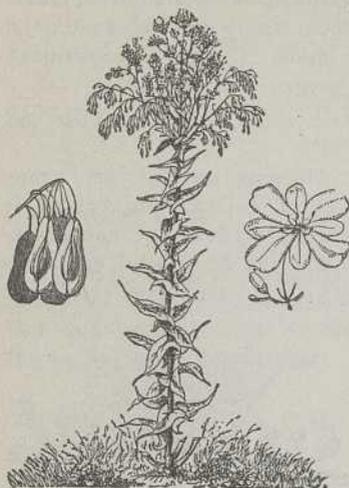


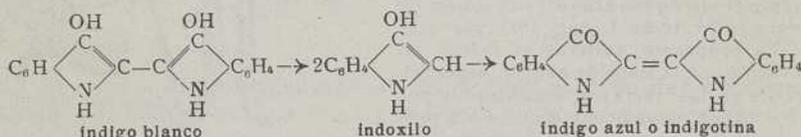
Fig. 101

añil, *argentea* y otras menos importantes); son arbustos herbáceos, de 50 a 100 cm de altura, revestidos de pelos sedosos, de hojas compuestas, imparipinnadas con numerosas hojuelas; las flores rojas mezcladas a verdes, dispuestas en racimos cortos, tienen un pedúnculo axilar, con cáliz de cinco dientes y con corola papilionácea de base espolonada.

De unos ensayos verificados en Calcuta parece resultar que la *indigofera leptostachya* cultivada en Java, pero oriunda de Natal, es mejor bajo todos los aspectos que la *indigofera tinctoria*, incluso por durar 4-5 años; y aun más ventajosa parece ser la *indigofera erecta*.

**Extracción.** Para extraer el indigo de las plantas recién cortadas, se

debe descomponer el glucósido que contienen (*indicán*) formado por la combinación de la glucosa con el indigo blanco (o leucobase del indigo azul) mediante fermentación en grandes tinas con agua. Al cabo de 10 a 14 horas la glucosa ha fermentado, y el indigo por la presencia de amoníaco forma una solución amarillenta. El líquido se pasa a tinas o cubas con una corriente de aire durante 2 ó 3 horas; con esta oxidación se separa el indigo azul en copos y éstos se recogen por decantación al cabo de 3 ó 4 horas.



destinada al cultivo del añil fué disminuyendo, y en 1906-07 se había reducido a 180000 hectáreas.

La tendencia actual en la India es de extender el cultivo sólo a los terrenos más adecuados, abandonando también las antiguas variedades de plantas de escaso rédito, para obtener sólo el *indigo del Natal*, que da más hojas a proporción del tallo y éstas dan más materia colorante. También aumentan los rendimientos en materia colorante si en vez de usar las antiguas cubas de maceración, se emplean baterías de difusores (como los del azúcar, tomo I, pág. 738) con plantas desmenuzadas y con adición de algunos reactivos para facilitar la difusión.

I. Baldrati (1921) propuso practicar un cultivo racional del indigo en Eritrea, donde crece espontáneamente, e intentar también el uso directo en tintorería de las hojas del indigo desecadas y pulverizadas.

La papilla del índigo al 5 % separada por decantación se pasa por tamices para retener los fragmentos de plantas, y luego con vapor se calienta hasta la ebullición durante  $\frac{1}{4}$  de hora para esterilizar la masa, que de otra suerte se alteraría, para eliminar una porción de materias pardas, y para aislar mejor las partículas de índigo, que luego se sedimentan más fácilmente, y se recogen sobre un ancho filtro de tela, repassando el primer líquido por el filtro hasta que queda apenas rosado; la pasta, al 8-12 %, se exprime en prensas primitivas. Los gruesos panes obtenidos, con 80 % de agua, se cortan en pequeños cubos, y una vez desecados al aire, sobre rejas, durante dos o tres meses, se entregan al comercio, con el nombre de *Cakes*, en cajas de 50 a 140 Kg. Durante la desecación los panes desprenden amoníaco y se cubren de mohos que al final se separan con escobillas. El rendimiento en índigo es de 0,2 % aproximadamente del peso de la planta verde, o de 2 % aproximadamente del peso de la planta seca.

En estos últimos años, para resistir a la competencia del índigo artificial, se han introducido diversos perfeccionamientos en el cultivo, en el abono y en la extracción, siendo notable la fermentación racional con enzimas especiales (oxidazas) propuesta por *Calmette* y otros (patente francesa 300826 y 302169).

Pero la riqueza de los panes de añil es muy variable, hallándose en el mercado desde índigo con 20 % a índigo con 90 %. De aquí la necesidad de establecer el valor a base del tanto por ciento de índigo puro, determinado por el análisis cuidadoso (1). Según la patente francesa 323036

(1) **Análisis del índigo comercial.** El índigo comercial de Bengala contiene por término medio 60 % de indigotina o materia colorante útil del añil; el de Madrás 30-50 %; el de Java 72-82 %; el de Guatemala aproximadamente 40 %; el de la Martinica 60-70 %; el de Cambodge, el de China y el del Tonquín de 8 a 15 %.

La *indigotina* se puede determinar del siguiente modo: 1 gr de índigo bien seco se mezcla en un frasco con tapón esmerilado con 10 gr de perlas de vidrio y 20 cm<sup>3</sup> de mezcla sulfúrica (formada de 3 partes de ácido sulfúrico concentrado y 1 parte de *oleum* al 20 % de SO<sub>3</sub> libre), se agita bien al principio y luego de vez en cuando, durante 12 horas, hasta disolución completa, y se vierte cautamente en agua fría, enjuagando bien el frasco. La solución acuosa se hierve durante 10 minutos, se filtra y se lava el filtro con agua caliente hasta tener agua de loción incolora y se lleva todo el líquido filtrado al volumen de 1 litro. A 50 cm<sup>3</sup> de esta solución se agregan 900 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se valora este líquido con una solución de permanganato potásico al 0,5 ‰ hasta que la coloración azul se ha vuelto paulatinamente amarillo de oro, sin reflejos verdes. Para habituar la vista a darse cuenta exactamente de este punto final no nitido, conviene hacer siempre una prueba de confrontación con índigo puro de riqueza conocida. 1 cm<sup>3</sup> de solución de permanganato corresponde a unos 0,00125 gr de indigotina. También se puede calcular del modo siguiente el contenido en indigotina: si en la prueba de confrontación con índigo puro al 99 % se necesitaron p. ej. 40 cm<sup>3</sup> de solución de permanganato y la solución que se analiza requirió 30 cm<sup>3</sup>, estableceremos la siguiente proporción: 40 : 99 = 30 : x, y el valor de x = 74,25 dará directamente el % de indigotina en el índigo ensayado.

Para preparar índigo puro al 100 % para el análisis de confrontación, se pueden tomar 10 gr del artificial del comercio, puro, en polvo, al 98 % (marca B. A. S. F. o bien M. L. B.), se trata en un matraz con 120 gr de solución de sosa cáustica (peso específico 1,21), 330 gr de una solución concentrada de hidrosulfato sódico y 100 gr de agua (si se parte de 50 gr de índigo en pasta al 20 %, se toman

se obtiene mayor rendimiento y un producto más puro macerando las plantas frescas en presencia de sustancias tánicas que sólo dejan sin disolver el índigo.

Los panes de índigo tienen color azul negruzco, con fractura de reflejos bronceos. Junto con la indigotina, el índigo natural contiene siempre otras materias colorantes (como goma de índigo, pardo y rojo de índigo, etc.) que a veces modifican el tono ventajosamente.

Un buen *añil de Bengala* dió al análisis, por ejemplo: 62 % de índigo azul, 7,3 % de índigo rojo, 4,7 % de índigo pardo, 1,5 % de goma de índigo, 6 % de agua y 19 % de sustancias minerales.

Para obtener índigo puro o refinado se siguen diversos procedimientos: p. ej., se trata el índigo bruto con una mezcla de ácido acético concentrado y ácido sulfúrico concentrado y así pasa solamente a la solución el índigo en estado de sulfato y éste se descompone, una vez filtrado, mediante un exceso de agua que determina la precipitación de la indigotina o índigo puro. Para no diluir con agua y para no perder el ácido, se ha propuesto separar el ácido sulfúrico directamente por adición de sulfato sódico calcinado que se transforma en bisulfato; se destila después el ácido acético y se elimina el bisulfato con un poco de agua. Según la D. R. P. 134139, se extrae el índigo puro del índigo bruto mediante piridina bruta caliente. Para purificar el índigo artificial según la D. R. P. 179351 se calienta entre 200 y 270°, temperatura a la cual no se sublima todavía y no se descompone, mientras que el índigo rojo y otras impurezas son destruidos, dejando un índigo apreciado por su hermosa bronceadura.

Es interesante el *índigo coloide* que se comporta como el índigo disuelto, y fué recientemente preparado por *Möhlau* calentando fuera del contacto del aire el índigo en suspensión en una solución acuosa de álcali y de hidrosulfito sódico, tratando una vez frío con *ácido protalbínico* (obtenido por *Möhlau* por hidrólisis alcalina de la albúmina y por diálisis; este ácido tiene la propiedad de precipitar diversos metales de sus sales, al estado coloide); se filtra el líquido y se añade agua oxigenada, y así se obtiene el índigo azul en estado coloide en agua, aun después de la evaporación.

**Propiedades.** El índigo puro forma un polvo azul oscuro que por el frotamiento da reflejos metálicos cobrizos. Sublima a unos 300° dando vapores rojos y formando prismas de color cobrizo brillantes. Es insoluble en agua, en alcohol, en éter, en los álcalis y en los ácidos; es muy poco soluble, aun en caliente, en alcohol amílico, cloroformo, fenol, sulfuro de

---

sólo 60 gr de agua), se calienta en baño maría a 40 ó 50°, agitando de vez en cuando y desalojando continuamente el aire del matraz con una corriente de gas del alumbrado. Cuando está todo disuelto, se filtra rápidamente, y en la solución filtrada, amarilla o verdosa, se hace burbujear una corriente de aire, y el índigo precipitado se recoge sobre filtro endurecido; se lava primero con agua caliente, después con ácido clorhídrico diluido caliente (30 cm<sup>3</sup> del concentrado, diluido en un litro de agua), se lava otra vez con agua y al fin repetidamente con alcohol y con alcohol y éter, y se deseca a 101-110° hasta peso constante: así se obtiene el índigo puro al 100 %. Véase también *Villavecchia*, Quím. anal. apl., tomo II.

carbono, ácido acético puro, nitrobenzina, anilina y parafina fundida. No tiene olor ni sabor; es, en suma, una substancia casi perfectamente indiferente, y esto explica que durante tantos siglos (hasta el XVI) no se lograra descubrir en Europa un procedimiento para teñir con él las fibras textiles, cuando en el extremo Oriente se teñían bellísimas telas desde las épocas más lejanas.

La porción que se disuelve en anilina caliente tiñe a ésta en azul, y colora en cambio en rojo púrpura al aceite de parafina fundido; de estas soluciones se separa en frío en cristales rómbicos, dotados de intenso dicroísmo.

En aceite de trementina caliente cristaliza en tablas azules.

El ácido sulfúrico concentrado, en caliente, lo transforma en un derivado monosulfónico soluble en agua, insoluble en las soluciones salinas; el ácido sulfúrico fumante forma el compuesto disulfónico, que da sales más solubles y su sal sódica se halla en el comercio con el nombre de *carmin de indigo* en pasta, que tiñe a la lana como un color ácido de anilina.

El indigo calentado bruscamente sobre la temperatura de sublimación, da vapores rojo-violetas característicos. Sometido a destilación seca, forma anilina y otros compuestos aromáticos. Los oxidantes energéticos (ácidos nítrico, crómico; permanganato) lo decoloran más o menos rápidamente transformándolo en isatina; el Cl, Br, I, dan derivados halogenados de la isatina.

La *indigotina blanca*, que es la leucobase del indigo azul, se obtiene de éste, y al estado soluble, con reductores alcalinos (amalgama de sodio, sulfato ferroso, ácido hipofosforoso e hidrosulfuroso, glucosa, ácido gálico etc.) o con fermentos. La solución alcalina de color amarillo verdoso abandona con ácidos indigotina blanca que fácilmente se transforma en azul por oxidación al aire.

Desde el punto de vista tintóreo, el indigo puede considerarse como un color substantivo, que tiñe tanto las fibras animales como las vegetales, sin necesidad de mordentes. Se reduce primero en tinajas con fermentos, en presencia de azúcar, orina, zinc o arsénico, o bien sales reductoras (sulfitos, hidrosulfitos), con lo cual se decolora, se vuelve soluble en álcalis y se puede impregnar con él las fibras textiles, sobre las cuales se fija de un modo estable, insolubilizándose por simple acción del oxígeno del aire.

En 1890 el gobierno alemán permitió la tintura de parte de los paños militares con azul de alizarina, antes exclusivamente teñidos con indigo.

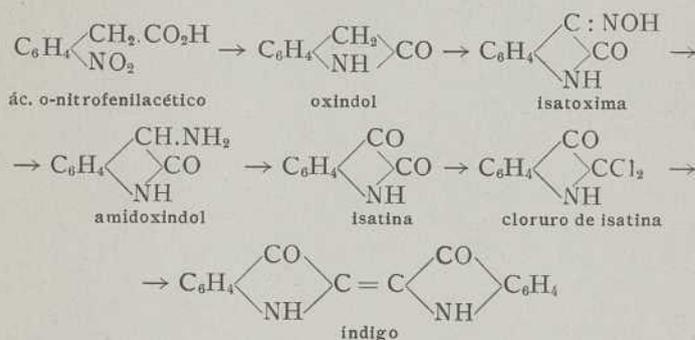
**Constitución química y síntesis de la indigotina.** Los primeros ensayos para estudiar la naturaleza química del indigo son los de *Erdmann* y *Laurent* que en 1841, simultáneamente, obtuvieron la isatina oxidando el indigo con ácido nítrico; *Fritzsche* en 1848 obtuvo la anilina destilando el indigo con potasa cáustica; *Baeyer* y *Knop* en 1865 reduciendo el indigo obtuvieron dioxindol, oxindol e indol, y este último fué preparado sintéticamente en 1869 por *Baeyer* y *Emmerling* partiendo del ácido o-nitrocínámico. En 1870 *Engler* y *Emmerling* lograron la primera síntesis completa del indigo, calentando la o-nitroacetona con cal y polvo de zinc, y en 1874 *Nencki* preparó el indigo oxidando el indol con ozono.

En una serie interesante de estudios, desde 1870 a 1878, *Baeyer* y sus

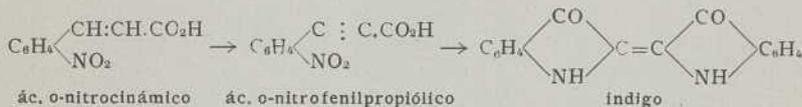
discípulos establecieron la constitución y obtuvieron síntesis del *oxindol*, y lo transformaron en *isatina*, y a ésta, por diversas vías, en *indigo*. De 1880 a 1882 con la nueva síntesis completa de *Baeyer* se dilucidó completamente la constitución del *indigo*.

Después de la de *Baeyer*, que a pesar de costosas tentativas no se pudo convertir en industrial, entre las nuevas y diversas síntesis del *indigo* ha sido prácticamente la más importante la de *Heumann* (1890), fundiendo el ácido *o*-fenilglicincarbónico con álcalis y oxidando después.

I. La susodicha *síntesis de Baeyer*, de 1880, condujo a la constitución segura del *indigo*, pero no convenía intentar la aplicación industrial. El punto de partida y los productos intermedios de esta síntesis están representados por los siguientes pasos:

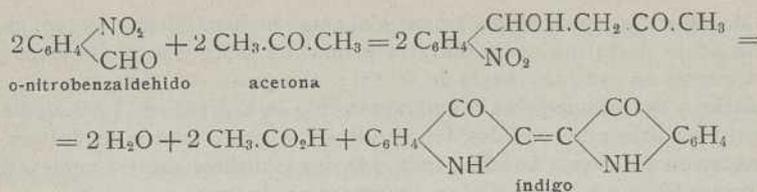


En otra síntesis de *Baeyer*, que fué ensayada a escala industrial por la «Badische Anilin und Sodafabrik» de Ludwigshafen en 1882 y que daba un rendimiento de 60 %, se partía del aldehído benzoico, y nitrando el producto de reacción del cloruro de bencilideno con acetato sódico (y consecutiva eterificación), se obtenía una mezcla de 70 % de ácido *o*-nitrocínámico y 30 % de *p*-nitrocínámico; una vez separado este último, que no sirve, se transformaba el primero en dibromuro, el cual con potasa alcohólica pierde 2 HBr y forma ácido *o*-nitrofenilpropiónico; este último calentado con álcalis y glucosa daba el *indigo*:



Dado el elevado precio del ácido *o*-nitrofenilpropiónico, sólo se usó este *indigo* artificial con destino al estampado de tejidos.

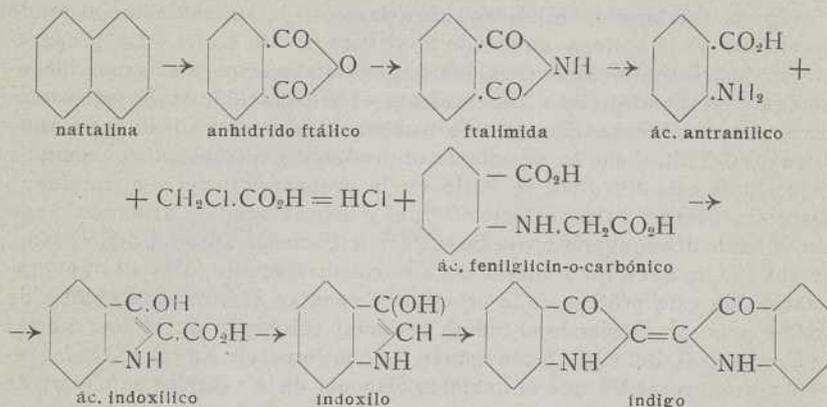
II. En 1882 *Baeyer* y *Drewsen*, con una nueva síntesis teóricamente elegante, consiguieron elevar el rendimiento hasta 70 %, condensando con sosa cáustica el aldehído *o*-nitrobenzoico y la acetona, y llegando en seguida al *indigo* por las siguientes reacciones intermedias:



En el estampado, se produce directamente la síntesis sobre el tejido solubilizando la acetona en estado bisulfúrico (*sal de Kalle*).—La preparación industrial del o-nitrobenzaldehido presentaba empero un grave inconveniente, porque nitrando directamente el benzaldehído se formaba también una notable cantidad de m-nitrobenzaldehido no utilizable; pasando a través del nitrobenzilo, se obtenía el producto p-nitrobenzilo. Una feliz solución de esta dificultad se halló en la preparación del o-nitrotolueno directamente del tolueno (sólo 40 % es p-nitrotolueno), y oxidando luego con bióxido de manganeso y ácido sulfúrico (Sociedad química del Ródano) se obtiene un buen rendimiento de o-nitrobenzaldehido. Mas a la generalización de este proceso en la práctica se oponían no pocas dificultades de índole general. Debiendo el indigo artificial substituir en el mercado al indigo natural, del cual se consumían 5 ó 6 millones de Kg (al 100 %), convenia asegurarse de que se había de disponer de la cantidad suficiente de materia prima (tolueno) y a precio conveniente. Entonces se pudo comprobar inmediatamente que aun con el uso de los modernos hornos de cok metalúrgico (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 641 y *Quim. org.* tomo II, pág. 38), aumentando considerablemente la cantidad de benceno bruto (en 1900 la producción total europea fué de 30000 t), no conteniendo éste más que la sexta parte de tolueno, y necesitándose 4 Kg de tolueno para preparar 1 Kg de indigo artificial, aun usando todo el tolueno extraíble del benceno existente en el mercado, se habría producido tan sólo 1 millón de Kg de indigo, frente a un consumo de 5 a 6 millones.—Si se pretendiera aumentar la producción de benceno bruto para disponer de más tolueno, se caería en una sobreproducción no utilizable de benceno, y el precio del tolueno habría aumentado considerablemente, aumentando el precio del indigo artificial hasta hacer imposible la competencia con el indigo natural.

III. La solución definitiva de la preparación industrial del indigo artificial ha sido un hecho consumado, después de otros numerosos estudios, de las más variadas tentativas, de los más desconsoladores fracasos, que no consiguieron sin embargo desalentar a los técnicos de la «Badische Anilin und Sodafabrik» de Ludwigshafen, durante casi 20 años. Adquiridas las patentes de Baeyer por una suma que se aproximaba a medio millón de pesetas, sin obtener de ellas ninguna utilidad definitiva, la «Badische» no dudó más tarde en adquirir también las patentes de K. Heumann, quien en 1890 había hallado primero que fundiendo la fenilglicocola con potasa cáustica se formaba indigo, pero después obtuvo con mayor rendimiento la síntesis del indigo fundiendo con potasa cáustica el ácido fenilglicino-carbónico  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H}) \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})$ ; para obtener económicamente este ácido, fueron necesarios muchos estudios y muchos ensayos durante

más de siete años, y la síntesis pasó al campo industrial cuando se pudo partir de la naftalina como materia prima, de la cual se podía disponer anualmente en cantidad hasta de 50000 t, obtenidas en la destilación del alquitrán y de las que en aquel momento sólo se utilizaban 15000, dejando el resto en los aceites pesados del alquitrán mismo o consumiéndolo en la preparación del negro de humo (pág. 14). La síntesis completa se desarrolla gradualmente a través de los siguientes productos:

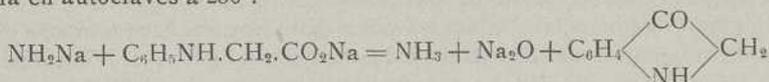


La oxidación de la naftalina con ácido crómico para preparar anhídrido ftálico resultaba demasiado cara, pero se logró ventajosamente el mismo fin empleando ácido sulfúrico fumante rico en anhídrido sulfúrico, una vez se pudo preparar éste económicamente por vía catalítica (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 449), moderando la reacción con bisulfato de mercurio y recuperando el anhídrido sulfuroso por el procedimiento catalítico (la *Badische* recuperaba de este modo en 1901 por la sola fabricación del anhídrido ftálico, unas 40000 t de anhídrido sulfuroso).

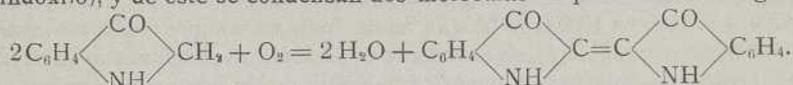
La ftalimida se obtiene luego sin dificultad por simple acción del amoníaco, y el ácido monocloracético se pudo obtener barato y en grandes masas empleando cloro líquido (1 millón de Kg en 1900) resultante de la fabricación electrolítica de la sosa o potasa cáustica, ácido acético glacial (unos 20000 quintales anuales obtenidos por destilación de 100000 m<sup>3</sup> de madera) procedente de la destilación de la madera.—La reacción entre el ácido antranílico y el monocloracético no presentó dificultad alguna, pero en cambio la formación del ácido indoxílico fué mucho más difícil, porque no se podían lograr las condiciones adecuadas a la fusión del ácido fenilglicincarbónico con potasa cáustica; pero todos los obstáculos fueron solventados. La última oxidación del indoxilo se obtiene con una corriente de aire. El indigo se separa entonces en pequeños cristales y para tenerlo finamente dividido se transforma en sulfato y éste se descompone con agua. La pasta obtenida, una vez lavada, es enteramente idéntica al añil natural, y aun se aprecia y paga más, por su mayor pureza y la constancia de su riqueza.

IV. *Procedimiento de la Fábrica de colores antes Meister, Lucius y Brüning de Höchst (1900)*. Consiste en hacer reaccionar el amiduro sódico

(tratando el amoníaco gaseoso con el sodio) calentándolo con fenilglicocola en autoclaves a 250°:



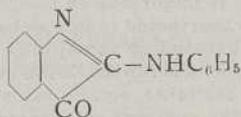
(indoxilo), y de éste se condensan dos moléculas en presencia de oxígeno:



La patente originaria de este procedimiento era de la «Deutsche Gold und Silber-Scheide-Anstalt» de Francfort, de la cual fué adquirida. El rendimiento había llegado a 65 %, pero el precio del sodio, a 3,50 ptas. el Kg, era aún demasiado elevado para que esa marcha resultase conveniente.

V. *Síntesis Sandmeyer* (patente de la casa Geigy de Basilea, patente inglesa 15497 de 1899): tratando la anilina con sulfuro de carbono en presencia de potasa alcohólica se obtiene la difenilsulfurea:  $\text{CS}_2 + \text{KOH} + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 = \text{KHS} + \text{CS}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; haciendo actuar luego el cianuro de plomo se obtiene la *hidrociancarbodifenilimida*

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}\cdot\text{CN}$ , que con sulfuro amónico da  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}\cdot\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{S} \end{array}$   
*tioamida*, y ésta con ácido sulfúrico forma la  $\alpha$ -*isatinanilida*:



y por reducción con sulfuro amónico produce el índigo. Todas las materias usadas en esta síntesis son baratas, pero ese índigo no ha podido sostener largo tiempo la competencia con el de la *Badische* y de *Meister-Lucius*, que continuaban rebajando los precios para vencer en la lucha contra el añil natural, usando los dos procedimientos Heumann perfeccionados en los que se parte de la fenilglicocola o del ácido fenilglicincarbónico.

La titánica lucha prolongada durante más de 20 años entre los productores del índigo natural y los químicos afectos a las empresas industriales, terminó al fin con la reconocida victoria de los últimos. De las cifras que antes hemos señalado referentes al área ocupada por el cultivo del añil en las diversas épocas (pág. 417) podemos ya obtener la clara convicción de que dentro de algunos años la indigofera tinctoria no representará más que un interesante recuerdo histórico, como sucedió hace casi medio siglo con la rubia, que fué suplantada por la alizarina artificial.

Con el precio rebajado, con la más fácil aplicación en tintorería y con el gran consumo que de él se hace ahora por sus derivados halogenados, el consumo del índigo irá seguramente aumentando; y ya desde 1905, para facilitar la reducción a leucoderivado (que se obtenía con cierta dificultad, aun empleando índigo finamente pulverizado) diversas fábricas entregan

al comercio el mismo leucoproducto (indigo blanco) obtenido por reducción con hierro y álcali o mejor con hidrosulfitos (*Grandmougin*), etc.

Valgan también las siguientes cifras para dar una idea aún más precisa de la importancia comercial e industrial del indigo, natural o artificial.

**Estadística.** La producción en la India era de 50000 quintales en 1892 y de 75000 en 1896 (con 56 a 70 % de indigotina), por valor de unos 80000000 de ptas. El 60 % del mercado en la India corresponde a Calcuta, que abastece a Europa y a América; el 30 % a Madrás, que abastece a Egipto y al Oriente, y el 10 % a Bombay y Kurrachee (1). La producción de indigo (con 56 a 70 % de indigotina) y la superficie cultivada en la India ha sido la siguiente.

	1892	1896	1909	1911	1913	1917	1918-19	1919-20	1920-21
Quintales	50000	75000	12000	23850	18800	48000	22000	19000	24000
Superf. Ha.	—	640000	150000	86000	80000	170000	120000	95000	73000

En 1917 se exportaban por vía marítima de Calcuta 3800 quintales destinados a Inglaterra y 2517 quintales destinados a los Estados Unidos de América. La superficie dedicada al cultivo del indigo en 1920-21 estaba distribuida así; 54,3 % en Madrás, 20 % en Provincias Unidas, 14,72 % en Ribar y Orissa, 9,3 % en Punjab, 1 % en Bengala, 0,6 % en Bombay y Sind.

(1) En 1882 el gobierno indio abolió el impuesto de exportación del indigo. Hasta 1865 casi todo el indigo se importaba en Londres, a donde acudía el comercio europeo. En 1905-1906 la exportación india se había reducido a 15000 quintales, por 10 millones de ptas., habiéndose substituído el cultivo del indigo por el del *catecú* (28000 quintales), por la *cárcuma* (25000 quintales), por el cáñamo, por el algodón, por las plantas taníferas, etc. En estos últimos años el cultivo del añil ha ido aumentando en las regiones más adecuadas y disminuyendo en las demás.

De las Filipinas en 1854 se exportaron 194727 Kg de indigo en pasta por 436120 ptas., e indigo líquido (*tintarrón*) por 136730 ptas.; en 1866 la exportación fué de 251574 quintales de indigo en pasta por 2423830 ptas. y 959206 Kg de indigo líquido por 704500 ptas. La industria floreció todavía desde 1875 a 1881, pero luego los productores comenzaron a adquirir hábitos de adulteración con arena y otras substancias; los precios bajaron de 300 ptas. el quintal a 100 ptas., y el cultivo fué parcialmente abandonado. Cuando el cultivo era convenientemente atendido se podían obtener hasta 4 quintales de buen indigo por hectárea. La exportación en 1905 estaba reducida a 250000 Kg, conjuntamente entre indigo en pasta y líquido. En Java en 1904 la producción fué de 547000 Kg; en 1905 de 500000 Kg; en 1908 la exportación se elevó sólo a 105000 Kg; en 1909 a 100000 Kg.

Las condiciones cada vez más difíciles de los cultivadores de indigo, por la creciente competencia del producto artificial, condujeron en 20 enero de 1920 a la constitución de la «Indigo Planters Cooperative Association», con intervención de aprox. la mitad de los Estados productores de indigo, a fin de centralizar la elaboración, para entregar al comercio un tipo constante de indigo no adulterado y para volver cada vez más racional el cultivo agrícola, porque buena parte de los terrenos habían quedado casi estériles y no daban más que 11 Kg de indigo por hectárea. Se ha demostrado que con buenos abonos artificiales, especialmente con superfosfatos, se puede elevar la producción a 45 Kg por Ha. Tiempo atrás, la fermentación del indigo en cubas de cemento era estorbada por la cal liberada por hidrólisis del cemento, que alcalinizaba los líquidos y los hacía impropios para la vida de los fermentos que intervienen en el proceso de la maceración.

Parece además que el indigo natural bien preparado da, en igualdad de contenido en indigotina, aprox. 10 % de mayor rendimiento en las pruebas de tinción.

El consumo de índigo natural en los diversos países fué en 1905 como sigue: Inglaterra 13000 quintales; Estados Unidos de América 11500 quintales; Alemania 10000; Francia 7100; Bélgica 1500; Austria-Hungría 5500. *Alemania* en 1895 importó por 27 millones de ptas. de índigo natural, en 1898 por aprox. 10500000 ptas. y en 1906 por sólo 1 millón de pesetas. En 1913 el *consumo mundial* de índigo (calculado al 100 %) se había elevado a 100000 quintales, por haber bajado el precio a consecuencia de la competencia del índigo artificial y a pesar de la fuerte producción de los nuevos colorantes tina (indantreno, etc.) que por solidez y precio compiten seriamente con el índigo.

El *precio* del índigo, calculado al 100 %, fué de 20 ptas. el Kg entre 1895 y 1900, de 15 ptas. en 1902, de 8 ptas. en 1904; la baja del precio fué debida en parte a la competencia entre las dos grandes fábricas Badische y Meister-Lucius, que luego se pusieron de acuerdo y el precio se elevó a 10 ptas. el Kg. Durante la guerra europea, en 1917 el precio se quintuplicó, pero en 1921 se había reducido al duplo del precio en la anteguerra.

En 1907 la *producción total de índigo artificial* se evaluaba en unos 43200 quintales (100 %) es decir,  $\frac{4}{5}$  del consumo mundial. *Alemania* exportó las siguientes cantidades de índigo artificial, al 20 %, a diversas naciones:

	Inglaterra	Francia	Austria-Hungría	Rusia	Italia	Bélgica	Suiza	Estados Unidos	China	Japón
en 1900 Q.	1668	1000	3773	950	1078	385	595	4926	1189	174
» 1905 »	15612	1350	11407	3160	3200	2346	819	25357	26000	7000

En conjunto exportó 18730 quintales en 1900, 52840 q en 1902, 87300 q en 1904, 106220 q en 1906, 175640 q en 1910 y 333530 q en 1913 por valor de 70 millones de pesetas (1).

(1) La primera instalación de la «Badische Anilin und Sodafabrik» de Ludwigshafen para la producción del índigo artificial en 1897 costó 12 millones de ptas., pero ya en 1900 habían surgido dos competidores en la fabricación del índigo artificial: la casa Meister-Lucius y Brüning de Höchst y la casa Geigy de Basilea, provocando una fuerte baja en los precios que condujo al abandono del trabajo por parte de la Geigy y a la fusión de negocios, para el índigo, entre la «Badische» y la «Meister-Lucius», con un capital de 30 millones de ptas. En 1910 empezó también la fabricación del índigo artificial por parte de la compañía «Rahtjen» de Hamburgo por el procedimiento de Sandmeyer perfeccionado por el Dr. Rahtjen, quien constituyó una sociedad con un capital de 7 millones, y por la casa Heyden de Radebeut por el procedimiento de la fenilglucina. También la Sociedad para la industria química de Basilea inició en 1911-1912 la fabricación del índigo artificial.

Durante la guerra también se inició la fabricación en Inglaterra, en los Estados Unidos de América y en Francia.

*Inglaterra* en 1911 importó 12143 quintales de índigo sintético; en 1909 importó 5000 quintales de índigo natural y en 1911, 2460 quintales.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron 35000 quintales de índigo, más de los  $\frac{5}{6}$  artificial.

En *Francia* se ha instalado hace pocos años una fábrica de índigo artificial en Creil, la cual tiene una potencialidad de 4000 t al 20 % anuales, consumiéndose la mitad en Francia.

*Suiza* en 1913 exportó por 3 millones de pesetas de índigo sintético.

*China* en 1913 importó 270000 quintales de índigo sintético al 20 %.

## Substancias colorantes

Sólo una parte de las innumerables *substancias coloradas* es capaz de fijarse a las fibras animales o vegetales, comunicándoles una coloración más o menos estable; y solamente las capaces de desempeñar semejante función, directa o indirectamente, corresponden al grupo de las verdaderas substancias o *materias colorantes*.

Son *substancias coloradas* las que absorben algunas determinadas ondas luminosas de la luz blanca, emitiendo el resto con diversos colores.

Generalmente sólo se han estudiado hasta hoy las ondulaciones luminosas que impresionan a nuestra vista, pero es probable que otras leyes, más importantes quizás que las actualmente conocidas, se descubran cuando se atiende también a los rayos infrarrojos y ultravioletas que las substancias coloradas absorben o reflejan.

*Hartley* ha demostrado que el benceno, p. ej., que se presenta incoloro desde el punto de vista rigurosamente óptico, es colorado, porque absorbe cierta cantidad de ondulaciones ultravioletas invisibles para nosotros; y en la serie del benceno las vibraciones luminosas son rezagadas, y por lo tanto hechas visibles, a medida que aumenta el peso molecular mediante grupos substituyentes salificables.

Las *substancias dicróicas* se dejan atravesar por ciertos rayos y reflejan otros: por esto por transparencia se nos presentan de un color y por reflexión de otro color; así son, p. ej., las substancias fluorescentes. Ciertos cloruros y fluoruros alcalinos dejan pasar las radiaciones infrarrojas y ultravioletas, mientras ciertos nitratos, el ácido nítrico, los hidrocarburos, los aldehidos, etc., aun presentándose como substancias incoloras, que no retienen ninguna radiación de la luz blanca, en realidad el análisis de la luz que las ha atravesado enseña que han retenido numerosas radiaciones (1).

*Italia* importó las siguientes cantidades de indigo (casi todo sintético, antes y después de la guerra): 5638 quintales en 1910, 6788 quintales en 1913 por 2000000 de liras, 2040 quintales en 1916, 1690 quintales en 1918 por 4925000 liras, 2230 quintales en 1919, 5815 quintales en 1920 por 6500000 liras y 4633 quintales en el primer semestre de 1921. En 1920 están comprendidos 2570 quintales de indigo sintético entregado por Alemania a cuenta de las reparaciones de guerra, y en 1921 casi todo está recibido a cuenta de estas reparaciones.

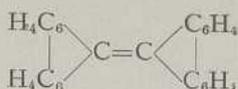
*España* ha importado las siguientes cantidades de añil natural y sintético y cochinilla: 33076 Kg en 1911, 92661 Kg en 1912, 78287 Kg en 1913 por 635691 pesetas, 220273 Kg en 1916 por 1788616 ptas., 417001 Kg en 1918 por 3386048 pesetas, 133511 Kg en 1919 por 1084109 ptas., 178410 Kg en 1920 por 1448689 ptas., proveniente en preponderancia de Alemania (95820 Kg) y Gran Bretaña (25495 Kg); en segundo lugar Francia (8288 Kg) y Suiza (7275 Kg); en 1918 la procedencia alemana era nula, la inglesa se elevaba a 51928 Kg; la suiza a 48747 Kg y la francesa a 6796 Kg. De las posesiones inglesas de Asia procedían 41957 Kg en 1918 y sólo 1338 Kg en 1920. En esta misma partida está comprendida la cochinilla, que procedía de Canarias y ascendía a 226765 Kg en 1918 y a 23190 Kg en 1920. En 1921 la importación fué de 88925 Kg por 722071 ptas., proveniente en especial de Alemania (unos 40000 Kg) e Inglaterra (unos 27000 Kg).

(1) *U. Kaufmann* (1900) descubrió que cuando los vapores de ciertas substancias aromáticas se exponen a las corrientes de *Tesla*, aparecen luminosos

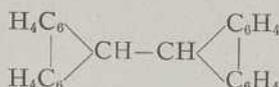


y por oxidación regeneran el primitivo compuesto colorado. Los compuestos incoloros así obtenidos por reducción se llaman *leucoderivados*.

El *dibifenileneteno* es un hidrocarburo colorado en rojo:



que por reducción fija hidrógeno y se convierte en hidrocarburo saturado no colorado:

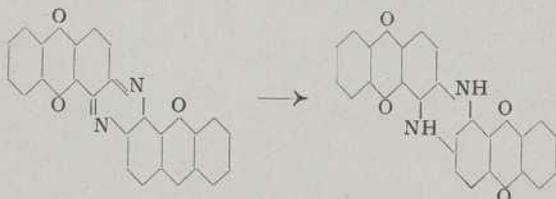


dibifenilenetano (v. más adelante otros hidrocarburos colorados (1).

Los *cromógenos* son numerosos y de composición variadísima (2).

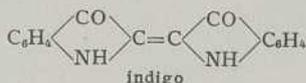
(1) Algunos de estos leucoproductos por simple oxidación pueden regenerar la substancia colorante primitiva, y en cambio otros no la regeneran; por ejemplo, reduciendo los nitrogrupos, se obtienen, como productos finales, aminoderivados que por oxidación no dan los nitrogrupos; reduciendo completamente los compuestos azoicos se obtienen grupos finales aminicos, pero se pueden formar también productos intermedios, menos reducidos (los compuestos hidrazoicos), que son por sí mismos nuevos *leucoderivados*.

En algunos casos la reducción conduce a substancias más coloradas, y así, p. ej., la *antraquinonacina* (amarillo-verdosa) por reducción da el *indantreno* azul oscuro:

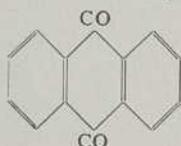
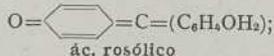
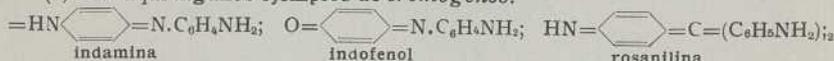


porque los dos grupos amínicos resultantes son fuertes auxocromos, especialmente si ellos también forman un anillo o cadena cerrada.

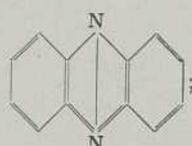
También el indigo con el auxocromo  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$  debería ser amarillo, y en cambio es azul por la presencia de dos auxocromos que forman anillos cerrados:



(2) He aquí algunos ejemplos de *cromógenos*:



antraquinona



fenacina

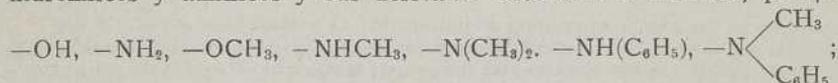
Así introduciendo aminogrupos en el cromógeno azobenceno se produce un oscurecimiento, pasando del amarillo al naranja, al pardo, pues esos cromóforos son batocromos:

el aminoazobenceno  $C_{12}H_9N_2 \cdot (NH_2)$  es de color amarillo claro;

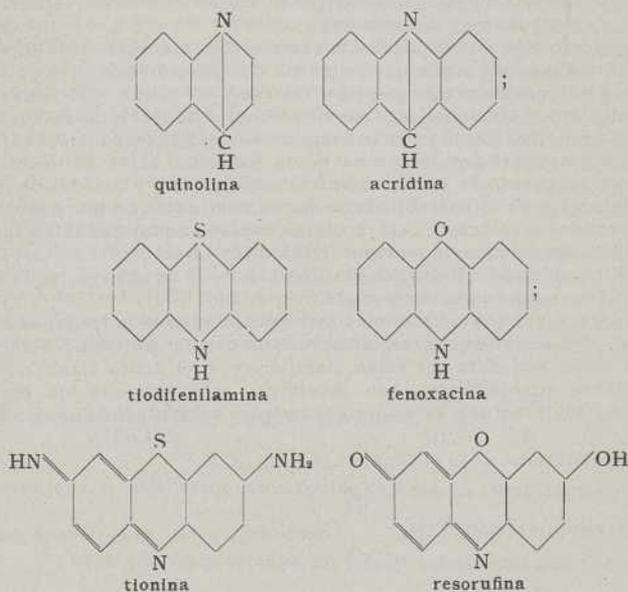
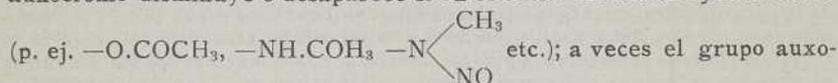
el diaminoazobenceno  $C_{12}H_8N_2 \cdot (NH_2)_2$  es de color anaranjado;

el triaminoazobenceno  $C_{12}H_7N_2 \cdot (NH_2)_3$  es de color pardo.

Los cromógenos son generalmente sustancias de carácter neutro y si en ellos se introducen grupos, llamados *auxocromos*, capaces de comunicar al compuesto un carácter básico o ácido, resulta la materia colorante capaz de teñir las fibras textiles. Son especialmente *auxocromos* los grupos hidroxílicos y amínicos y sus derivados alcofílicos o fenílicos, p. ej.:



también los grupos de la hidroxilamina  $-NH.OH$  y de la hidracina  $-NH.NH_2$ , pueden comportarse como auxocromos, pero el carácter de auxocromo disminuye o desaparece si en él entra un sustituyente ácido



En estos grupos se ve la analogía de los cromóforos, en las diversas moléculas, caracterizados por átomos o grupos divalentes o polivalentes ( $=NH, =N-, =C=O, S, \diagdown O, \diagup CO$ ) unidos a una cadena cerrada en anillo formando en conjunto el verdadero cromóforo, el cual, unido al resto de la molécula, da el cromógeno.

Pasando de los cromóforos sencillos a los más complejos, se pasa a menudo de colores amarillentos o amarillos, a los más intensos rojos y azules.

cromo se forma durante la tintura, como en el caso en que el grupo  $=CO$  se convierte en  $\equiv C \cdot OH$  (1).

Por lo demás, hasta los cromóforos ordinarios más enérgicos dejan de ser tales si se encuentran en moléculas pequeñas o pobres en carbono. Así se explica que en la serie grasa figuren poquísimas materias colorantes.

Actualmente se conocen 13 cromóforos bien definidos en su constitución; otros son todavía dudosos a causa de los casos de seudoisomería que presentan (tautomería: tomo I, págs. 26 y 500) (2).

(1) En las fucsinas (rosanilinas y p-rostanilinas) la coloración resulta más intensa y más violeta al aumentar los grupos alquílicos que entran en substitución del H amínico. Los colorantes débilmente ácidos, fenólicos, que se fijan sobre mordente, dan tintes muy resistentes si poseen por lo menos dos grupos OH, o bien OH y COOH, en posición *orto*, y mejor aún si se encuentran en posición *orto* también con respecto al cromóforo. En las materias colorantes del grupo de los nitrofenoles, cuanto más lejanos están entre sí los grupos OH y  $NO_2$ , tanto más pasa el color del amarillo verdoso al anaranjado. Dan especialmente colores sólidos sobre mordente aquellos colores que contienen grupos hidroxílicos en posición *orto* entre sí o con el cromóforo (alizarina, etc.).

Entre los colorantes del trifenilmetano, son resistentes a los álcalis y al jabón los que tienen un grupo sulfónico  $SO_3H$  en posición *orto* respecto al átomo de carbono central *Suaís* y (*Sandmeyer*).

(2) Según *Hantzsch* (1906), todos los verdaderos hidrocarburos nítricos de la serie aromática o grasa y también todos los compuestos polinítricos son incoloros cuando están realmente puros, y por lo tanto el grupo  $NO_2$  jamás es por sí mismo cromóforo. Solamente algunos nitrofenoles son colorados cuando tienen el hidrógeno fenólico libre, y por lo tanto móvil (y dan compuestos tautómeros), y también son coloradas por la misma razón todas las sales de los nitrofenoles. Con el descubrimiento de los éteres nitrofenólicos (aci-) quinónicos, al lado de los verdaderos éteres nitrofenólicos, se ha demostrado que muchas combinaciones hidrogenadas incoloras y casi incoloras capaces de formar sales fuertemente hidrogenadas, son pseudoácidos, y por lo tanto sus sales coloradas deberían derivar de una combinación hidrogenada distinta de la primitiva; si fuese posible obtenerla libre, sería también colorada.

Es ya seguro que los nitrofenoles son combinaciones hidrogenadas tautómeras que dan dos series de éteres isómeros por estructura, como los da el ácido nitroso, el ácido sulfuroso, el ácido cianhídrico y el ácido cianúrico. Los verdaderos éteres nitrofenólicos son incoloros, mientras que los éteres acinitrofenólicos (tautómeros) están intensamente colorados de rojo; los prime-

ros corresponderían a la fórmula general  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} C_n H_{2n+1}$  (procedentes

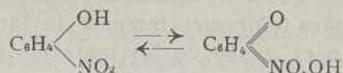
del verdadero nitrofenol  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$  incoloro), y los segundos a la fórmula

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO \end{matrix} OC_n H_{2n+1}$ , procedentes del acinitrofenol (quinónico)  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NO \end{matrix} OH$ .

Fundándose en esta propiedad, se puede juzgar a priori por el color a cuál de los dos grupos pertenece un nitrocompuesto dado. Si alguna vez aun algunos verdaderos nitrofenoles (hasta en estado sólido) están ligeramente colorados, se puede atribuir a que una pequeñísima cantidad de acinitrofenol esté disuelta en una gran cantidad de verdadero nitrofenol (solución sólida). El hecho de que a veces con el aumento del número de los nitrogrupos el color de la substancia no se vuelve más intenso, sino que más bien se aclara, tampoco se puede explicar por

Ciertos grupos ácidos ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ , etc.), es decir, los *grupos salificables*, tienen influencia en el tinte, pero más que la acción de los cromóforos, refuerzan la de los auxocromos; así el azobenceno  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , aun siendo un cromógeno colorado (que contiene el cromóforo  $-\text{N}=\text{N}-$ )

el antiguo concepto de la teoría de los cromóforos, sino sólo por la nueva *teoría de la transposición* (tautomería):



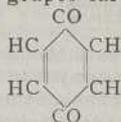
En efecto, la tendencia a la transposición tautómera puede ser aumentada o disminuida por los nuevos grupos que entran. En las soluciones de los nitrofenoles y de sus sales, la coloración no es debida a ionización como resultaría de la moderna teoría de los indicadores (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 140), sino a la formación de los compuestos tautómeros colorados (éteres acinitrofenólicos) en armonía con la antigua teoría química de los indicadores.

Así queda demostrado que la formación de sales coloradas y iones colorados, procedentes de compuestos hidrogenados incoloros, es de naturaleza puramente química, y es debida en primer lugar a la transposición molecular, de la cual por la acción de un metal positivo (sal) resulta un agrupamiento atómico negativo quinónico (cromóforo), y la aparición de iones colorados es una reacción secundaria; por lo tanto, la acción de los cromóforos y de los auxocromos no se puede considerar como distinta, sino que se explica por su simultánea influencia, porque ambos (nitrogrupos y grupos fenólicos) provocan la aparición del color a expensas de la transposición recíproca, engendradora de un agrupamiento atómico quinónico, en el cual no existe ni el nitrogrupo ni el grupo fenólico.

Estos conceptos se pueden extender a otros grupos de substancias orgánicas, porque en general los ácidos incoloros constitutivamente inalterables (que no dan formas tautómeras) engendran solamente iones incoloros, y con óxidos metálicos incoloros dan sales incoloras; y con radicales orgánicos incoloros (alquilos y acilos) dan siempre éteres incoloros. Cuando de una combinación alquímica incolora se derivan iones y sales de color, se puede afirmar con certeza que ha ocurrido una transposición intermolecular.

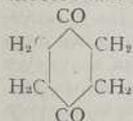
Según *E. Fischer* y *O. Fischer* (1900), muchas materias orgánicas deberían su color a la presencia en la molécula de grupos quinónicos, pero *A. V. Bayer* (1902-1905) y *Hantzsch* (1905) demostraron que el grupo quinónico verdadero no es siempre causa de la coloración (es decir, no es el cromóforo), y *Kostanecki* y *Haller* hicieron observar que, además de los dos grupos carbonílicos de la qui-

nona, deben existir dos dobles enlaces etilénicos



y en efecto, el

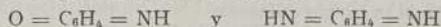
dicetoexametileno, que no tiene esos dobles enlaces, es completamente incoloro



y como una metaquinona no puede existir con dos dobles enlaces

etilénicos, semejantes metacompuestos no pueden producir materias colorantes.

Además, por los estudios de *Willstätter* (1908), no basta el paso de la forma benzoide a la quinoide para producir coloraciones intensas, porque entonces los derivados quinoideos completos (holoquinoides) deberían ser de color subido, y en cambio la misma benzoquinona, como las quinoniminas

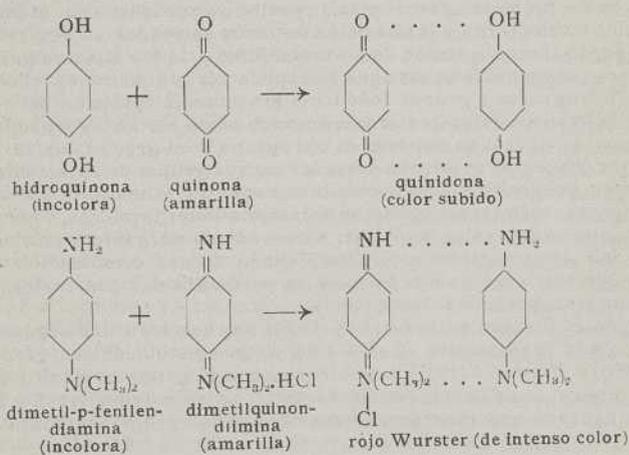


tienen poco color. En cambio las *quinhidronas*, es decir, los productos de con-

no tiñe las fibras porque es neutro, mientras su derivado sulfónico es una débil materia colorante. También cuando se introducen grupos sulfónicos directamente en verdaderas sustancias colorantes, no se obtiene de ordinario una intensificación sino más bien una atenuación distinta; en cambio los grupos sulfónicos, que son débiles auxocromos, dan a la materia colorante un carácter ácido que influye en el comportamiento del colorante con respecto a las distintas fibras textiles, y así además de volver solubles en agua ciertos colorantes que no lo eran, los vuelve apropiados (como tales o previa salificación) para teñir directamente la lana y la seda en baño ácido, es decir, forman el grupo de las materias colorantes ácidas. La función de auxocromo del grupo sulfónico es tanto más notable cuanto más próximo se halla al grupo cromóforo.

Los auxocromos básicos están de ordinario formados por grupos amínicos más o menos substituídos con residuos (R) alcohólicos, fenílicos, etc.: —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>, que en ciertas condiciones se transforman en cro-

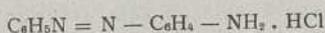
densación de hidroquinona y quinona mediante la valencia parcial, son compuestos de mucho color:



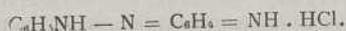
Esos compuestos parcialmente quinoides se llaman *meriquinoides*; el intenso color de las fucsinas se puede explicar por la simultánea presencia de un núcleo quinoides unido probablemente con valencias parciales al grupo o grupos benzoides, y además al átomo de carbono metánico.

Para ciertos grupos de sustancias la intensificación de la coloración se debe en cambio especialmente a un fenómeno de *salificación*, p. ej. para las rosanilinas, la base del verde malaquita y del violeta en cristales; la fenoltaleína incolora da una sal sódica roja; la alizarina, amarilla, en solución alcalina se vuelve intensamente violeta. Sólo en algunos casos la salificación anula la coloración, p. ej. las tres nitranilinas son amarillas y si se salifican con ácidos se vuelven incoloras, porque el ácido paraliza la acción auxocroma del grupo amínico —NH<sub>2</sub>.

La salificación del aminoazobenzol da un color amarillo-naranja para la forma azoide



y un color violeta para la forma quinoides



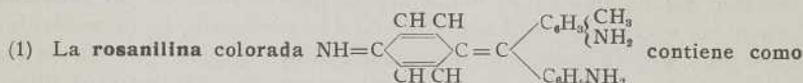
mógenos y dan origen al grupo de *materias colorantes básicas* que tiñen lana y seda directamente en baño neutro o poco ácido y tiñen al algodón sólo en el caso de que éste se halle previamente mordentado con tanino.

Interesante es el diverso comportamiento de auxocromos y cromóforos semejantes, cuando uno y otro son salificables; en tal caso es más importante la salificación del cromóforo como está bien demostrado por el comportamiento de las rosanilinas (1).

Si el auxocromo de una materia colorante es débil y el cromóforo es enérgico, o viceversa, tendremos en general una materia colorante débil.

*Hugo Kaufmann* (1921) sostiene que el carboxilo  $-\text{COOH}$  y el sulfóxilo  $-\text{SO}_2\text{OH}$  no se pueden considerar como auxocromos cuando están directamente unidos al cromóforo: para funcionar como auxocromos deberían estar separados del cromóforo por un anillo bencénico o por un grupo correspondiente.

El grupo *carboxílico*  $-\text{COOH}$  es un débil auxocromo ácido, aumenta la



cromóforo el grupo  $\text{HN}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH CH} \end{array} \text{C} <$  y como auxocromos dos grupos amínicos

$\text{NH}_2$ . Cuando se obtiene la sal con una sola molécula de  $\text{HCl}$ , y la substancia se vuelve roja, queda probado que la sal se forma con el grupo imídico del cromóforo, porque sobre la fibra se obtiene una coloración roja; en cambio las sales de rosanilina con dos o tres moléculas de  $\text{HCl}$ , que salifican también los grupos amínicos auxocromos, son amarillas, pero no tiñen de amarillo a las fibras textiles; por lo tanto, se puede afirmar que no son los auxocromos los que se unen a la fibra, y tampoco ejercen acción como grupos salificables, sino que sólo contribuyen a aumentar el carácter básico de la materia colorante o a aumentar la intensidad del color, como se verifica de un modo evidente para las safraninas. En general, la unión de un cromóforo ácido con un auxocromo básico conduce a materias colorantes poco intensas; las nitroanilinas, p. ej., son colorantes débiles, mientras que los nitrofenoles son más intensos.

La sustitución del hidrógeno del auxocromo  $\text{OH}$  por un metal aumenta la potencia del auxocromo, mientras que la sustitución por un radical alcohólico o aromático la rebaja, y por un radical ácido a menudo la anula. Substituyendo el hidrógeno del auxocromo  $\text{NH}_2$  con radicales alcohólicos se eleva la potencia colorante, con dos radicales aromáticos a veces se rebaja notablemente, excepción hecha de los radicales sulfónicos y picrílicos  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]$  que comunican carácter ácido al grupo  $\text{NH}_2$ . También los grupos *hidracínico* e *hidroxilamínico* se comportan como *auxocromos*; ya la fenilhidracina es algo amarilla, mientras que la anilina es incolora, y la nitrofenilhidracina es más colorada que la nitroanilina; la antraquinona (cromógeno débilmente ácido) da un derivado intensamente colorado con grupos hidracínicos.— Los derivados de la hidroxilamina son pocos y están poco estudiados. *H. Kaufmann* (1911) ha demostrado que dos auxocromos se refuerzan recíprocamente si se encuentran en posición para, y menos o nada si en posición orto y meta; puede confirmarse esta regla no sólo en la intensidad del color, sino también por la mayor luminiscencia o fluorescencia que aquellas substancias adquieren cuando se exponen a los rayos ultravioletas (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 175); en disolución, sólo las substancias de la serie *para* dan fluorescencia directa. Por la ley de la distribución está probado que el efecto máximo y a veces exclusivo de los auxocromos en posición *para* se obtiene si el cromóforo y el auxocromo se encuentran en el mismo núcleo bencénico.

solidez del tinte y a menudo comunica al colorante la propiedad de dar *lacas* con mordentes metálicos.

El grupo *nitro*  $-\text{NO}_2$  actúa como cromóforo y cuando se agrega a otros cromóforos vuelve el color más sólido y corre la coloración hacia el azul, es decir, obra como ipsocromo (sobre el comportamiento de los nitrogrupos, véase la nota de la pág. 432).

Análoga acción ejercen los halógenos Cl, Br, I (ipsocromos); pero este último es poco usado por su elevado precio y el bromo (que vuelve más subidos los tintes) además de usarse para las eosinas, se aplica actualmente para los colores tina (v. más adelante).

Los grupos *alcoólicos* tienen poca influencia si forman parte del cromógeno, y en cambio vuelven al colorante más azul y más brillante si entran en los auxocromos formando grupos *alcoilaminicos*, actúan como ipsocromos como en los violetas de Hofmann derivados de las fucsinas (v. éstas), o grupos *oxialcoólicos*; análogamente se comportan los grupos *alfilaminicos*  $-\text{NHAr}$ , donde Ar es un núcleo bencénico o aromático en general (p. ej. azul de anilina y azul alcalino).

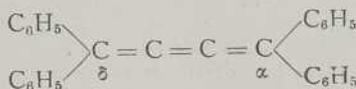
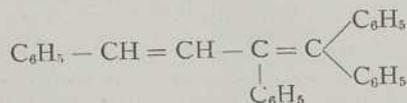
Por mucho tiempo se había creído que el color de las sustancias orgánicas estaba estrechamente ligado a la presencia, en la molécula, de nitrógeno, azufre u oxígeno; más tarde con la hipótesis de Witt se consideraba indispensable la presencia de auxocromos o cromóforos, que contenían a su vez nitrógeno, oxígeno, azufre, etc.; luego por muchos años se creyó que no podían existir materias colorantes constituídas solamente por hidrocarburos. La coloración de algunos raros hidrocarburos se consideraba como una excepción a aquella regla o como debida a vestigios de impurezas. Pero desde 1900, cuando Thiele demostró que existen deriva-

vados del ciclopentadieno  $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{CH}_2$  y más precisamente deriva-

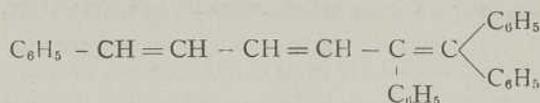
dos del fulveno  $\begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{CH}_2$  que tienen *color* (algunos de ellos

estudiados también por Ch. Courtot en 1915), se trató de hallar la razón de semejante coloración, y se esbozó una hipótesis racional, que conduce a la más general ya expuesta (pág. 429), según la cual son sustancias coloradas no sólo las que se nos presentan así a la vista, sino todas aquellas que absorben una parte de las radiaciones luminosas que reciben, y la parte que dejan pasar puede siempre revelarse con una placa fotográfica, aun cuando no sea perceptible al ojo.

De los diversos hidrocarburos colorados citaremos algunos de los más interesantes: mientras el *difenilbutadieno* y los dos *tetrafenilbutadienos*



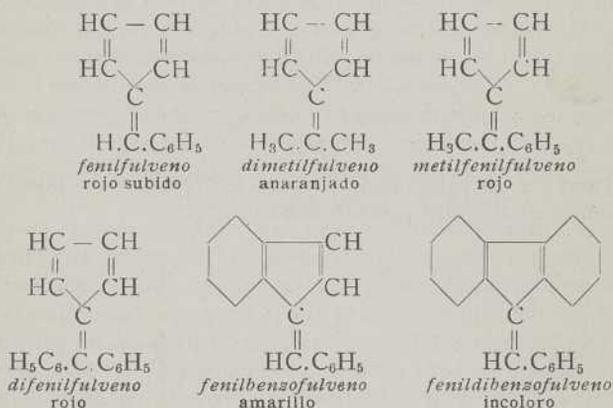
son incoloros, el *difenilhexatrieno* y el *tetrafenilhexatrieno*:



tienen color (amarillo). También el *perileno*

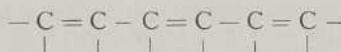


es coloreado. Más interesantes son los siguientes hidrocarburos derivados del fulveno:



Muchos derivados colorados del fulveno fueron preparados por *Ch. Courtot* (1915) por la reacción al magnesio de *Grignard* (tomo I, pág. 366) porque los dos átomos de hidrógeno eténicos son muy móviles y dan derivados organometálicos.

En todos estos compuestos y otros análogos, existe el *cromóforo fulvénico*, pero la explicación más general y atendible debe buscarse en la presencia de al menos tres dobles enlaces conjugados:

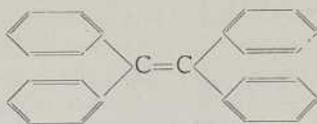


en el sentido indicado por *Thiele* (1899), o sea dos dobles enlaces entre átomos de carbono unidos por un enlace simple. Atendiendo a las fórmulas de constitución de los hidrocarburos antes referidos, se ve que en el segundo (*tetrafenilbutadieno*) no existen los verdaderos dobles enlaces conjugados, sino otro tipo:

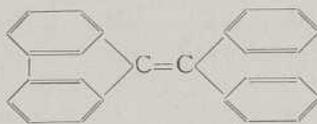


y en el primero hay sólo dos dobles enlaces conjugados: por esto tales compuestos no tienen color, mientras que en el difenil- y en el tetrafenilhexatrieno existen tres dobles enlaces conjugados, y en efecto ambos com-

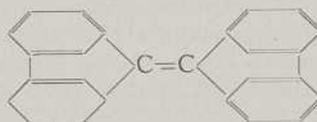
puestos son colorados; en el perileno, el solo núcleo central ya contiene 6 dobles enlaces conjugados, y así es colorado, mientras el tetrafenileteno



es incoloro porque no hay la *condensación* de los dobles enlaces conjugados en un núcleo apretado como el perileno, pero basta que entre dos dobles enlaces de dos núcleos fenílicos se establezca una conjugación, como en el *difenildibenzofulveno*



para que aparezca un color amarillo y si existen dos de tales conjugaciones, como en el *difenilendibenzofulveno*:



se obtiene un color rojo. El fenildibenzofulveno antes citado es incoloro, y en cambio el fenilbenzofulveno es colorado, porque este último, con igual número de dobles enlaces conjugados, tiene menor número de núcleos bencénicos y por lo tanto mayor condensación de dobles enlaces (*Kaufmann* 1904).

En la constitución de las materias colorantes hay que distinguir los dobles enlaces bencénicos de los etilénicos  $-C=C-$  porque los primeros están más saturados que los segundos, es decir, generalmente los segundos adicionan con mayor facilidad bromo o hidrógeno, porque tienen todavía valencias parciales (pág. 7).

Para el *proceso de tintura* las materias colorantes se entregan al comercio en estado soluble en el agua, salificando los grupos auxocromos o los salificables (p. ej.  $SO_3Na$ , etc.); cuando se tiñe la lana (que tiene simultáneamente carácter ácido y básico) con colores ácidos, no siendo generalmente el carácter básico de la lana bastante enérgico para desalojar la base metálica (Na) del color ácido, se agrega al baño caliente acuoso de tintura un ácido enérgico (acético o sulfúrico) que pone en libertad el residuo ácido de la materia colorante, la cual así puede combinarse con el grupo básico de la lana, formando en la fibra misma una sal colorada estable e insoluble.

La lana se tiñe así directamente tanto con los colores ácidos como con

los colores básicos (y con éstos aun sin necesidad de hacer ácido el baño), mientras que el algodón no se tiñe ordinariamente con los colores ácidos, sino sólo con los básicos, pero cuando se hace preceder una especial mordentadura de la fibra con materias tánicas y sales metálicas.

En los últimos veinte años se han descubierto numerosas *substancias colorantes neutras o substantivas* capaces de teñir directamente el algodón en baño acuoso neutro o ligeramente alcalino, pero no ácido, sin necesidad de previo mordentado. Muchas de estas materias colorantes tienen la *benicidina* (pág. 347) como grupo común, otras tienen común un grupo básico (primulina) y otras aun un grupo fenólico (curcumina). Las materias colorantes adquieren a veces esta propiedad con sólo acumularse cromóforos en la propia molécula (Rupe 1901). La naturaleza del metal salificante de estas materias colorantes altera algo las propiedades y la afinidad respecto al algodón, pero esa afinidad se halla siempre en relación con la constante de capilaridad de las soluciones acuosas; se facilita la precipitación de la materia colorante inalterada en la fibra aumentando la presión osmótica de los baños por adición de mucha sal ( $\text{NaCl}$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Los compuestos fenólicos forman en general materias colorantes débiles, pero tienen la propiedad de formar *lacas* fuertemente coloradas con los metales (fenatos), y así el átomo metálico unido al oxígeno fenólico funciona como auxocromo enérgico. No es preciso que estos colorantes tengan afinidad para la fibra textil, la cual para ser teñida basta que se cargue previamente con óxidos metálicos (*mordentes*). Según el metal, se obtienen lacas diversamente coloradas (por esto Hummel llamó *poligenéticas* a esas *substancias colorantes*), mas para el uso práctico es indispensable que resistan a la acción de los agentes atmosféricos y a los tratamientos físicoquímicos ordinarios (1). Las mejores entre tales substancias son las que contienen en posición orto dos grupos fenólicos (OH) o un OH y un carboxilo; y aun mejor si se encuentran también en posición orto respecto al cromóforo (Liebermann y Kostanecki 1887-1893) y si el auxocromo está formado por hierro, alúmina o cromo. No todas las materias colorantes que dan lacas insolubles se pueden fijar sobre la fibra mordentada con óxidos metálicos, y esto quizás depende de que sólo ciertas lacas coloradas son capa-

---

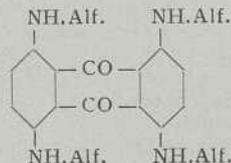
(1) A lo que en la página 640 del tomo I hemos dicho respecto a las aplicaciones de las lacas debemos ahora agregar, con respecto a su composición y a sus propiedades, que ellas derivan de materias colorantes ácidas, básicas, de los pigmentos colorados y de los colorantes del grupo de la antraquinona. Las materias colorantes ácidas solubles se precipitan con sales de calcio, bario, estroncio, aluminio (cloruros), magnesio (sulfato), etc. Las soluciones de colorantes básicos se precipitan con tanino, o aceite de rojo turco, o resinas, o más comúnmente con fosfato sódico o arseniato sódico. Los colorantes de la antraquinona (alizarina, ceruleína, etc.) dan con mayor dificultad lacas, porque es preciso observar rigurosamente las condiciones de temperatura convenientes. En la preparación de las lacas tiene también gran importancia la elección de las substancias con las cuales la laca precipitada se encontrará depositada y mezclada (hidrato de alúmina, barita, blanco de zinc o de plomo, óxido de hierro, silicato de aluminio recién formado, etc.), y entre éstas retiene mejor el color la que más fácilmente se descompone con los ácidos diluidos; por consiguiente, la formación de la laca no es un simple fenómeno de adsorción, sino también un fenómeno químico.

ces de combinarse con la fibra, y por lo tanto la constitución del colorante (véase alizarina) tiene aquí también una notable importancia (1).

Con frecuencia, sulfonando con  $H_2SO_4$  concentrado las sustancias colorantes básicas o neutras, se obtienen *substancias colorantes ácidas* (Simpson y Nicholson 1862) que en forma de sales solubles de los metales alcalinos se fijan directamente en baño ácido a las fibras *animales* con el mismo color de la materia colorante, porque la fibra animal forma una especie de nueva sal; y en efecto, la fibra toma siempre el color de la sal primitiva de la materia colorante y jamás el de su ácido colorado libre que se pone en libertad en el baño por medio de ácidos enérgicos, acético o sulfúrico. Estos colores ácidos se fijan también al algodón, pero con la condición de que éste se haya vuelto previamente básico, nitrándolo y luego reduciéndolo, o bien oxidándolo (oxicelulosa) o hidratándolo (con NaOH: mercerización) o también tratándolo con  $NH_3$  a presión en presencia de  $ZnCl_2$  (Vignon).

Las *substancias colorantes básicas* que deben su basicidad al cromóforo y más especialmente a los auxocromos  $NH_2$ , forman sales con los ácidos y se emplean prácticamente en forma de clorhidratos, sulfatos, etc., de cuyas soluciones acuosas aciduladas calientes la lana y la seda fijan la base colorada. Estos colorantes básicos forman también sales insolubles por ejemplo con ácido tánico, y entonces resulta posible teñir también el algodón, aunque éste no tiene afinidad para los colores básicos, si se mordenta previamente con tanino inmergiéndolo mucho tiempo en soluciones frías de extractos tánicos (zumaque, etc.), y fijando el tanino en otro baño de sales de antimonio, de aluminio o de hierro, o con gelatina; en el siguiente baño de colorante, éste se fija rápidamente ya en frío sobre el algodón (se fija más regularmente, es decir, más lentamente, con adición de un poco de alumbre al baño de tinte). Así se obtienen sobre el algodón colores muy llenos (intensos) y duraderos, que resisten bastante bien a los diversos reactivos, pero destiñen sobre blanco por el roce. C. Favre en 1901 propuso substituir el mordentado del tanino por el de la resorcina y aldehído fórmico (2).

(1) Existen ciertas sustancias que se fijan sobre mordente, a pesar de no contener grupos oxhidrúlicos, p. ej. la 1-4-5-8 tetraalifilaminoantraquinona (Alf. = grupos alifáticos):



y la correspondiente tetraoxiantraquinona sólo tiene afinidad para los mordentes de berilio, con los cuales da una laca intensamente azul, mientras la 1-4-dioxiantraquinona tiñe bien con diversos mordentes. Werner demostró que hasta sustancias incoloras pueden teñir ciertos mordentes; así la dimetilglioxima, que es también de la serie alifática, da una coloración rojo intensa con mordentes de níquel, por la formación de sales metálicas complejas (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 499).

(2) Comportamiento de las materias colorantes con respecto a las diversas fibras y a los mordentes según Nöiting. Si se inmerge una madeja de

*Acción fisiológica de las sustancias colorantes.* Algunas materias colorantes, aun en solución diluída, se fijan con gran facilidad en el pro-

lana, o de seda, o de algodón, durante algunas horas en una solución de una sal férrica básica, las fibras se tiñen de pardo por haber fijado cierta cantidad de óxido férrico o de sal básica. Lo mismo sucede en general con todas las sales de los óxidos metálicos que corresponden a la fórmula  $Me_2O_3$ . Las sales de los protóxidos (MeO), p. ej. las de cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, etc., especialmente en forma de tartratos o en presencia de tártaro, se fijan a la lana y a la seda, pero muy poco o nada en las fibras vegetales.

No sólo pueden fijarse a las fibras sales metálicas, sino también ciertas sustancias orgánicas (sustancias tánicas) y las sales de los ácidos oxioleico y oxiesteárico (sulfoleatos).

Gran número de sustancias colorantes se fijan a las fibras animales directamente en baño neutro o ácido, pero más raramente en baño alcalino. A este grupo de colorantes corresponden los nitroderivados de los fenoles y de las aminas, los colorantes azoicos, básicos y ácidos, los derivados del trifenilmetano básicos, ácidos o sulfonados, algunas ftaleínas (fluoresceína y eosina), las aminofenacinas, las safraninas, las tioindaminas, los derivados de la fenoaxacina (galocianina y azul Meldola), los complejos de la fenilacridina (tosfina), los complejos quinolínicos (cianina, rojo quinolina, quinoftalonas), las hidracidas, las osazonas (tartracina), las cetonimidas (auramina), y entre los colores naturales, el carmín de indigo, la berberina, el alazor, la cúrcuma, la orchilla y el cato. Casi todos estos colorantes se fijan sólo en cantidades muy pequeñas o no se fijan sobre las fibras vegetales. Los colorantes que se fijan sobre fibras vegetales son menos numerosos, y entre ellos figuran: un primer grupo de sustancias que se fijan con dificultad (pero mejor con tanino), p. ej: ciertos azocompuestos amidados, el pardo fenilendiamina, la crisoidina, el azul metileno, el azul victoria, la safranina. El segundo grupo, de las sustancias que se fijan sólida y directamente, está formado por numerosos azoderivados de la bencidina, toldina, diamidoestilbeno, parafenilendiamina, naftilendiamina, diamidoazobenceno, diamidoazobenceno y homólogos, diamidodifenilamina, canarina (producto de oxidación de los sulfocianuros), las materias colorantes sulfuradas de *Croissant* y *Brettonnière*. Finalmente, un tercer grupo de sustancias que directamente no tiñen a la lana, ni al algodón, ni a la seda, pero dan tintes sólidos y duraderos si aquellas fibras (especialmente las de lana) están mordentadas con sales de los óxidos de hierro, de alúmina y de cromo: tales son ciertas ftaleínas (galeína), los derivados de la antraquinona (alizarina, purpurina, anaranjado de alizarina, antragalol), de la antraquinolina (azul de alizarina), del feniloxiantranol (ceruleína) y casi todas las materias colorantes naturales (campeche, cochinilla, quercitrón, cuba, palo de sándalo, etc., etc.). *Nölting* llamó colorantes *substantivos* a los que tiñen directamente las fibras, vegetales o animales, y llamó colorantes *aditivos* a los que tiñen sólo las fibras previamente mordentadas.

Algunos colorantes se fijan directamente sobre lana y sobre seda y sólo indirectamente sobre algodón, es decir, sólo cuando éste se ha mordentado con sales metálicas. Tales son la galocianina y ciertos ácidos carbónicos de los compuestos azoicos. Tiñendo con *negro de anilina*, la fibra fija tanto la sal de anilina como la substancia oxidante. Esta última oxida luego sobre la fibra a la anilina, formando un negro de anilina insoluble. Los colorantes que no se fijan directamente al algodón, cuando tienen carácter básico, sólo tiñen al algodón previamente mordentado con tanino o ácidos sulfoleicos; si tienen carácter ácido se fijan solamente si el algodón está mordentado con óxidos metálicos, en presencia o no de sulfoleatos.

Además, ciertas materias colorantes substantivas tienen la propiedad de fijar sobre sí mismas otras materias colorantes: la crisamina y la canarina, por ejemplo, que son amarillas, fijan materias colorantes básicas, p. ej.: la fucsina formando un color anaranjado, el verde malaquita dando un verde amarillento, y el azul de metileno formando un color verde.

Todos los colores bencidina tienen precisamente esta propiedad especial. *Nölting* llama a este comportamiento *tintura secundaria*, a la cual se puede

toplasma de las células y pueden causar su muerte. El *azul de metileno* se emplea para teñir ciertas bacterias y para las preparaciones microscópicas.

Cuando se preparaban con ácido arsénico eran tóxicos los colorantes del trifenilmetano. Hoy está demostrado que son más o menos venenosos la *aurancia*, el *naranja Victoria*, la *aurina*, el *amarillo metanilo*, la *safranina*, el *naranja II*, el *amarillo sólido*, el *amarillo Martius*, el *metilnaranja*, la *fucsina*, el *rojo acridina*. El *violeta metilo* y la *auramina* se han usado contra la oftalmía y en cirugía como antibacterícos; el *azul metileno* (base) se usa como analgésico interno (calmante del dolor), contra la malaria, el carcinoma, etc.

La sal potásica del *binitroortocresol* ha sido propuesta, con el nombre de *antinonnina*, para combatir la formación de hongos en los locales húmedos y sobre las vigas. La *fluoresceína* se usa por los médicos para asegurarse de la muerte de las personas, porque inyectándola en un cuerpo vivo, éste se tiñe en verde amarillento en pocos minutos, y si ha ocurrido la muerte no se colora, por no circular la sangre. Son venenosos los colorantes que están salificados con sales de zinc, cobre, bario, etc.

---

adscribir también todas las tinturas sobre mordente. Las tinturas directas serían tinturas primarias.

En algunos casos se puede superponer una tercera materia colorante: p. ej., la laca violeta de alizarina y hierro se combina todavía con el *violeta de metilo*, dando una triple laca brillante. La laca roja de alizarina, alúmina y cal, que es poco resistente y algo opaca, se vuelve brillante fijando un sulfoleato y engendrando una laca cuádruple, más duradera y sólida. Finalmente, esta laca puede fijar también estaño en una solución jabonosa de sales de estaño para dar lugar a una nueva laca con 5 componentes.

Si un tejido que se separa de una solución de una sal básica de hierro, en vez de lavarlo en seguida (en cual caso se vuelve amarillento), se trata directamente con álcali o con jabón (o bien con la solución de una sal cuyo residuo ácido forme un compuesto insoluble con el óxido de hierro), se colora mucho más intensamente y la cantidad de hierro fijada sobre la fibra es mucho mayor. El óxido de hierro se puede acumular en la fibra no sólo con un baño alcalino como acabamos de decir, sino también impregnando la misma fibra con sales ferrosas de ácidos volátiles, p. ej. con acetato ferroso, y exponiéndola al aire en estado húmedo. La sal ferrosa se transforma así en sal férrica básica, la cual en aire caliente húmedo pierde una parte de su ácido y se transforma en una sal fuertemente básica que no se separa de la fibra ni aun por repetidos lavados.

Para coadyuvar a la acción del aire e insolubilizar mayor cantidad de sal básica, se puede pasar la fibra por un baño de boñiga de vaca, o de creta, y silicato, fosfato o arseniato de potasio. También las sales de aluminio se insolubilizan de este modo por la formación de una sal básica. La sal básica de cromo se fija mejor con otro baño de carbonato sódico y mejor aún impregnando el tejido con una solución de sesquióxido de cromo en sosa cáustica y precipitando el óxido de cromo exponiendo el tejido al aire, donde la sosa cáustica se transforma en carbonato que precipita el sesquióxido de cromo. La exposición al aire puede reemplazarse por la acción del vapor. El oxidulo de cromo se precipita por simple lavado de los tejidos impregnados con sales de estaño. El sulforricinato se fija con soluciones de sales de alúmina; el tanino es fijado en baños de solución de tártaro emético, sales férricas o de alúmina.

La acción de los baños de cromo sobre el cato es doble: se produce primeramente una oxidación del cato con fuerte obscurecimiento, y luego se forma una combinación entre este producto de oxidación y el sesquióxido de cromo resultante de la reducción del cromato.

**Teoría de W. Ostwald sobre las coloraciones y sus definiciones numéricas** (1916-1920) (1). La percepción de las coloraciones es una sensación psíquica del hombre. Llámense *colores absolutos* los que aparecen evidentes en un campo obscuro, como los que se observan al espectroscopio en los espectros de emisión (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 79); es decir, los colores puros, no influidos por la luz blanca del ambiente, pues en este último caso el color se oscurece, o por lo menos el que nosotros observamos es el *color relativo* resultante de los reflejos de las superficies luminosas presentes, en proporción de su intensidad y extensión; en efecto, si se proyecta sobre una pantalla oscura un disco de color amarillo naranja vivo sobre vidrio, aparece el color en toda su pureza y viveza, pero si alrededor del disco proyectamos luz blanca, el disco se vuelve de color marrón, es decir, se ha oscurecido. Estos *colores relativos* son en la práctica los más importantes.

Conviene también distinguir los *colores no cromáticos*, es decir, los grises comprendidos entre el blanco y el negro, y los *colores cromáticos*, que son todos los restantes (rojos, azules, amarillos, etc.) El *color blanco* es el que da una difusión completa de la luz incidente (el patrón sería el sulfato de bario precipitado). El *color negro ideal* es el que se observa mirando por el orificio de una caja de madera oscura, interiormente forrada de terciopelo de seda negro; pero el negro más intenso que se puede obtener en pintura refleja todavía 2 % de luz (2). Un gris formado de 51 % de blanco ideal y 49 % de negro ideal resulta clarísimo, mientras que el gris que a la vista aparece como verdadero promedio entre blanco y negro refleja sólo 14 % de luz: esto se explica por la *ley de Fechner*, según la cual la *excitación* del órgano visual debe crecer en razón aritmética para que la sensación crezca en proporción geométrica. Establecido que el *gris medio práctico* está formado por 14 partes de blanco y 86 partes de negro, se puede formar toda la gama de los grises fijando tipos apreciados por el ojo, y entonces siempre será posible referir un gris cualquiera a uno de los tipos de la escala formada o será posible clasificarlo entre los dos tipos que más se le aproximen, y así se pueden formar difuminados hasta el límite de la percepción visual, y se establece una suerte de continuidad entre el blanco y el negro situados en los extremos.

---

(1) Un extenso resumen crítico de la nueva teoría de los colores de Ostwald ha sido hecho en Francia por *J. H. Frydlander* en la *Revue des Produits Chimiques* de 1920, n. 11, 12 y 13, traducido al italiano por el prof. *Bizioli* en *Progressive nelle industrie tintoriche e tessili*, 1920, págs. 161 y 178, y 1921, págs. 1 y 31. Trátase de un resumen de dos conferencias desarrolladas por Ostwald: la primera en 21 octubre 1916 en Leipzig, en la Asamblea general de la *Verein deutscher Chemiker*, y publicada en extracto por la *Zeitschrift für angew. Chemie* 1917, página 25; la segunda en 8 junio 1919 en Stuttgart en el Congreso del color del *Deutscher Werkbund* y resumido en la *Chemiker Zeitung* de 1919, pág. 781. Otro extracto breve ha sido hecho por *P. Heermann*: *Technologie der Textilveredelung* 1921, pág. 298 y siguientes.

(2) A la pregunta de si el negro era un color, responde Ostwald que en el dominio de los *colores absolutos* el negro no existe, pero en el dominio de los *colores relativos* el negro es un color porque en él no hay ausencia total de emanaciones luminosas, y aunque la emisión sea pequeñísima (hasta sólo 0,5 %) es perfectamente determinable.

Análogamente podemos también con los colores cromáticos formar una escala cromática difuminada haciendo seguir sucesivamente a lo largo de un círculo los colores fundamentales (amarillo, rojo y azul) intercalando todos los tintes que más se aproximen a tales colores fundamentales; así se obtiene un círculo cromático (v. la lámina), en el que, cualquiera que sea el punto de que se parta, los tintes sucesivos se van alejando o diferenciándose más cada vez del punto de partida, hasta llegar a un máximo de diferencia (que coincide con el punto diametralmente opuesto del círculo), y luego los tintes prosiguen sucediéndose, pero aproximándose más cada vez al color de partida, hasta realzarlo una vez recorrido el círculo. Los colores que se hallan diametralmente opuestos en este círculo se denominan colores complementarios, porque si se hace una mezcla óptica de ellos desaparece toda impresión cromática y resulta un gris neutro. Así basta coordinar los colores de la primera mitad de un círculo cromático para que la otra mitad quede inmediata y automáticamente formada por los colores complementarios que se hallan diametralmente opuestos (simetría interna), es decir, de los colores capaces de anular la sensación cromática de los de la primera mitad del círculo.

Para poder ahora definir o analizar rigurosamente cualquier tinte que se presente, deben tenerse todavía en cuenta las siguientes consideraciones: si elegimos en el círculo cromático dos colores algo próximos  $a$  y  $b$ , se puede siempre hallar experimentalmente un color  $c$  que mezclado en partes iguales con  $a$  dé el color  $b$ ; el color  $c$  en el círculo cromático es el que sigue a  $b$  a la misma distancia que separa  $b$  de  $a$ . Los colores  $a$ ,  $b$ ,  $c$  son, pues, equidistantes. Así es que todo color se puede analizar o definir por este sistema, pero prácticamente para hacer tales mezclas conviene poder determinar y definir cuál es el color puro que se presta a tal mezcla. Para llegar a tal determinación, *Ostwald* presupone que todo tinte cromático práctico está constituido por mezcla de blanco ( $b$ ), negro ( $n$ ) y color puro ( $p$ ) y entonces podemos representar cualquier tinte cromático por la igualdad:

$$b + n + p = 100.$$

Cuando  $b + n = 0$  se tiene un color puro; cuando  $p = 0$ , se tiene  $b + n = 100$ , es decir, un gris; además:

$$p = 100 - b - n.$$

Prácticamente no existe un color puro, en el sentido de que al espectro dé una sola raya de color, pues ésta se extiende en una región algo amplia, y *Ostwald* dice atinadamente que *todo color puro está prácticamente constituido por las ondas correspondientes a la mitad de su círculo cromático*.

En la práctica, si se quiere definir y analizar cualitativa y cuantitativamente una coloración, se procede del siguiente modo: proyéctase sobre ella un espectro continuo, y el punto sobre el que dan radiaciones del mismo color debería teóricamente presentarse blanco (porque cuando se encuentran ondas coloradas iguales éstas se suman y las ondulaciones coloradas se eliden), pero prácticamente resulta un blanco gris que se puede analizar haciendo correr delante de él la gama lineal de los grises hasta hacerlo coincidir con el gris de la misma intensidad, y del cual está definida la

composición sobre la escala (°/o de blanco y de negro); entonces podemos afirmar que en la coloración analizada hay tanto negro como en aquel gris de composición conocida. El tanto por ciento de blanco contenido en la primitiva coloración se determina iluminándola con la porción de espectro correspondiente a su color complementario, fácil de precisar, porque esa coloración en aquella zona aparece como negra, pero no negra en el sentido absoluto, sino gris muy oscura, y entonces haciendo correr por delante la gama usual lineal de los grises, se hallará en ésta el gris oscuro correspondiente, del cual se conoce el tanto por ciento de blanco que lo compone; este tanto por ciento de blanco es precisamente el contenido en la coloración analizada. Obtenido el tanto por ciento de blanco (*b*) y el de negro (*n*) se puede conocer el tanto por ciento en color puro (*p*) por la conocida ecuación:

$$p = 100 - b - n.$$

Para este análisis de las coloraciones, en lugar de espectro se puede emplear una pantalla cromática transparente a cuyo través se observa la coloración que se analiza.

Ostwald ha recogido en una *cartilla de los colores (Farbenfibel)* las leyes principales de la nueva teoría, y va unido a ella un atlas de unos 3000 colores que permite hacer por comparación el análisis de cualquier tinte, sin necesidad de proceder a largos cálculos numéricos. Además ha preparado su *círculo cromático centesimal* formado por una sucesión suavemente difuminada de 100 colores de la cual es reproducción la adjunta lámina, aunque reducida a 24 colores. El círculo cromático centesimal de Ostwald está caracterizado por la distancia angular constante de los diversos colores, y por la polaridad (posición antípoda) de los colores complementarios (1). La posición de los 100 tintes del círculo cromático está señalada con 100 números, de 1 a 100, pero por comodidad, los primeros números de 1 a 9 se expresan así: 00, 01, 02, 03... 09, siguiendo 10, 11, etc.,

(1) El antiguo sistema de los colores de Rosenstiehl es menos perfecto que el de Ostwald, pero es mucho más sencillo. Parte de la teoría de Young, según la cual toda coloración se produce en el ojo por superposición de tres sensaciones coloradas fundamentales, y refiriéndose al diagrama triangular de los colores de Maxwell, puso en los tres vértices los colores fundamentales (fig. 102): rojo, amarillo y azul (o tintes monocromos) y los colores justamente intermedios de aquellos colores tomados dos a dos serían los colores secundarios o bicromos (naranja, verde, violeta). Mezclando los dos colores (materiales) unidos por las diagonales (antípodas), se obtiene el negro (si se mezclan las correspondientes ondas luminosas se forma el blanco); Rosenstiehl consiguió disponer con 24 colores, 12 pares de colores complementarios (con una distancia angular de 15° por cada color).

Chevreul en 1864 preparó una escala cromática que comprendía 14 421 colores. y de ésta Valette y Klinkensieck obtuvieron un código de los colores de 720 colores,

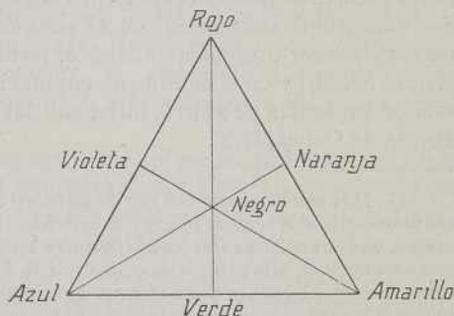


Fig. 102

hasta 99. Para hacer más fácil la definición de los tintes, *Ostwald* ha formado para cada uno de los 100 colores del círculo cromático un triángulo equilátero, poniendo en un vértice el color puro *P*, en otro vértice el blanco puro *B* y en el tercer vértice el negro puro *N* (fig. 103). Cuando se desee obtener la síntesis de determinada coloración, se buscará en uno de los triángulos (el que más se aproxime a esa coloración) en qué punto

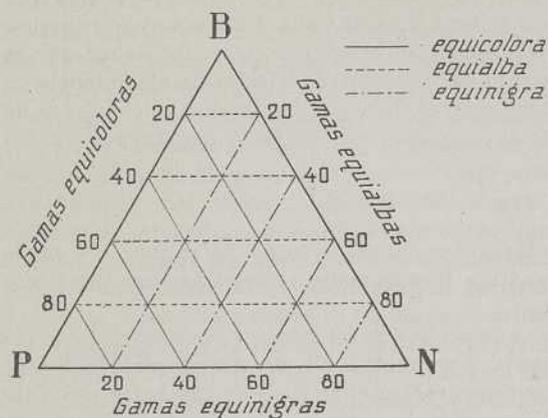


Fig. 103

del espacio limitado por el triángulo se encuentra el color que corresponde exactamente al tinte en estudio; desde este punto se traza una recta hacia el vértice del color puro *P* y se prolonga en sentido opuesto hasta cortar al lado opuesto a dicho vértice, es decir, el lado *BN* (que forma la serie lineal de los grises) y el gris indicado por esa recta prolongada es precisamente el gris que mezclado con el color

puro produce la coloración estudiada; así la síntesis es prácticamente fácil y rápida.

Para establecer la llamada *armonía de las coloraciones*, *Ostwald* ha tratado de señalar algunas reglas, observando que cada color puro puede variar su tono en tres sentidos (1): en el de la intensidad o *valor* del tinte puro, formando *gamas equicoloras* (véase más adelante la representación con triángulos isocromos), en el sentido de tonalidades más claras por mayor o menor presencia de blanco, formando las *gamas equialbas* (*Weissgleiche Reihen*) y en el sentido de entonaciones más oscuras por mayor o menor presencia de negro, formando las *gamas equinigras* (*Schwarzgleiche Reihen* de *Ostwald*) (2).

(1) Más sencillas son las reglas para establecer la *armonía en los colores no cromáticos* (blanco, gris, negro): dividiendo la escala lineal de los grises (v. más atrás), p. ej., en 20 partes *equidistantes* entre sí y representadas por las letras minúsculas del alfabeto: *a, b, c, d*, etc., la letra *a* en el extremo de la escala corresponde al blanco puro, *b* a un gris clarísimo; a partir de *l* el gris resulta prácticamente casi negro, y la letra *t* representa el negro más intenso realizable en pintura. Para las necesidades de la práctica estas gradaciones o *normas* están demasiado próximas y conviene adoptar una gama de sólo ocho o diez normas, omitiendo en la indicación letras alternadamente; así tendremos *a, c, e, g, i, l, n, p, r, t*. Tales normas, todavía *equidistantes*, dominan todo el campo de los grises y forman la *armonía* en sus mutuas relaciones. Es decir, se verifica que mientras, p. ej., una superposición arbitraria de tres grises diversos produce un efecto de incoherencia, de *desarmonía*, en cambio cuando se eligen tres o más *normas sucesivas*, p. ej., *c e g*, o bien *e g i*, etc., o equidistantes, p. ej., *a g n*, o bien *c g l*, resulta una armonía.

(2) Terminología usada en francés por *Frydender*, aceptada por *Giovanni*

Para la definición cuantitativa de las gamas equicóloras se puede dividir el círculo cromático (centesimal, v. lámina) en 8 partes o zonas principales de colores, a partir del amarillo (zona del amarillo, del naranja, del rojo, del violeta, del turquí, del celeste, del verde y del manzana) y estas ocho zonas pueden subdividirse en tres componentes o normas (1.º, 2.º, 3.º para cada zona), obteniéndose así en conjunto 24 componentes o normas que están definidas cuantitativamente por las siguientes numeraciones del círculo cromático centesimal:

Zona	Componentes de cada zona		
	1.º	2.º	3.º
Amarilla . . . . .	00	04	08
Naranja . . . . .	13	17	21
Roja . . . . .	25	29	33
Violeta . . . . .	38	42	46
Turquí . . . . .	50	54	58
Celeste . . . . .	63	67	71
Verde . . . . .	75	79	83
Manzana . . . . .	88	92	96

De tal modo todo tinte queda referido a patrones, y para indicar el blanco y el negro que entran en cada tinte que sintetizar, se pueden seguir las mismas reglas indicadas para establecer la armonía de los colores no cromáticos, es decir, de los *grises* (v. nota precedente).

Así, para caracterizar cada tinte se necesitan dos letras, una para el blanco, puesta delante, y otra para el negro, puesta a continuación, con lo que resulta posible fijar el *índice del color* característico para cada tinte. Por ejemplo, el tinte que tiene por índice del color *17 l, g* es el que en la lámina se halla en la zona naranja, 2.ª norma, y contiene tanto blanco como el gris *l* (de la escala lineal de los grises) y tanto negro como el gris *g*. El contenido en blanco puede reducirse de *c* a *p*; el contenido en negro de *a* a *n* y como la segunda letra debe ser siempre menor que la primera, para cada tinte se puede llegar a 28 derivados que difieran entre sí por el contenido en blanco y en negro. Entonces de las 24 coloraciones fundamentales de la tabla precedente (v. también la lámina) se pueden obtener  $24 \times 28 = 672$  *normas cromáticas*, suficientes para satisfacer todas las exigencias de la práctica.

Las relaciones entre todos los derivados del mismo tinte pueden estar representadas por un triángulo equilátero (fig. 103). La proporción de blanco crece de 0 a 100 % a partir de *P* y de *N* para terminar en *B* (líneas rectas paralelas de trazos, de las *gamas equialbas*); la proporción de negro crece de 0 a 100 % a partir de *P* y de *B* para terminar en *N* (rectas paralelas de trazo y punto, de las *gamas equinigras*); la proporción de color puro crece de 0 a 100 % a partir de *B* y de *N* para terminar en *P* (rectas continuas, paralelas, de las *gamas equicóloras*). Las gamas equicóloras son prácticamente las más importantes porque comprenden los colores que derivan unos de otros por adición de negro o de blanco, y resuelven por lo tanto el problema de la *degradación de las sombras*.

*d'Udine* en la *Orchestrazione dei colori* para traducir al italiano las denominaciones alemanas de Ostwald, aceptada también por Molinari en la edición italiana de esta obra y adaptada al castellano por el traductor.

Para cada color existe un *triángulo isocromo* y los índices cromáticos del triángulo son reconocibles por tener todos común el mismo número, mientras las letras se mantienen constantes. Obtiénese entonces un círculo cromático que tiene un contenido igual de blanco y de negro, y se llama *círculo equivalente*.

Tanto los triángulos isocromos como los círculos equivalentes son importantes para la armonía de los colores, porque comprenden las leyes que regulan las relaciones entre los colores.

Los triángulos isocromos comprenden las llamadas *armonías de un solo tono* y los círculos equivalentes comprenden las *armonías fundamentales* entre los diversos tintes, desde los complementarios hasta los más próximos entre sí. Casi todas las coloraciones de un círculo equivalente pueden en cierta medida ser yuxtapuestas. Obtiénense así para cada círculo unas 250 combinaciones binarias, de las cuales resultan los *grupos ternarios* por adición de un tercer color que se halle, en el círculo, a igual distancia respecto a los dos primeros. De modo análogo se obtienen los grupos *cua-ternarios*, etc.

La unión armónica de los colores cromáticos con los no cromáticos está regida por las siguientes leyes: el gris más claro no debe contener menos blanco que los colores cromáticos (equivalentes) que toman parte en la armonía, como está precisado por las letras que siguen al número de los índices de los colores cromáticos. Así el color 25 *l a* está en armonía por ejemplo con el blanco *a* y con el gris oscuro *l*; y el color 67 *i g* está en armonía con los dos grises medios *i* y *g*.

He aquí las principales *reglas de la armonía de los colores*:

1.<sup>a</sup> Cualquier color puede ser substituído integral o parcialmente por los de su gama equicolora.

2.<sup>a</sup> Cualquier color puede ser substituído completamente por los colores inmediatamente próximos del círculo cromático.

En general, la armonía de los colores depende en primer lugar del contenido en blanco y negro y en segundo lugar del color puro en sí.

De la racional aplicación práctica de la nueva teoría y de la armonía de los colores, además de las ventajas ya señaladas de poder precisar numéricamente los tintes y matices, podrán derivarse otras, incluso de orden artístico, permitiendo a los decoradores y en general a muchas industrias artísticas, la segura elección de los materiales y los colorantes para obtener los efectos requeridos.

En Dresden se constituyó ya un *Instituto de la ciencia de los colores* para dar todo el incremento posible a la genial concepción de Ostwald y varias grandes fábricas de colores y tintorerías hallan notables facilidades y economías por la referencia segura de todos los tintes a tipos constantes y para el establecimiento de patrones. Raras son las voces del campo científico y práctico que no reconozcan el vasto alcance de la nueva teoría de los colores de Ostwald.

En estos últimos años se han realizado algunos experimentos para utilizar las materias colorantes producidas por algunas *bacterias cromógenas* (p. ej. la *prodigiosa*), pero sin éxito práctico.

## Fabricación de las materias colorantes

A partir del período de 1856-1860, época en la cual Perkin en Inglaterra y Renard y Frank en Francia fabricaron industrialmente, éstos la fucsina y el primero la mauveína, el progreso científico corre parejas con el desarrollo industrial de las materias colorantes.

Cuando se haga la historia de las materias colorantes artificiales, al lado de los nombres de los investigadores que pusieron las primeras piedras de este maravilloso edificio químico, como Perkin, Williams, A. W. Hofmann, Gräbe, Liebermann, Baeyer, Witt, Nietzki, Nölting, Caro, etc., etc., se hallarán registrados los nombres no menos beneméritos de los técnicos audaces y geniales que supieron, con esfuerzos incesantes, transportar aquellos descubrimientos teóricos al gran campo de la industria y del comercio.

La industria de las materias colorantes no ha nacido en terreno alemán, pero en éste se ha desarrollado y ha fructificado abundantemente; mucho más de cuanto hubieran podido soñar sus mismos fundadores. En Alemania se ha alcanzado tal apogeo por el concurso de diversas circunstancias afortunadas (1).

(1) Antes de 1914 las condiciones de la industria de los colores artificiales en las diversas naciones eran las siguientes: Francia marchó, al principio, a la cabeza de la industria de los colores de anilina, con numerosos iniciadores, como Verguin, Renard Frères, Frank, Poirrier, Guinon, Marnas y Bonnet, Coupier, Girard y de Laire, Baubigny, Persoz, Bardy, Lauth, Kopp, Rosenstiehl, Roussin; mas de todos estos innovadores, muy pocos han podido resistir a la maravillosa organización de las grandes fábricas alemanas. Hasta Inglaterra, cuna de esta industria, se halló luego en condiciones de mucha inferioridad con respecto a Alemania. Las seis fábricas inglesas que en 1913 se hallaban en actividad ocupaban conjuntamente 35 químicos, mientras que las seis mayores fábricas alemanas ocupaban a 600, además de 350 ingenieros y jefes técnicos. Desde 1886 a 1900, las fábricas inglesas tomaron 86 patentes, y en el mismo intervalo las seis mayores fábricas alemanas tomaron 948 patentes.

Las principales fábricas inglesas que en 1913 producían materias colorantes eran las siguientes: Brooke, Simpson & Spiller Ltd., Londres; The Clayton Anilin Co, Manchester; Read Holliday & Sons Ltd., Huddersfield; I. Levinstein & Co Ltd., Manchester.

Las casas alemanas que tenían casi el monopolio mundial del comercio de los colores de anilina eran las siguientes: 1. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, de Ludwigshafen a. Rh.; 2. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld, Leverkusen (Colonia); 3. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, de Höchst a. M.; 4. Leopold Cassella & Co, Franfort s. M.; 5. Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlín; 6. Kalle & Co., Biebrich a. Rh.; y como casas menos importantes, las Oehler de Offenbach, Leonhardt de Mulheim, Elektron de Griesheim, Weiler-Ter-Meer de Uerdingen, etc. Las casas 1, 2 y 5, se unieron en 1904 para regular mejor la fabricación y el comercio, y otro tanto hicieron las casas 3, 4 y 6.

En 1916, durante la guerra europea, aquellas dos federaciones se unieron en un sindicato único al cual se adhirió la Elektron de Griesheim y la Weiler-Ter-Meer, poniendo en común todo el caudal científico y técnico (patentes, procedimientos secretos, etc.), con un compromiso recíproco hasta 1999; esta *Interessengemeinschaft* representaba entonces un capital de mil millones de marcos. Unida a este Sindicato surgió una Sociedad anónima aparte, con capital de 500 millones de marcos para la industria del amoníaco sintético. Para el ulterior desarrollo y

En la producción mundial de materias colorantes participaba Alemania en 1913 por 75 %, Suiza por 7,5 %, Inglaterra por 6 %, Francia por 5 %,

para las necesarias transformaciones técnicas, y también para poder luchar con la competencia en el mercado mundial de la postguerra, aquel sindicato ha casi duplicado el capital social. Los efectos de una organización tan poderosa se han dejado sentir también en las extremas dificultades de la postguerra, con un aumento medio de los dividendos, que del 12 % que fueron en 1918, se elevaron a 18 % en 1919 y a 20 % en 1920.

De las fábricas alemanas, por sí sola la Badische Anilin und Soda-Fabrik, con un capital de más de 35 millones, daba ocupación en 1908 a unos 8000 operarios (en 1896 no llegaban a 5000, y en 1865, primer año de trabajo, eran sólo 30) y más de 160 químicos y 75 ingenieros; durante más de 20 años, los dividendos de esta fábrica se mantuvieron oscilando antes de la guerra alrededor de 25 %.

La *Sociedad Bayer* de Elberfeld ocupa en sus diversos establecimientos conjuntamente a 170 químicos, 35 ingenieros y unos 6000 operarios. La sede principal del trabajo estaba antes en Elberfeld, pero desde hace algunos años los más importantes trabajos para la fabricación de materias colorantes y de productos farmacéuticos y fotográficos fueron transportados a la nueva fábrica de Leverkusen (cerca de Colonia), donde ocupan una superficie de 529 hectáreas y trabajaban en 1912 hasta 4000 obreros. Interesa dar aquí noticia de cómo los industriales inteligentes saben crear para sus dependientes condiciones de bienestar, mediante instituciones a cuyo lado hace un triste papel la raquítica e indecisa legislación social de nuestro mismo país. La Sociedad, partiendo del concepto de que *el patrón debe al obrero algo más que su salario*, ha creado varias instituciones verdaderamente cultas, que en 1912 representaban un capital de 15 millones de pesetas; entre ellas encontrábamos una biblioteca con 12000 volúmenes utilizada por el 44 % de los obreros, que en 1907 solicitaron el 52 % de obras de vulgarización científica y el 48 % de libros de lectura varia; la junta de la biblioteca estaba formada por químicos, ingenieros y obreros. Instaláronse 500 bañeras y duchas donde anualmente se tomaban 150000 baños; existían dormitorios con camas por 25 céntimos por noche; refectorios que daban las tres comidas diarias por 1,30 pesetas a los hombres y 0,90 pesetas a los muchachos o muchachas; había escuelas profesionales, de arte y de música, gratuitas; un pabellón para parturientas (en el cual hasta se admitían las mujeres de otros obreros, no ocupados en la fábrica) había costado 180000 pesetas y el gasto anual que ocasionaba era de 40000 pesetas. Otro pabellón para teatro, salas de lectura y para exposiciones artísticas, salas de conferencias para obreros y empleados, había costado 450000 pesetas; existían cajas de socorro en caso de enfermedad; cajas de ahorro y de seguros sobre la vida, alimentadas por unos  $\frac{2}{3}$  mediante fondos de la Sociedad; cajas de pensiones para la vejez, y de complemento de los seguros del Estado sobre los accidentados, pues la Sociedad se encargaba de pagar los tres primeros días siguientes al accidente, que las sociedades de seguro no pagaban, y completaban en seguida la indemnización al asegurado con el 50 % de la que percibía por ley. En los refectorios estaba prohibido el servicio de bebidas alcohólicas, comprendida la cerveza, y en cambio se podía tener a precio mínimo café, te, leche, etc. Para todas estas instituciones gastaba anualmente la Sociedad Bayer más de dos millones de pesetas, y no obstante, sobre un capital social de 30 millones de pesetas, los beneficios crecen todavía hasta el punto de repartir dividendos de 25 a 30 % a los accionistas.

La actividad científica y técnica de esta Sociedad, que ha sabido también adquirir la mayor importancia en los mercados extranjeros, se refleja en las 4000 patentes que hasta 1907 llevaba obtenidas.

Buena parte de las fábricas de Rusia y de Francia eran sucursales de las fábricas alemanas.

En importancia, siguen a las empresas alemanas las de la Suiza alemana (Basilea); *Gesellschaft für chemische Industrie*; *Durand Huguenin & C.*; *Geigy*; *Kern* y *Sandoz*, etc.

Se había discutido diferentes veces en la anteguerra si en Italia sería posible hacer surgir fábricas de materias colorantes de anilina; pero se comprende fácil-

los Estados Unidos de América por 3,5 %. Austria por 1,6 %, Rusia por 1,1 %, Bélgica por 0,6 %.

mente después de cuanto llevamos dicho sobre el inmenso trabajo científico y técnico realizado por Alemania en 40 años y sobre la potencia financiera de aquellas sociedades, que sería temerario intentar el establecimiento en Italia de aquella industria.

Durante la guerra, con el aislamiento de Alemania, pareció posible ensayar lo que había sido imposible en tiempo de paz, y con gran ímpetu los industriales de Francia, Inglaterra, Norteamérica e Italia, auxiliados directa o indirectamente por los respectivos gobiernos y utilizando todas las condiciones de guerra favorables, especialmente las que se refieren a la gran eficiencia de producción asumida por las más poderosas fábricas de explosivos, dotados de numerosa maestranza y de técnicos, trataron de dar vida a la fabricación de materias colorantes. El mayor esfuerzo fué intentado por los Estados Unidos de América con regular, si no completo, éxito (v. estadística). El gobierno inglés alentó diversas iniciativas y empleó un centenar de millones de pesetas sin obtener todo el resultado que se prometía, y hoy día Inglaterra está todavía bien lejos de estar emancipada de la importación alemana, especialmente por lo que se refiere a importantes grupos de materias colorantes. El gobierno francés prestó su concurso también a todas las iniciativas que tendían a emancipar Francia de Alemania en el campo de las materias colorantes hasta en la postguerra; a través de ensayos, especulaciones y fracasos, se ha logrado ciertamente aumentar y hacer menos incompleta, comparada con la anteguerra, la producción de materias colorantes, pero a pesar de las indemnizaciones de guerra impuestas a Alemania, a pesar de las barreras arancelarias elevadas por Francia, no se ve próximo el día en que esta nación pueda emanciparse de Alemania en este terreno.

En Italia hubo grandes entusiasmos y numerosas iniciativas, pero fueron poquísimas las realmente serias, faltó una racional coordinación de trabajo, tanto más necesaria por faltar la preparación especial, científica y técnica, en esta interesante, pero difícil industria. Las Sociedades que con mayor eficacia se dedicaron a la fabricación de algunas materias colorantes fueron las siguientes: *Soc. Chimica Lombarda A. E. Bianchi e C<sup>o</sup>* de Rho (Milán), que en 1921 estableció un acuerdo con la casa Casella de Frankfort para poder fabricar algún producto de esta casa; *Industria Nazionale Colori di Anilina* Milán, que prepara algunas materias colorantes de acuerdo con la *British Dyestuffs Co.* de Manchester; *Bonelli-Fabbr. ital. materie coloranti*, Cesano Maderno (Milán); y más importante que todas la *Società Italiana Prodotti Esplosivi* de Milán, con el gran establecimiento de Cengio (Savona) para la fabricación de los productos intermedios, y el de Rho para la fabricación de materias colorantes (*Italica*). Después de la guerra hubo diversas tentativas por parte de aquellas fábricas para ponerse de acuerdo con las fábricas alemanas, pero sin éxito, porque éstas parece que están bien decididas a mantener en Alemania el monopolio de la fabricación de materias colorantes. Es difícil que sin tales convenios, técnicos y económicos, las fábricas italianas puedan resistir la competencia alemana, cuando se volverá a las condiciones aduaneras normales (hoy está prohibida en Italia la importación de los colorantes que se fabrican en Italia). Las materias primas necesarias para esta industria se podrían tener en Italia en las mismas o casi las mismas condiciones que en el extranjero, pero esa industria es todavía demasiado incompleta y no está todavía a la altura científica y técnica deseada, para lograr cuanto en Alemania se ha podido hacer, con esfuerzos gigantescos y con una experiencia de más de cincuenta años.

La crisis económica de la postguerra ha hecho cada vez más difícil la vida de aquellas fábricas.

Pasada la ocasión de la guerra, será difícil que se presente otra tan favorable para dar seriamente vida y desarrollo a esa importante industria de los colores.

**Estadística.** Alemania producía antes de la guerra los  $\frac{2}{3}$  del consumo mundial de materias colorantes orgánicas artificiales, y el progreso de esta industria se observa bien en las siguientes cifras de exportación:

En 1912 las cantidades de las principales *materias colorantes* fabricadas en el mundo fueron las siguientes:

Índigo (100 %) . . . . . t	8000	al precio de Ptas. 10000	por t = Ptas. 80 millones
Negro al azufre . . . . .	15000	» » »	2000 » » = » 30 »
Colores varios al azufre »	5000	» » »	2000 » » = » 10 »
Colores azoicos . . . . .	60000	» » »	2000 » » = » 120 »
Colores al trifenilmeta- no y otros . . . . .	10000	» » »	6000 » » = » 60 »
Colores de antraceno . . . . .	6000	» » »	6000 » » = » 36 »
Colores diversos . . . . .	6000	» » »	3000 » » = » 18 »
Total . . . . .	110000		= » 354 »

En 1895 la producción mundial fué de 125 millones de ptas., correspondiendo 90 a Alemania, 16 a Suiza, 10 a Francia y 9 Inglaterra.

	1890	1900	1905	1907	1910	1912	1913
Color. de anilina t	7280	23781	36570	43716	49997	59696	64288
por Ptas. 43000000	90000000	125000000	140000000	158000000	166000000	178000000	178000000
» de alizarina t	7900	8591	9309	10500	9200	11589	11040
por Ptas. 15000000	14000000	19500000	22000000	26500000	29000000	27000000	27000000

Para el índigo, véase página 426. En 1920 Alemania exportó 17847 t de colores de anilina, 3325 t de colores de alizarina y 6600 t de índigo artificial.

La exportación *alemana* a distintas naciones fué la siguiente:

	Inglaterra	Francia	Austria-Hungría	España	Bélgica	Holandia	Rusia	E. U. de A. inglesa	India	China	Japón
en 1908 Q.	78480	11260	38000	4500	12580	9300	9580	85620	22830	21610	20590
» 1910 »	100000	11670	49800	4940	16840	11200	10800	116880	28760	32560	25320
» 1912 »	110500	12290	57800	7300	21450	13600	12650	145920	35580	37720	37156

*Italia* importó (excluido el índigo) las siguientes materias colorantes (aproximadamente 85 % de Alemania y 15 % de Suiza, y durante la guerra 60 % de los Estados Unidos, 20 % de Inglaterra y 10 % de Suiza:

	1905	1910	1913	1916	1918	1919	1920	1921
Col. anil. polv. Q.	40820	53556	56556	26974	102221	19625	39249	23535
por L. 12000000	16602000	16401240	17803000	48444000	63406000	117229000	75000000	75000000
» » pasta Q.	4800	5513	7825	14974	623	359	1868	702
por L. 430000	551300	704250	4193000	685000	395000	3700000	800000	800000

En 1920 están comprendidos 3700 quintales entregados por Alemania a cuenta de las reparaciones de guerra, y en 1921 unos 12000 quintales.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron por unos 35 millones de pesetas de materias colorantes del alquitrán, entre ellas 2150 t de colores de alizarina por valor de 5 millones de ptas.; además importaron 2400 t de sales de anilina por aprox. 2 millones de ptas. En 1913 la importación total fué de 15000 t. Durante la guerra europea los Estados Unidos dieron un gran impulso a la industria de las materias colorantes, utilizando, sin compensación, las patentes alemanas y sirviéndose de las grandiosas fábricas de explosivos desarrolladas durante la guerra. He aquí algunos datos sugestivos:

	1917	1918
Oficinas que producían derivados de alquitrán. . . . .	190	215
Químicos y técnicos empleados . . . . .	1733	2233
Operarios y demás personal. . . . .	17910	26217
Materias colorantes producidas en conjunto, toneladas . . . . .	23500	27000
Productos intermedios (en 118 fábricas) total, toneladas . . . . .	150000	170000
Índigo sintético, toneladas . . . . .	130	1475

En 1914 la producción de materias colorantes fué de 6000 toneladas.

Las diversas materias colorantes fabricadas en 1917 fueron unas 70, y precisamente: colorantes monoazoicos 3000 t, diazoicos 2800 t, poliazoicos 4400 t, tri-

El consumo de materias colorantes estaría así dividido entre diversos países: Estados Unidos 26000 t, Inglaterra 19000 t, Alemania 15000 t, Francia 9500 t, Rusia 10000 t, Italia 8000 t, otros países 22500 t.

Las materias primas empleadas en la fabricación de materias colorantes (además de los ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico, y los álcalis sosa

fenilmetano 300 t, indigo sintético 130 t, indigo natural 900 t, lacas para papeles de color 2450 t, productos farmacéuticos 1350 t, perfumes sintéticos 375 t.—En 1920 fabricaron aprox. 300 diversas materias colorantes, por un peso en conjunto de 43000 t.

En la industria de las materias colorantes, los Estados Unidos habían invertido en 1920 más de 450 millones de dólares, y de ellos un tercio después del armisticio. La Compañía E. J. Dupont de Nemours contaba en 1920, 450 químicos, y la National Anilin and Chemical Co. tenía 325; la primera produce todo el indigo sintético necesario para la nación, y 4500 patentes alemanas han sido anuladas y vendidas por intermedio del gobierno a la *Chemical Foundation* que las cede, sin beneficio, a industriales verdaderamente americanos, y coordina el trabajo de investigaciones científicas en toda la nación y tiende a lograr un acuerdo entre las diversas grandes fábricas americanas.

El Japón durante la pasada guerra europea importó las siguientes cantidades de materias colorantes: 230 t en 1916, 125 t en 1917, 495 t en 1918, 730 t en 1919, 1050 t en 1920. Antes de la guerra europea la importación provenía por 80 % de Alemania; durante y después de la guerra lograron la ventaja los Estados Unidos de América, y participan ahora débilmente Inglaterra, Suiza y Francia. En agosto de 1920 el Japón aplicó a las materias colorantes un derecho de entrada de 35 % sobre el valor, a fin de hacer posible el desarrollo de la industria de los colores artificiales en el país (en Tokio, Osaka, Wakayama, Hososhuma, Kyoto, Kayana, Fukuoka), donde en 1918 se produjeron unas 5400 t de materias colorantes.

Con la nueva tarifa de aduanas los Estados Unidos no podrán competir con el precio, y en cambio podrá todavía competir Alemania con las mejores calidades de colorantes.

Inglaterra importó en 1910, 31000 quintales de colores de alizarina y de antraceno, 128000 quintales de colores de anilina; exportó las siguientes cantidades de materias colorantes: 28000 quintales en 1910, 30365 quintales en 1913, 64200 quintales en 1919 y 98850 quintales en 1920. Durante la guerra europea el gobierno inglés contribuyó hasta financieramente para desarrollar la industria de las materias colorantes artificiales, para emanciparse para siempre de Alemania, pero esto sólo fué logrado en parte.

China en 1920 importó grandes cantidades de colores de Suiza, del Japón y mucho de los Estados Unidos de América; poco de Inglaterra.

España tiene algunas fábricas de colores en Barcelona, que producen delta-purpurina, rojo Congo y negro al azufre; en una de ellas está también interesada la Aktien Gesellschaft für Anilinfabrikation de Berlín.

En España la importación de colores derivados de la hulla y los demás artificiales, en polvo o cristales, fué de 620676 Kg en 1911; 974738 Kg en 1912; 1020222 Kg en 1913 por 3564956 pesetas; 235272 Kg en 1916; 373534 Kg en 1917; 576319 Kg en 1918; 478030 Kg en 1919; 1364519 Kg en 1920 por 7192517 pesetas, especialmente provenientes de Inglaterra, Estados Unidos y Suiza; 755098 Kg en 1921 por 4077529 ptas., habiendo aumentado mucho la procedencia italiana, sobrepasando ésta a todas las otras. Y la de colores en pasta o líquidos fué de 61161 Kg en 1911; 52965 Kg en 1912; 41027 Kg en 1913 por 110895 pesetas; 34386 Kg en 1916; 33608 Kg en 1917; 46342 Kg en 1918; 17828 Kg en 1919; 119319 Kg en 1920 por 322161 ptas., procedentes en gran preponderancia de Alemania (en 1918 de Suiza); 21870 Kg en 1921 por 59049 ptas., habiéndose reducido a un décimo la procedencia alemana. La importación de palos, cortezas y extractos vegetales tintóreos y curtientes figura en la página 283. La del indigo en la página 428.

El Brasil en 1909 importó por 10600000 ptas. de materias colorantes.

La Argentina en 1911 importó por 5000000 ptas. de colores de anilina.

—carbonato e hidrato—amoníaco, cal etc.) son los distintos hidrocarburos aromáticos extraídos del alquitrán (benceno, tolueno, naftalina, etc.), los cuales deben ser primero transformados en sustancias químicamente más activas (fenoles, aminas, etc.), es decir, en los llamados *productos intermedios* (1)

Las reacciones fundamentales a que se someten los productos de destilación del alquitrán (bencenos, fenoles, naftalina, piridina, etc.) consisten en general en *nitraciones, reducciones, diazocaciones, sulfonaciones, fusiones* con sosa cáustica, *cloruraciones, oxidaciones*, etc.

Estas reacciones conducen a productos intermedios muy próximos a las verdaderas materias colorantes. Y así de la nitrobencina y homólogos se pasa a la anilina, toluidina, etc., por simple reducción por limadu-

*Suiza*, que en sus seis grandes fábricas en el cantón de Basilea tenía invertido en 1910 un capital de aprox. 16 millones de francos y ocupaba unos 2500 operarios, exportó las siguientes cantidades de colores:

en 1895 Q.	24700	por	14 600 000	de francos
» 1900 »	31200	»	15 343 000	»
» 1905 »	53000	»	20 014 000	»
» 1910 »	69800	»	25 415 000	»
» 1913 »	75000	»	29 000 000	»

El consumo interior para Suiza es de unos 3300000 francos. En 1913 exportó por 4300000 francos a los Estados Unidos de América y por aprox. 2 millones de francos a China y al Japón.

(1) La fabricación de los **productos intermedios** es tan importante como la de las materias colorantes y presenta mayores dificultades técnicas. Numerosos productos intermedios fueron ya descritos entre los derivados nitrados, amidados y sulfonados del benzol y de la naftalina (v. pág. 67 y siguientes y 359 y siguientes).

Los *productos intermedios* para materias colorantes producidos en 1912 en el mundo (85% aprox. en Alemania) fueron los siguientes:

Clorobenceno . . . . .	t 10000 a	Ptas. 750 por t =	Ptas. 7,5 millones
Anilina y bases primarias . . .	» 35000 a	» 1000 » =	» 35 »
Aminas nitradas . . . . .	» 5000 a	» 2000 » =	» 10 »
Aminas sulfonadas . . . . .	» 10000 a	» 1000 » =	» 10 »
Dimetilnilina . . . . .	» 3000 a	» 2000 » =	» 6 »
Fenoles nitrados y sulfonados .	» 10000 a	» 1500 » =	» 15 »
Bases secundarias y terciarias.	» 2500 a	» 3000 » =	» 7,5 »
Diaminas . . . . .	» 15000 a	» 3000 » =	» 45 »
Naftoles y naftilaminas . . . .	» 15000 a	» 1250 » =	» 18,75 »
Aminonaftoles diversos . . . .	» 15000 a	» 3000 » =	» 45 »
Acidos carboxílicos . . . . .	» 5500 a	» 1400 » =	» 7,7 »
Benzaldehido . . . . .	» 500 a	» 3000 » =	» 1,5 »
Antraquinona . . . . .	» 6000 a	» 2500 » =	» 15 »

La cantidad de *productos intermedios* y materias primas del alquitrán producida en los *Estados Unidos de América* en unas 110 fábricas, fué de unas 150000 t en 1917, 170000 t en 1918 y 250000 t en 1920.

Más precisamente, se produjeron en 1917: 130000 t de benzol, 33500 t de toluol, 210 t de xilol, 22500 t de naftalina; de éstos se obtuvieron: 20000 t de nitrobenzol, 13500 t de anilina, 30000 t de fenol, 12000 t de clorobenzol, 2700 t de dinitroclorobenzol, 1300 t de dimetilamina, 1450 t de ácido H, 1400 t de ácido naftilaminsulfónico, 900 t de  $\beta$ -naftol, 1600 t de  $\alpha$ -naftilamina, 1100 t de dinitrobenzol, 800 t de paranitranilina, 1350 t de dimetilnilina, 950 t de difenilamina, 875 t de acetanilida, 800 t de bencidina.

ras de hierro y ácido clorhídrico. De la anilina se pasa luego a la difenilamina, a la dimetilánilina, al ácido sulfanílico, etc., etc.

Oxidando la anilina, la toluidina y semejantes, se obtiene la fucsina, la sufranina, el violeta de metilo, etc. Las nitroanilinas sirven para preparar los colores azoicos. La acción del azufre sobre las aminas conduce a la primulina y a la nueva clase de colorantes al azufre.

Cambiando la substancia reductora ( $Zn + KOH$ ), se pasa de la nitrobenzina a otros productos (hidrazobencenos, etc.) que dan también origen a otras clases de materias colorantes.

Otra reacción importante es la de la introducción de los residuos del ácido sulfúrico ( $SO_3H$  grupo sulfónico) en los núcleos de la benzina en substitución de átomos de hidrógeno o de otros grupos mediante tratamiento de los derivados de la benzina con ácido sulfúrico concentrado. Los ácidos sulfónicos que resultan son importantísimos y deciden con frecuencia el carácter de la materia colorante, es decir, si será *ácida* y por lo tanto teñirá directamente la lana y la seda en baño ácido, si será *neutra* o casi neutra y teñirá el algodón directamente, o si quedará *básica* y teñirá el algodón mordentado con tanino, o bien la lana y la seda directamente en baño neutro o débilmente alcalino.

El grupo sulfónico ( $SO_3H$ ) puede a su vez ser substituído por el grupo hidroxílico (OH) si se funden los ácidos sulfónicos con sosa cáustica. Esta es una reacción importantísima que permite la fácil preparación de la resorcina y de la *alixarina*. Los grupos OH se pueden también introducir directamente en la molécula por la reacción *Bohn-Schmidt* que consiste en tratar varias substancias en caliente con anhídrido sulfúrico disuelto en ácido sulfúrico concentrado.

También las oxidaciones tienen gran importancia y sirvieron primero para preparar las fucsinas, safraninas, etc. Hoy se consigue oxidar la naftalina con ácido sulfúrico en presencia de mercurio, y así se obtienen el ácido ftálico y el ácido antranílico a un precio tan bajo que hace posible la fabricación del *indigo* artificial en competencia con el natural (pág. 421).

Los procedimientos de tinción de las fibras textiles han sido cada día más sencillos y más seguros, y han permitido obtener los más variados tintes. Hoy se logra en las mismas tintorerías producir materias colorantes solidísimas directamente sobre la fibra del algodón, partiendo de simples reactivos químicos.

## Clasificación de las materias colorantes

*Nietzki* divide las materias colorantes orgánicas artificiales en los siguientes grupos generales, teniendo en cuenta la composición química:

I. Colorantes nitro; II. Colorantes azoicos; III. Colorantes derivados de las hidrazonas y pirazonas; IV. Colorantes oxiquinonas y quinonoximas; V. Colorantes del difenil- y trifenilmetano; VI. Colorantes derivados de las quinonimidias; VII. Negro de anilina; VIII. Colorantes derivados de la quinolina y de la acridina; IX. Colorantes del tiazol;

X. Oxicetonas, xantonas, flavonas y cumarinas; XI. Indigo y semejantes y otras materias colorantes naturales; XII. Colorantes al azufre.

Mas para la tintorería práctica tiene mayor importancia la siguiente división en cinco grupos, que se basa en el comportamiento de las materias colorantes respecto a las diversas fibras textiles, porque para teñir as fibras es mucho más interesante saber si un colorante es básico o ácido, si se tiñe sobre mordente o sin él, que saber si contiene un grupo nitro, o quinona, o hidrazona, etc.

1. *Colorantes básicos*, que tiñen en baño neutro las fibras animales y las fibras vegetales; pero estas últimas deben ser previamente mordentadas al tanino.

2. *Colorantes ácidos*: tiñen las fibras animales en baño ácido.

3. *Colorantes sobre mordente*: tiñen las fibras previamente mordentadas con óxidos metálicos (de hierro, de cromo, de alúmina, etc.).

4. *Colorantes casi neutros o substantivos*: tiñen como sales alcalinas directamente las fibras vegetales, sin mordentar.

5. *Colorantes insolubles o pigmentos*: son insolubles y por lo tanto se forman directamente sobre la fibra y se tiñen *en tina*, o bien se desarrollan sobre la fibra.

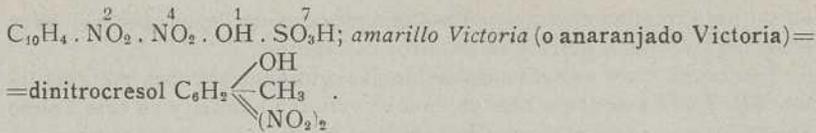
## I. Colorantes nitro

Todos los nitroderivados de las aminas y de los fenoles son fuertes colorantes, y especialmente los de los fenoles son colorantes marcadamente ácidos, porque el cromóforo  $\text{NO}_2$  refuerza el carácter ácido de los grupos OH. Hasta las substancias básicas pueden llegar a ser ácidas con muchos grupos  $\text{NO}_2$ . En especial son las sales las que están coloradas: el paranitrofenol, p. ej., es incoloro, mientras sus sales son amarillas.

La coloración desaparece en los nitrofenoles si el grupo fenólico se eterifica con grupos alquílicos.

Entre los nitrofenoles, son importantes y más colorados los productos orto ( $\text{OH} \cdot \text{NO}_2$ ). Ejemplos: *Acido picrico*  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , OH (trinitro-<sub>1</sub><sub>2</sub>fenol); *amarillo naftol S* (1) = sal sódica del ácido dinitronaftolsulfónico

(1) **Amarillo naftol S**. Fué descubierto por *Caro* en 1879, sulfonando el *amarillo Martius* (binitro  $\alpha$ -naftolato sódico) y se prepara, según *G. Schultz*, del siguiente modo: en una caldera de hierro provista de tapa y de agitador se disuelven 20 Kg  $\alpha$ -naftol puro, pulverizado, en 40 Kg de oleum tibio (con 25%  $\text{SO}_3$  libre) calentando hasta 125° por una hora, para obtener ácido  $\alpha$ -naftoltrisulfónico, es decir, hasta que una pequeña porción vertida en agua y calentada con ácido nítrico concentrado no abandone, ni aun en frío, dinitrofenol proveniente de ácido  $\alpha$ -naftoldisulfónico. Si es preciso se agrega todavía un poco de oleum de más elevado título. Enfríase la masa a 70-80° y se descarga en un recipiente de gres con tapa, en el que se hallan 200 Kg de hielo y está provisto de agitador; la solución tiene luego una temperatura de 5-10° y entonces se agregan lentamente 50 Kg de ácido nítrico de 42° Bé, de modo que la temperatura nunca pasa de 50°. Déjase reposar por 12 a 15 horas, y así se separa cristalizado gran parte del ácido dinitronaftolsulfónico, que se recoge en un filtro plano de gres y se lava con agua salada saturada. Del líquido filtrado se pueden obtener todavía algunos cristales tratando con agua salada y un poco de sal sólida. Los cristales amarillos de ácido dinitronaftolsulfónico se disuelven en 300 litros de agua tibia y se neutraliza la

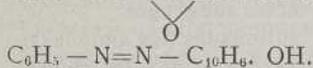


## II. Colorantes azoicos

Este grupo, a diferencia de otros, ha conservado su primitiva importancia no sólo por el número de colorantes que comprende y que puede comprender, sino especialmente porque en él se puede a priori y a voluntad obtener las gradaciones de color y la solidez deseadas, pudiendo modificarlas como se quiera. Y también del grupo azoico se han obtenido los *colores substantivos* que tiñen el algodón sin necesidad de mordentes, los colores para lana resistentes al batán y a la sulfuración, y los colores sobre mordientes sólidos como los de alizarina.

Su cromóforo básico es  $-N=N-$  y el cromógeno  $R-N=N-R'$  (R y R' son radicales aromáticos). Forman el grupo más numeroso y quizás el más importante de las materias colorantes artificiales. Por sí mismas (especialmente las más sencillas, como el azobenceno) no son colorantes intensos, pero lo llegan a ser introduciendo en los grupos bencénicos auxocromos ácidos (OH) o básicos (NH<sub>2</sub>), y aumentando el número de éstos, aumenta la intensidad y pasa el color del amarillo al rojo, al azul o al pardo. Los azules se obtienen con varios cromóforos  $-N=N-$  (di y tetrazoicos), los grupos de naftalina dan los rojos. Cuanto más se eleva el peso molecular tanto más intenso aparece el color.

En algunos casos es preciso admitir que esos auxocromos están en cierto modo enlazados al cromóforo, y *Liebermann*, no hallando ya el carácter fenólico en el β-naftoazobenceno, le atribuye esta constitución:  $C_6H_5-NH-N-C_{10}H_6$  en vez de la fórmula de constitución ordinaria



Algunos compuestos azoicos tienen un carácter que recuerda a las quinonas y cetonas, combinándose con bisulfito sódico, y en este caso la fórmula de constitución de aquel compuesto podría escribirse así:  $C_6H_5-NH-N=C_{10}H_6O$

Casi todos los compuestos azoicos se disuelven en el ácido sulfúrico

---

solución en caliente con unos 30 Kg de carbonato sódico, y luego se separa la sal sódica por adición de una solución saturada de cloruro de sodio; después de enfriar se recoge el amarillo naftol en filtros a presión, se exprime en prensas y se deseca esparcido sobre bastidores en desecadores de aire caliente (60°). Si en vez de carbonato sódico se emplea carbonato potásico, se obtiene mejor rendimiento porque la sal potásica del amarillo naftol es menos soluble y el color es más brillante.

El amarillo naftol tiñe la lana y la seda en baño ácido; sirve también para teñir pastas alimenticias porque no es venenoso; en cambio es venenoso el amarillo Victoria; y el amarillo Martius lo es cuatro veces menos que el amarillo Victoria.

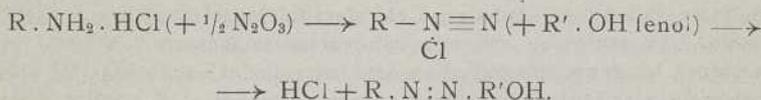
concentrado con una coloración característica que sirve en general para reconocerlos y distinguirlos de los otros colorantes.

Los compuestos azoicos substituidos se obtienen siempre por copulación del diazocompuesto con un fenol o con una amina, y en este último caso se forman como productos intermedios los diazoaminocompuestos.

El primer colorante azoico de importancia industrial fué preparado en 1867 por *Caro* y *Griess* (el triaminoazobenceno), y sólo desde 1876, con los colores descubiertos por *Witt* y *Roussin*, ha tomado este grupo una gran importancia práctica.

En 1880 se inició un nuevo período interesante para los colorantes azoicos, con la preparación de los colores directos para algodón, y más tarde se logró producir los colorantes azoicos directamente sobre la fibra del algodón, creando así nuevos procedimientos de tintura.

La preparación industrial se realiza diazoando primero la amina o su ácido sulfónico, desleídos en agua, mediante HCl y nitrito sódico, evitando un gran exceso de nitrito (ensayando con papel de almidón al yoduro potásico) y enfriando la masa con hielo. Terminada la diazoación se lleva a cabo la *copulación* vertiendo el todo lentamente en la solución alcalina del correspondiente fenol que se quiere hacer reaccionar, manteniendo alcalina la masa hasta el fin. La materia colorante así formada se separa insoluble por adición de sal y se recoge en los filtros prensas. Más compleja es la reacción entre los diazocompuestos y las aminas:



El grupo diazoico entra en posición para respecto a OH o NH<sub>2</sub>; y si la posición para está ocupada, entra en orto.

Siendo los colorantes azoicos tan numerosos, y de constitución y carácter tan variados, podemos dividirlos en diversos subgrupos:

Los compuestos **monoazoicos** pueden ser sulfonados (los aminoazoicos dan colorantes básicos y los oxiazoicos sin carboxilo dan los colores ácidos) y no sulfonados (los amidoazoicos dan colorantes básicos y ácidos, los oxiazoicos dan colores ácidos y sobre mordentes); los compuestos **poliazoicos** dan colorantes substantivos y también no substantivos (es decir, sin núcleos de bencidina, y por lo tanto forman colores ácidos, básicos y sobre mordentes); finalmente se tiene el subgrupo de los azoicos que se engendran directamente sobre la fibra de algodón.

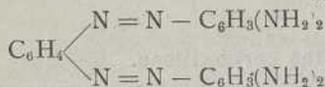
a) **Derivados aminoazoicos.** Obtiénense por la copulación ordinaria en frío, en solución alcalina, de los diazoicos (amidados o no) con aminas varias.

Entre estos colores se cuentan: el *amarillo sólido*, el *amarillo ácido*, la *tropeolina*, la *crisoidina* (1), los *anaranjados*, el *amarillo indico* (*nitroderi-*

(1) La **crisoidina**  $C_6H_3 \cdot N : N \begin{array}{c} NH_2 \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \cdot NH_2 \cdot HCl$  forma una substancia rojo parda, soluble en agua. En el laboratorio se prepara del siguiente modo:

vado del ácido fenilaminoazobencensulfónico), el *anaranjado IV* o *tropeolina OO* (sal sódica del producto no nitrado  $\begin{matrix} N - C_6H_4SO_3H \\ || \\ NC_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ), la

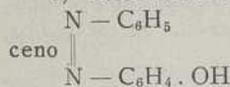
*vesuvina* o *pardo Bismarck*  $\begin{matrix} N - C_6H_4 \cdot NH_2 \\ || \\ N - C_6H_5 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix} \end{matrix}$  (clorhidrato) mezclado con *triaminoazobenceno*



El *azul indolna* es un azul básico obtenido copulando la safranina diazoada con  $\beta$ -naftol.

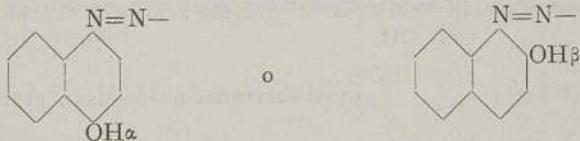
En general sobre los tejidos son poco sólidos a la luz, y los menos sólidos son los que no contienen el grupo sulfónico.—En el estampado de tejidos, se corroen esos tintes con cloruro estannoso.

b) **Derivados oxiazóicos** (o azoxiderivados), p. ej., el oxiazobenceno

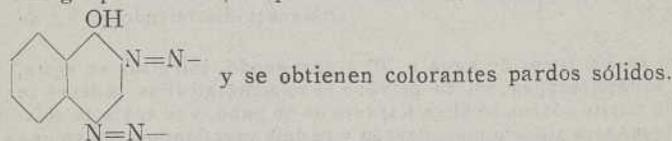


La *tropeolina O* es un ácido dioxiazobencensulfónico.

Son importantísimos los derivados del  $\beta$  y del  $\alpha$ -naftol



pero los compuestos que tienen el auxocromo en *orto* ( $\beta$ ) con respecto al cromóforo ( $-N=N-$ ) son colorantes mucho más sólidos a los álcalis y a los ácidos que los compuestos *para* ( $\alpha$ ). Pero si se introduce en los *para* ( $\alpha$ ) otro grupo azoico (compuestos biazóicos) éste se sitúa en el lugar  $\beta$  (*orto*)

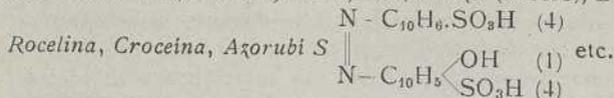


Trátanse 20 g de anilina con 60 g de HCl concentrado, se disuelven en un litro de agua y hielo, y en seguida se diazoan con 14.8 g de nitrito sódico, manteniendo la temperatura inferior a 5°. La solución del diazo se vierte, agitando, en una solución de 25 g de *m*-fenilendiamina en 250 cm<sup>3</sup> de HCl al 10% y a la mezcla se agrega poco a poco una solución de acetato sódico hasta que queda solamente una débil reacción ácida al rojo congo.

Agitase por dos horas y más, hasta que una porción con sal R muestra que ya no hay más diazo de anilina presente; entonces se calienta poco a poco hasta ebullición y se filtra. El filtrado se calienta nuevamente al baño maría con unos 200 g de sal, hasta que el precipitado ha tomado aspecto cristalino. Se filtra y se deseca. La *crisoidina* obtenida tiñe en pardo naranja al algodón mordentado con tanino.

Los más utilizados son los derivados sulfónicos, a los cuales se llega partiendo de los más variados *ácidos naftolsulfónicos*.

Entre los numerosos colorantes de este grupo, citaremos algunos de los más importantes: *Anaranjado II* (1) o *Tropeolina OOO N.II* o *N.I*, *Anaranjado de croceína*, *Anaranjado G*, etc., *Punzó* (varios), *Burdeos S*, *Amaranto*,

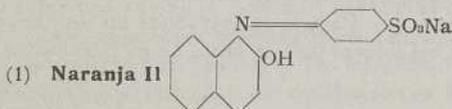
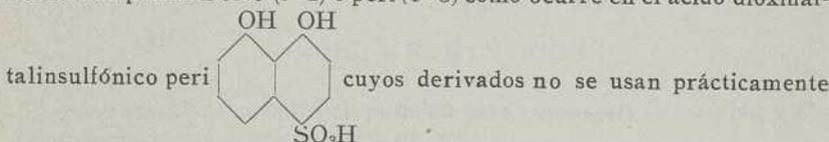


c) **Colorantes azoicos derivados de ácidos carboxílicos.** Se obtienen copulando los diazocompuestos carboxílicos con fenoles o aminas.

Estos compuestos (especialmente los ortoxicarboxílicos, como el ácido salicílico) tienen afinidad para los mordentes metálicos, especialmente para el óxido de cromo. Los grupos oxihidrílicos, con los carboxílicos, están en posición orto.

Entre los ácidos nitrobenzenazosulfónicos citaremos a los *amarillos de alizarina*, *amarillos diamante*, etc., que dan tintes sobre algodón y sobre lana muy resistentes a la luz y al batán; los oxiazóicos ácidos comprenden varias tropeolinas (*V*, *R*, *O*, *OOO*, etc.), *crisolina*, *escarlata de cochinilla*, *punzó*, *escarlata palatino*, etc.

d) **Colorantes azoicos derivados de las dioxinaftalinas.** Varios de estos compuestos se fijan sobre mordente cuando tienen dos grupos oxihidrílicos en posición orto (1·2) o peri (1·8) como ocurre en el ácido dioxinaftalinsulfónico peri



Obtiénesse disolviendo 16 Kg de

carbonato sódico en 300 litros de agua a 70° y agregando, mientras se agita, 56 Kg de ácido sulfanílico (pág. 53) en polvo; a la solución alcalina caliente se agregan 20 Kg de nitrito sódico, se filtra a través de un paño, y se envía la solución a una tina de madera situada muy elevada y se deja caer lentamente en una tina plumbada subyacente en la cual se encuentra una solución preparada con 150 Kg de hielo, 100 Kg de agua y 32 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé, agitando continuamente y manteniendo la temperatura por debajo de 10°. Esta solución fría se deja caer lentamente en otra tina de madera más baja, plumbada, en la cual se encuentra una solución preparada con 500 litros de agua, 17,5 Kg de sosa cáustica, 42,5 Kg de β-naftol y 150 Kg de hielo en terrones, manteniendo siempre agitada la masa. Durante esta copulación la temperatura debe mantenerse siempre por debajo de 15°. Después de un par de horas de agitación, se agregan algunos kilogramos de ácido sulfúrico disuelto en triple peso de hielo, de modo que la masa al fin quede todavía ligeramente alcalina. Por último se agregan unos 40 Kg de cloruro de sodio y se agita por una hora; déjase en reposo durante la noche, decántase el líquido superior, y la papilla de cristales de naranja II se recoge en filtros prensas, se exprime con prensas hidráulicas y se deseca con aire caliente a 50-60°.

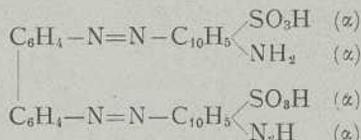
sobre mordentes, aun para la tintura de la lana, porque igualan muy bien (tales son las *azofucsinas*); mas las peridioxinaftalinas dan otros derivados que se usan de un modo especial sobre mordentes y forman los llamados colorantes *chromotropos* (obtenidos por copulación de diversos diazos con el ácido *chromotrópico* ó 1.8-dioxinaftalin-3.6-disulfoácido) que tiñen a la lana no mordentada, en baño ácido, dando un hermoso color rojo que se vuelve después violeta con adición de mordentes de alúmina, o bien se vuelve negro azul con mordentes de cromo.

e) **Colorantes poliazoicos** (bi y tetrazoicos). Contienen varias veces el cromóforo —N=N— y varían según que los cromóforos se hallen en el mismo núcleo bencénico o en distintos núcleos, y los auxocromos estén o no en el mismo núcleo que los cromóforos.

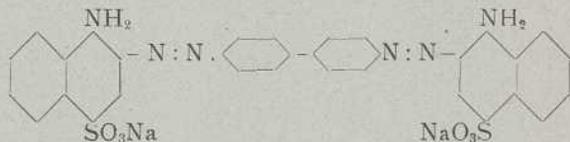
Aquí se encuentran los derivados de la bencidina, en los cuales los dos cromóforos están en dos núcleos diversos, unidos empero por un enlace.

Entre los derivados sulfónicos tenemos, p. ej., el *escarlata de Briebrich* y *croceínas*. Y entre los poliazoicos el *negro naftol*, el *negro naftilamina D*, el *negro diamante* (del ácido amidosalicílico, y se fija con mordentes), etc.

La *bencidina*  $\text{NH}_2\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle-\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{NH}_2$ , tratada con ácido nitroso, da un derivado tetrazoico que copulado con aminas o con fenoles da colores amarillos, rojos, azules o violetas. El tetrazodifenilo con ácido naftiónico da el *rojo Congo*, que es el primer colorante substantivo, patentado por *C. Rottiger* en 1884:



o sea



el ácido sulfónico libre es azul, las sales son rojas y se fijan *directamente sobre algodón*, pero tienen el inconveniente de volverse azules o negros en contacto de ácidos, aun de los débiles (1).

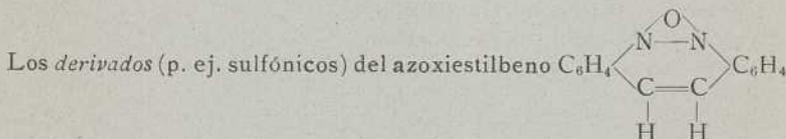
(1) **Rojo congo.** En el laboratorio se puede preparar del siguiente modo (*Möhlau y Bucherer*): 9,2 g de bencidina (calculada pura al 100 %) en polvo se deslitan en 25 g de ácido clorhídrico concentrado y 25 g de agua caliente; el clorhidrato formado se disuelve en 300-400 cm<sup>3</sup> de agua hirviendo, se enfría, y con 100 g de hielo se rebaja la temperatura a 2-3° y se agrega en un minuto una solución fría de 6,9 g de nitrito sódico (calculado al 100 %) en 50 cm<sup>3</sup> de agua; el conjunto (el cloruro del tetrazo) se vierte en una solución de 32 g de naftionato sódico en 500 cm<sup>3</sup> de agua y 40 g de acetato sódico cristalizado. La masa se vuelve obscura y lentamente se transforma en una papilla de productos interme-

Análogamente se obtienen las benzopurpurinas (pág. 347).

Estos derivados de la bencidina dejan de formar colores substantivos si los lugares meta (respecto al  $\text{NH}_2$ ) están ocupados.

Una vez fijados sobre algodón, los colores substantivos o directos funcionan como débiles mordentes para los colores básicos.

Las diversas fábricas de materias colorantes entregan al comercio un gran número de colorantes substantivos con los nombres más variados; por ejemplo, la casa Cassella tiene su numerosa e importante serie de los *colorantes diamina* (amarillo diamina, verde diamina, rojo diamina, negro diamina, azul diamina, etc.); la casa Meister-Lucius llama *colorantes dianilo* a sus colores substantivos; la casa Fr. Bayer de Elberfeld posee en la actualidad la más numerosa e importante serie de colorantes substantivos, llamados *colorantes bencidina* y *colorantes benzo* (p. ej., benzoazurina, benzopardos, benzorrosos, etc.); la Actien-Gesellschaft de Berlín designa a aquellos colorantes con los nombres de colores Colombia, Zambeze, etc.



tienen la *propiedad especialísima* de teñir directamente el algodón en *baño ácido*.

La casa Meister-Lucius y Brüning, de Höchst, introdujo en el comercio hacia 1896 una categoría de materias colorantes azoicas fuertemente básicas (*colorantes Jano*) que tiñen el algodón directamente, sin previa mordentadura en *baño ácido* y tiñen también en el mismo tinte la lana y el algodón de un tejido mixto, haciéndolo hervir en baño acidulado con ácido sulfúrico. Estos colorantes cambian transitoriamente de tinte en contacto de objetos calientes (plancha caliente).

En la actualidad es importantísimo el grupo de los colorantes azoicos producidos directamente sobre la fibra con procesos inmediatos de diazoción y de copulación (o desarrollo) y llevan el nombre de **colorantes desarrollados sobre fibra**.

Pueden embeberse homogéneamente los tejidos o hilados de algodón, aun en frío, con bases (anilina, paranitranilina, amidoazobenceno, bencidina, safranina, etc.), o bien se pueden previamente teñir dichos tejidos o hilados con ciertos colorantes substantivos tetrazoicos, que contienen después aún auxocromos amínicos libres (p. ej., negro diamina, amarillo primulina, benzopardos, benzoazules, benzonegros, etc.) y se pasan por 15 minutos a una cuba de madera con baño frío de *diazoción* que contiene,

medios  $\text{Cl.N}_2-\text{N}_2.\text{R.NH}_2$  y también  $\text{Cl.N}_2-\text{N}_2.\text{NHR}$ , mientras muy lentamente desaparece el tetrazo (lo que se reconoce en que una porción tratada con una solución de sal R deja de dar coloración rojo-azulada: para conseguir esto deben a veces transcurrir uno o dos días); cuando está terminada la formación del color (negro azulado) se calienta con carbonato sódico, se filtra la solución de la sal roja y se precipita el rojo con cloruro de sodio.

por 100 Kg de algodón, 2000 litros de agua a 20°, 2 a 4 Kg de nitrito sódico y 6 a 10 Kg. de ácido clorhídrico a 20° Bé; esta diazoación se practica en locales no muy iluminados, porque la luz del sol descompone fácilmente los nuevos compuestos diazoicos; una vez separado el algodón del baño, se deja escurrir un poco y se pasa en seguida todavía húmedo al *baño de desarrollo (copulación)* que en 2000 litros de agua a 30° contiene disuelto medio kilogramo de carbonato sódico y 0,5 a 1 Kg de  $\beta$ -naftol previamente disuelto en 415 a 430 gr de solución de sosa cáustica a 40° Bé; el algodón se manipula rápidamente y en pocos minutos se obtiene el desarrollo intenso del color; los colorantes substantivos así diazoados ulteriormente sobre fibra, aumentan su solidez al lavado y se puede obtener también mayor resistencia a la luz si la operación se termina con un baño a 50° que contiene 2 Kg de sulfato de cobre y durante 25 minutos; un baño con 2 Kg de bicromato potásico o sódico por 20 minutos a 90-95° aún aumenta más la solidez al lavado. Pero tanto las sales de cobre como las de cromo ofuscan algo la viveza de los tintes. Por esto la casa Geigy propuso pasar los tintes diazoados y desarrollados por un baño final de formalina. En vez de  $\beta$ -naftol, como desarrollador, se usan también  $\alpha$ -naftol, resorcina, fenilendiamina, *benxonitrol* (paranitranilina diazoada) (1), etc.—Con estos procedimientos de diazoación y desarrollo sobre la fibra, el primitivo matiz de la substancia básica se vuelve mucho más intenso, algunos amarillos aparecen anaranjados o escarlatas (la paranitranilina da con  $\beta$ -naftol un hermoso escarlata semejante al rojo turco, mientras que con el  $\alpha$ -naftol da un rojo violáceo); algunos rojos se vuelven pardos y hasta azules; los azules se vuelven negros intensos, etc. Los diversos desarrolladores dan coloraciones o matices diferentes (2).

(1) *O. N. Witt* (1913) evita la diazoación sobre fibra (con consiguiente ahorro de hielo) usando el *p-nitrobencendiazonio* en estado de sal doble cristalizada obtenida por condensación con *naftalinsulfonato sódico*  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.SO}_3\text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{NaSO}_3\text{C}_{10}\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$  y precisamente se diazoa del modo usual la *paranitranilina* con nitrito sódico y HCl, y a la solución del cloruro de nitrobencendiazonio se agrega una solución de dos moléculas de ácido naftalin- $\beta$ -sulfónico; el sodio del nitrito pasa a saturar una molécula de ácido naftalinsulfónico y así se separa en frío la sal doble cristalizada en escamas doradas brillantes. Estas sales dobles no son explosivas, sino estabilísimas hasta a 60-70°; son solubles en agua y descomponibles por un exceso de cloruro de sodio o sales análogas (por lo tanto estas sales dobles no pueden salarse, como se hace para la separación de las materias colorantes) por formarse  $\beta$ -naftalinsulfonato sódico poco estable y cloruro de *p-nitrobencendiazonio* soluble.

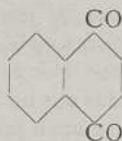
Esta sal doble copulada con  $\beta$ -naftol da un rojo de paranitranilina con matiz amarillento; en cambio con sólo paranitranilina diazoada recientemente, se obtiene el verdadero rojo de paranitranilina, más hermoso. Con todo, estas sales se prestan muy bien para copular los colores *paranilo* de la Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, que así se vuelven muy sólidos al lavado, al jabón, y se corroen bien en blanco con la rongalita C (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 112).

(2) **Rojo de paranitranilina.** Rivaliza en belleza con el *rojo turco* y se produce sobre tejido de algodón blanqueado, seco, del modo siguiente: pásase al foulard que contenga, p. ej., 1,5 Kg de  $\beta$ -naftol disuelto en 1,5 Kg de sosa cáustica de 40° Bé y 20 litros de agua, con adición de 5 Kg de sulforricinato y diluyendo el volumen hasta 100 litros con agua fría. Después de este tratamiento al foulard se deseca el tejido a 50° y se pasa al baño de desarrollo de cloruro de paranitrodiazobenceno preparado del siguiente modo: amásanse 1,38 Kg de paranitranilina con 3,5 litros de agua caliente y adicionados de 3,55 litros de ácido clorhídrico al

La copulación de un fenol con un compuesto diazoico es impedida por la presencia de un reductor que destruye a este último; como reductor se había empleado el cloruro estannoso, pero ahora se emplea ventajosamente el hidrosulfito sódico o de zinc, que permite obtener en el estampado de tejidos diseños blancos sobre fondo colorado.

### III. Colorantes de las hidrazonas y pirazolonas

Las hidrazonas proceden de la conocida reacción de la fenilhidracina  $C_6H_5NHNH_2$  con los compuestos que contienen grupos cetónicos (tomo I, página 379). Así, p. ej., condensando la fenilhidracina con el  $\alpha$ -naftoquinona



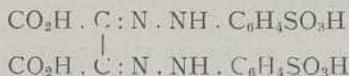
se obtiene una hidrazona constituida así:  $C_6H_5-NH-N=C_{10}H_6=O$ .

El mismo compuesto se obtiene copulando el  $\alpha$ -naftol con diazobenceno y teóricamente el producto debería tener la siguiente constitución:



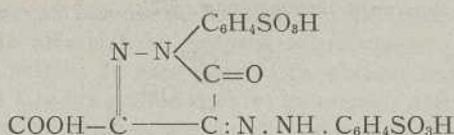
aquí se ve la movilidad de un átomo de hidrógeno, que oscila entre el nitrógeno y el oxígeno. Por lo tanto, las hidrazonas se pueden considerar como azocompuestos y por esto se pueden obtener de los diazoderivados y de los fenoles. Esto se verifica con los compuestos aromáticos, que se pueden diazoar, pero no con los de la serie grasa, que sólo se diazoan excepcionalmente; para obtener sus hidrazonas se debe recurrir a la fenilhidracina.

Los colorantes del grupo de estas hidrazonas no han tenido aplicaciones prácticas por ser demasiado débiles. Habíase creído que la tartracina era una hidrazona, pero *Anschutz* demostró que era una pirazolona; las tartracinas en general se obtienen condensando en caliente, en solución ácida, las hidracinas aromáticas (sulfonadas) con ácido dioxitartrático  $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ , el cual reaccionando con fenilhidracina se comporta probablemente como una verdadera dicetona  $CO_2H.CO.CO.CO_2H$ , y entonces da



30%; esta solución se enfría con 5 Kg de hielo, se agrega de una vez, agitando bien, 750 g de nitrito sódico, manteniendo la temperatura a menos de  $10^\circ$ ; a los 10 minutos de reposo se filtra, se diluye con agua hasta 50 litros y un poco antes del empleo se agregan 3,5 Kg de acetato sódico cristalizado disueltos en 6,5 litros de agua; dilúyese con más agua hasta  $100^\circ$  y así queda dispuesto el baño de desarrollo.

después se separa una molécula de agua de un grupo carboxílico y NH, y así la tartracina resulta como derivado pirazolónico:



La sal sódica se usa como color amarillo sólido a la luz sobre lana en baño ácido (1). Algunas tartracinas nitradas se fijan también con mordentes.

La tartracina tiñe en amarillo vivo la lana en baño ácido y es algo sólida.

#### IV. Colorantes derivados de las quinonas y de las quinonoximas

Todos estos colorantes dan tintes muy sólidos sobre fibras mordentadas con óxidos metálicos, formando lacas.

Si los grupos hidroxílicos que contienen no están en posición orto entre sí o respecto al cromóforo >CO, dan lacas que no tienen afinidad para las fibras (2).

(1) La **tartracina** se obtiene por la acción del ácido p-fenilhidracinsulfónico sobre el dioxitartrato sódico. El dioxitartrato sódico se prepara agregando poco a poco, con fuerte agitación, a una mezcla constituida por HNO<sub>3</sub> (D = 1,46) 330 g y oleum (18 % SO<sub>3</sub>) 420 g, 300 g de ácido tartárico muy finamente pulverizado; t < 15°.

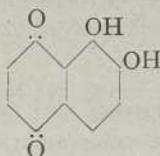
La nitración emplea aprox. 4 horas; a la pasta densa formada se agrega, agitando siempre, 1600 g de hielo en pequeños fragmentos y se deja agitar por 2 días lentamente a una temperatura aprox. de 15°; luego se hace pasar por una hora una lenta corriente de aire. Neutralízase la solución al rojo congo con solución de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; el dioxitartrato sódico se posa. Decántase o filtrase, y desécase a 40-50°. Rendimiento 65 % del teórico.

El ácido p-fenilhidracinsulfónico se prepara diazoando 173 g de ácido sulfánico con 69 g de NaNO<sub>2</sub>; t < 10°; déjase posar el diazo y se sifona gran parte del líquido. Agréganse 200 cm<sup>3</sup> de agua helada y la suspensión densa se hace caer lentamente y agitando sobre 800 g de una solución que contenga bisulfito sódico al 31 % y 45 g de sosa cáustica. El líquido amarillo formado se deja en reposo por 12 horas, se calienta lentamente hasta 80° y se agregan con precaución 240 g de ácido sulfúrico concentrado. La temperatura se eleva hasta 95°, y se desprende SO<sub>2</sub>; déjase enfriar y el ácido p-fenilhidracinsulfónico se separa en una masa amarilla clara que se filtra y se deseca. Rendimiento 90 % del teórico.

De los productos intermedios así obtenidos, se pasa a la tartracina preparando una mezcla de ácido p-fenilhidracinsulfónico (al 90 %) 380 g, dioxitartrato sódico 200 g, solución de sal al 10 % 1000 g, y calentándola gradualmente, con buena agitación, hasta 80-90°. Mantiénese una hora entre 70° y 80° y se deja enfriar por 24 horas. Filtrase, desécase. Rendimiento cuantitativo.

(2) Se obtienen colorantes sobre mordente en general cuando se hallan en posición orto los siguientes grupos: OH y NO (o CO y NOH), 2 NOH, 2 OH, y según *Nöbling* (1909), en la serie de la antraquinona se obtienen materias colorantes intensas sobre mordente también cuando están en posición orto los grupos OH y NH<sub>2</sub> (son menos importantes y menos intensos los colorantes en posición para de los grupos OH y NH<sub>2</sub>).

Los colorantes más importantes de este grupo comienzan a formarse introduciendo en los cromóforos grupos de la naftalina, p. ej., la *naftaxarina* que es una *dioxinaftoquinona* (pág. 372):

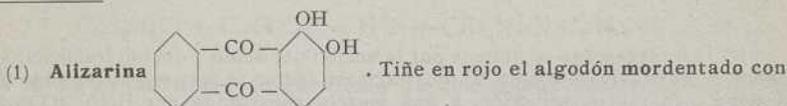


Las quinonoximas contienen el grupo =N.OH en substitución del oxígeno cetónico; tienen propiedades semejantes a las oxiquinonas y también aquí la afinidad para los mordentes metálicos es más marcada en los derivados de las ortoquinonas. Conócense pocos colorantes a base de oximas



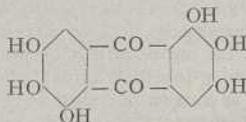
p. ej., el *verde sólido para algodón*, el *verde naftol*, etc. (1).

En estos grupos de las quinonas tenemos casi todos los colorantes de alizarina (pág. 379) y de antraceno (pág. 375), la purpurina, etc., en todas las gradaciones, de los amarillos a los rojos, a los azules, a los negros, a los verdes, etc.



alúmina y la lana sobre mordente de cromo. En el laboratorio se prepara del siguiente modo (v. además pág. 378): En 150 g de agua se disuelven 12 de clorato potásico, luego 40 g de antraquinonmonosulfonato sódico y después 80 g de sosa cáustica; el conjunto se calienta en autoclave de un litro por 20 horas a 170°. La masa se disuelve al fin en 10 litros de agua, se filtra a través de tela y el líquido violeta filtrado se calienta a la ebullición y se precipita la alizarina acidificando ligeramente la masa por adición de ácido sulfúrico caliente al 50% y agitando continuamente, se hace hervir suavemente por algunas horas y luego se recoge la masa gruesa amarilla, enfriada sobre filtro, se lava con un poco de agua y se deseca. Sulfonando esta alizarina con ácido sulfúrico fumante a 170° y formando luego la sal sódica resulta el *rojo de alizarina* (S o IWS).

**Pardo de antraceno o pardo de alizarina** (tri hasta exaoxiantraquinona):



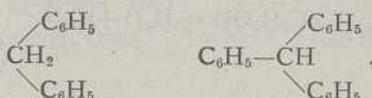
Puede prepararse del siguiente modo: 40 g de ácido benzoico se tratan en frío con 20 g de ácido gálico y 400 g de ácido sulfúrico concentrado; caliéntase lentamente y agitando hasta 70° y luego se mantiene durante 8 horas a 125° en baño de aceite. Después de enfriar, se mezcla la masa solidificada y triturada con 1 Kg de hielo y el precipitado pardo se recoge en un filtro, se lava con agua y se hace hervir con agua para purificarlo. Obtiénese una ulterior purificación calentando con reflujo con alcohol absoluto ligeramente acidulado, y la solución, después de concentración parcial, se diluye gradualmente con agua para precipitar el colorante en grumos pardos que se recogen en un filtro, se lavan con agua y se desecan.

La *alizarina* había sido durante muchos años la única representante de un grupo de colores preciosísimos, y era suministrada sólo por la Naturaleza, mezclada con purpurina, de la cual sólo difícilmente se separaba. Ahora, no sólo la alizarina se prepara artificialmente, sino que otros 50 colorantes artificiales de este grupo han enriquecido la paleta de los colorantes sólidos a la luz y a los agentes químicos y atmosféricos.

Y mientras la Naturaleza nos da sus colores en un estado impuro, como la rubia y el añil (porque son productos secundarios de la vida vegetal) y no directamente aplicables a la tintura, los artificiales son purísimos, de color mucho más persistente y de más fácil uso en tintorería.

Los colorantes de alizarina y de antraceno, que son los prototipos de los *colorantes sobre mordente*, se usan en grandes cantidades en la tintura sólida de la lana destinada a paños para trajes de caballero o uniformes militares. Generalmente, la lana se mordenta primero haciéndola hervir por una hora con 2 a 3 % de bicromato potásico y 1 % de ácido sulfúrico, en un baño de 15 a 20 veces de agua con respecto al peso de la lana; terminado el mordentado se enjuaga bien con agua y se tiñe en baño ligeramente ácido con ácido acético y con el colorante disuelto, calentando lentísimamente hasta ebullición y prolongando ésta por una o dos horas, para obtener la máxima intensidad y solidez en el tinte. Si se deben agregar nuevas porciones de colorante para corregir las gradaciones de tinte, conviene rebajar primero la temperatura del baño hasta 40-50° con agua fría para no obtener tintes desiguales.

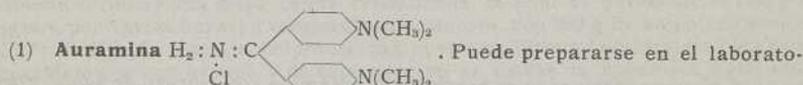
### V. Colorantes del difenil- y del trifenilmetano



Hemos demostrado ya en la página 429 que en estos colorantes el *cro-móforo* está dado por el grupo benzoico, con dos dobles enlaces *para*  $\text{R}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ .

En la página 348 y siguientes hemos explicado el modo de formación y las propiedades de los derivados del difenil- y del trifenilmetano.

En este grupo hallamos la *auramina* (colorante básico) (1) la *pironina*

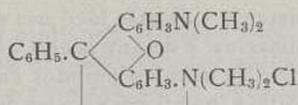


En recipiente de hierro esmaltado provisto de agitador se calienta en baño de aceite una mezcla de 50 g de tetrametildiaminobenzofenona (cetona de Michler, pág. 349), 50 g de cloruro amónico y 50 g de cloruro de zinc. Lentamente la masa funde y se tiñe de amarillo, y manteniendo la temperatura del aceite a unos 200°, la masa interna llega a 150-160° y tal temperatura se conserva por 3-4 horas, hasta que una pequeña porción resulta completamente soluble en agua hirviente. Después de enfriar se pulveriza la masa solidificada, se extrae varias veces con agua fría ligeramente acidulada con ácido clorhídrico, para expulsar el exceso de cloruro de zinc y de amonio, y luego se disuelve el

también básica, que tiñe la lana en baño ácido y el algodón sobre tanino.

El grupo de la rosanilina comprende todos los colores básicos que derivan del trifenilmetano, p. ej. *verde malaquita*, *violeta de metilo*, *violeta formilo*, *fucsina*, etc., pero con grupos sulfónicos y otros se obtienen también colores ácidos, p. ej., el *patentblau* (*azul carmín pat.*), la *fucsina al ácido*, etc.

Tenemos además derivados azoicos del trifenilmetano, p. ej., la *rosamina* que tiñe la seda en rosa violáceo con fluorescencia amarilla y tiene por fórmula:



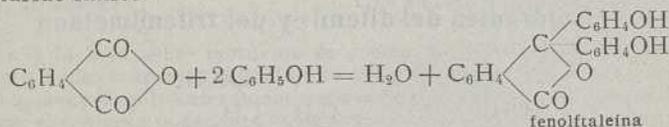
El grupo del *ácido rosólico*  $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{cases}$  que se forma

por la fusión del fenol con ácido oxálico en presencia de ácido sulfúrico concentrado, da también numerosas materias colorantes, p. ej.: *aurina*, *coralina*, *pittacale*, *violeta al cromo*.

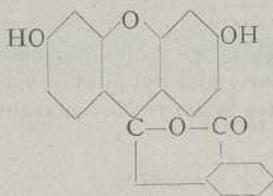
La *benzoazurina* se forma de una molécula de fenilcloroformo, con dos

moléculas de fenol:  $\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ ; estos colorantes no tienen

aplicaciones tintóreas y se obtienen por la condensación de los fenoles con el anhídrido ftálico:



Las *ftaleínas* (pág. 262) son bastante importantes, con los oxhidrilos en posición para; si en vez de fenol se emplea resorcina  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  se obtiene la *fluoresceína* (1):

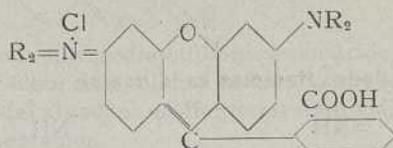


residuo en agua hirviendo y se precipita la auramina con cloruro de sodio. Forma un polvo cristalino amarillo soluble en alcohol y en agua caliente, y la solución acuosa hervida con ácido clorhídrico se decolora, por regenerarse la cetona de Michler.

Tiñe lana y seda de amarillo en baño neutro a 60-70° y el algodón mordentado con tanino.

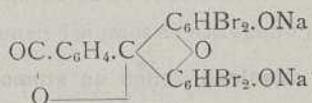
(1) **Fluoresceína** (v. también pág. 262). Prepara-se en el laboratorio fundiendo 25 g de resorcina y 17,5 g de anhídrido ftálico y manteniendo la temperatura por unas 4 horas a 300° (o bien 30 horas a 200°); se purifica disolviendo la masa en sosa cáustica diluida, filtrando o decantando y reprecipitando la fluoresceína con

y si en vez de resorcina se emplea dimetilamidofenol, o bien se calienta el cloruro de fluoresceína con una amina secundaria  $\text{HNR}_2$ , se obtienen hermosísimos colorantes rosa, las *rodaminas* (1):



que tienen carácter básico.

Si se parte de anhídrido ftálico previamente bromurado, se llega a las *eosinas* (2) que dan hermosísimos tintes rosa fluorescentes sobre seda, pero son poco resistentes a la luz (pág. 263):



## VI. Colorantes del grupo de las quinonimidas

Pertenecen a este grupo los derivados del indofenol y de la indamina.

Las **quinonimidas** hipotéticas son:  $\text{HN}=\langle \text{benzene} \rangle=\text{O}$  y  $\text{HN}=\langle \text{benzene} \rangle=\text{NH}$  de las cuales se conocen diversos derivados y productos de condensación, p. ej. la *indamina*  $\text{H}_2\text{N}\langle \text{benzene} \rangle-\text{N}=\langle \text{benzene} \rangle=\text{NH}$ , el *indofenol*  $\text{OH}\langle \text{benzene} \rangle.\text{N}:\langle \text{benzene} \rangle=\text{NH}$ ,  $\text{O}=\langle \text{benzene} \rangle=\text{N}-\langle \text{benzene} \rangle\text{NH}_2$ .

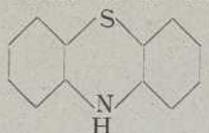
ácido clorhídrico. Más pura se obtiene calentando en alcohol con reflujo la masa bruta pulverizada; el alcohol disuelve las impurezas y queda fluoresceína pura. La sal sódica forma la *uranina*. La solución acuosa por transparencia es amarilla, por reflexión da una notable fluorescencia verde. Tiñe lana y seda de amarillo en baño ácido, pero rara vez se usa y sirve sólo como primera materia para preparar las eosinas.

(1) La *rodamina B* se obtiene haciendo reaccionar la dietilamina sobre el cloruro de fluoresceína (v. más arriba), y prácticamente calentando a  $175^\circ$ , por 3-4 horas, 20 g de dietil-m-amidofenol con 24 g de anhídrido ftálico, hasta haberse formado una masa sólida cristalizada, la cual se pulveriza en frío y se digiere por varias horas, a temperatura ordinaria, con 200 g de amoníaco acuoso al 2% de  $\text{NH}_3$ ; la materia colorante así puesta en libertad (del ftalato) se extrae repetidamente con benzol, y de esta solución se extrae la rodamina agitándola con ácido clorhídrico diluido caliente; una vez decantado el benzol, de la solución clorhídrica caliente se separa por enfriamiento el clorhidrato de rodamina *B* en cristales de reflejos verdosos.

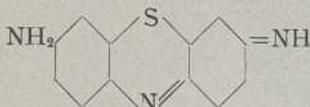
Tiñe lana y seda en baño neutro, dando tintes rosa brillantes y puros; como color básico tiñe el algodón mordentado con tanino.

(2) *Eosina*. Se puede preparar disolviendo 20 g de fluoresceína en 160 g de alcohol y agregando lentamente 24 g de bromo; cuando éstos se han disuelto se agregan otros 24 g y así cristaliza lentamente en 3-4 días el tetrabromuro, que se recoge en un filtro, se lava bien con agua, y con sosa o sosa cáustica alcohólica se transforma en la sal sódica (eosina).

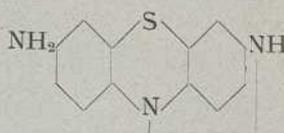
Las **tiacinas** son derivados de la tiodifenilamina o fenotiácina



La más sencilla de las **tiacinas** es la **tionina**



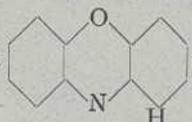
o bien



cuyo clorhidrato constituye el *violeta de Lauth*; el derivado tetrametilénico de esta substancia es el *azul de metileno* (1) que tratado con ácido nitroso da un derivado mononitrado, el *verde de metileno*, todos ellos colorantes básicos.

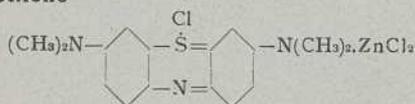
Las **oxacimas** y las **oxacinas** tienen un átomo de oxígeno en lugar

del de S de las tiacinas y tiacinas (fenoxacina) y dan diver-



sas condensaciones: *azul Capri*, *azul naftol*, *azul Nilo*, etc., también básicos.

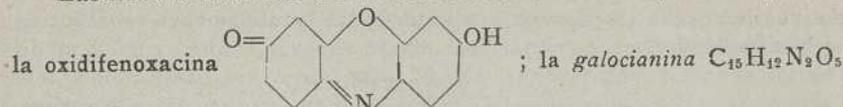
#### (5) Azul de metileno



Es un colorante básico que tiñe algodón, mordentado con tanino, de hermoso color azul brillante. En el laboratorio se prepara del siguiente modo: A 24,2 g de dimetilaminilina disueltos en 75 g de HCl (30%) se agregan 150 g de hielo, y poco a poco, agitando, 14,7 g de nitrito sódico disuelto en 100 cm<sup>3</sup> de agua. Al cabo de 4 horas la nitración queda acabada y entonces se agregan 110 g de HCl al 30%, 200 g de hielo, y agitando siempre y a temperatura inferior a 15°, se agrega por pequeñas porciones 35 g de polvo de zinc. Cuando la solución se ha vuelto incolora, se filtra, se acidifica con 4 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se agregan 100 g de solución de cloruro de zinc al 50%.

Iniciase ahora el caldeoamiento, y se vierten sucesivamente 38 g de sulfato de aluminio en 60 cm<sup>3</sup> de agua, 52,5 g de hiposulfito sódico en 50 cm<sup>3</sup> de agua, y 19 g de bicromato sódico disueltos en 30 cm<sup>3</sup> de agua. Elévase rápidamente la temperatura a 40°, se agregan 20 g de dimetilaminilina disueltos en 27 g de HCl concentrado, y otros 38 g de bicromato sódico en 60 cm<sup>3</sup> de agua. Caliéntase hasta 70°; la solución se vuelve de un verde azulenco obscuro; agréganse entonces 25 g de MnO<sub>2</sub> finamente pulverizado y amasado con 30 cm<sup>3</sup> de agua, y se eleva la temperatura a 85°. Después de media hora se interrumpe el caldeo, y cuando la temperatura ha bajado a 50° se agregan 70 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado para disolver las sales de Mn, Al, Cr formadas. A 20° se filtra, se lava con agua al 10% de sal. Obtiénese así el azul de metileno bruto, que se disuelve en 1 litro de agua hirviente, se filtra y precipita con 50 g de solución de cloruro de zinc al 50% y 150 g de sal. A las 24 horas se obtienen magníficos cristales de la sal doble de zinc (una molécula de azul de metileno y una molécula de ZnCl<sub>2</sub>) de color rojo bronceado. Filtrase y se lava con solución al 10% de sosa. Desécase a menos de 50°. Rendimiento 44 g.

Las *cianaminas* tienen cierta relación con el azul Nilo; la *resorufina* es

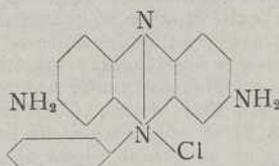


se obtiene calentando la nitrosodimetilanilina con ácido gálico en solución alcohólica. Tíñe en violeta muy sólido a la lana mordentada al cromo, y se usa en el estampado del algodón, mediante bisulfito sódico, acetato de cromo y subsiguiente vaporación.

Las *acinas* se habían llamado *safraninas*; el tipo más sencillo es la

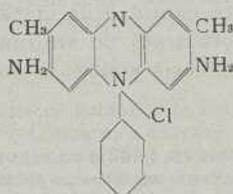
*fenacina*  $C_8H_4$    $C_8H_4$ . Úsanse las *euroidinas* para teñir algodón mordentado al tanino.

Las *safraninas* contienen 4 átomos de nitrógeno y 3 núcleos aromáticos:



son fuertemente básicas y dan colores rojos sobre algodón mordentado (1) al tanino.

(1) Las *safraninas* se forman por la acción de las *p*-diaminas sobre dos moléculas de monoamina, una de ellas primaria, y la otra una amina cualquiera que tenga una posición en para libre del nitrógeno. La mejor marca de safranina es la *tolusafranina* de fórmula

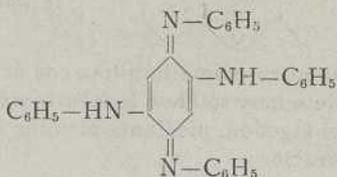


que se obtiene del amidoazotolueno por reducción y subsiguiente oxidación y adición de anilina. El amidoazotolueno se prepara haciendo gotear lentamente a temperatura alrededor de  $20^\circ$  y agitando bien  $60\text{ cm}^3$  de HCl al 30% sobre una mezcla de 110 g de *o*-toluidina y 34,5 g de  $\text{NaNO}_2$  disueltos en 100 g de agua. Mantiénesse la masa en agitación lenta a  $20^\circ$  por unas 24 horas y se calienta después por 6 horas a  $30\text{-}35^\circ$ . La masa parda cristalina que se obtiene es el amidoazotolueno, con un rendimiento aprox. de 85%.

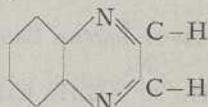
Por reducción: 56 g de clorhidrato de amidoazotolueno se mezclan con  $150\text{ cm}^3$  de agua y 110 g de limadura de hierro, y sobre la mezcla se hace caer lentamente y agitando  $200\text{ cm}^3$  de HCl al 30%. La temperatura, durante la adición, no debe pasar de  $30^\circ$ ; después se calienta a  $35\text{-}40^\circ$  hasta decoloración.

El producto de reducción correspondiente a 37,5 g de amidoazotolueno se diluye hasta  $500\text{ cm}^3$  y se agregan 18 g de clorhidrato de anilina disueltos en un poco de agua; luego se agregan otros 75 g de mármol en polvo y agitando 1000 g de hielo molido. A  $0^\circ$  se vierten, con fuerte agitación, 70 g de bicromato sódico en  $300\text{ cm}^3$

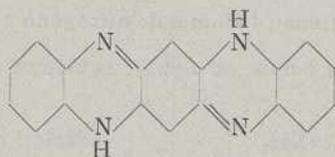
Las **indulinas** se obtienen calentando el clorhidrato de anilina con aminoazobenceno; la siguiente es una de las indulinas cuya constitución se ha dilucidado:



Las **quinoxalinas** contienen el núcleo:



Las **fluorindinas** se pueden representar por la fórmula:



## VII. Negro de anilina

Oxidando de diversas maneras las sales de anilina en solución ácida, se obtiene el negro de anilina, muy importante para la tintura del algodón.

Entre los diversos oxidantes (cromatos, sales de hierro, óxidos de Mn, de Pb, etc.), se distinguen las sales de vanadio (propuestas por *Witz* en 1877), que provocan la oxidación de notables cantidades de anilina (por acción catalítica, como transportadores de oxígeno); una parte de vanadio en presencia de la suficiente cantidad de clorato potásico puede oxidar hasta 270000 partes de clorhidrato de anilina. En potencia catalítica, después del vanadio, sigue el cesio y luego el cobre, pero el hierro actúa mucho menos (1).

de agua. Se agita por algunas horas, se deja en reposo una noche, se calienta con vapor directo a 100° y así en caliente se filtra rápidamente, se lava varias veces, se sala el filtrado con 20 % de NaCl sólido y se filtra.

Así se obtiene la safranina bruta, que se purifica disolviéndola en agua hirviendo y agregando bicromato en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 40 % hasta el color requerido. Se agrega luego solución concentrada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hasta reacción alcalina. Se filtra en caliente y se precipita con sal la safranina pura. Rendimiento 60 % del teórico. Se corrige la safranina con crisoidina.

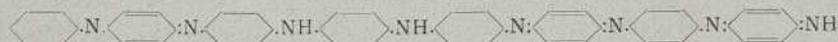
(1) Análogamente se oxida la paramidodifenilamina en la formación del negro difenilo de M. L.

Existen también otros catalizadores que aceleran, p. ej., la acción reductora de los hidrosulfitos y sulfoxilatos en la corrosión por estampado del rojo de *p*-nitranilina y de burdeos de  $\alpha$ -naftilamina; tales son las soluciones alcalinas de sales de hierro (*L. Baumann* y *G. Thesmar*, D. R. P. 167530 de 1905 y 172676), usadas también para pardo de bencidina, negro dianisidina, escarlata de *o*-nitrofenetidina, etc., etc. Acción análoga catalizadora tienen en estos casos las sales de níquel y de estaño; en cambio son inactivos cobalto, plata, mercurio, vanadio, cromo, manganeso, etc.

El negro de anilina tiene carácter débilmente ácido y es insoluble en casi todos los disolventes; es difícilmente soluble en la anilina y forma con ella un color violeta y después pardo; más fácilmente se disuelve en el fenol, colorándose en verde. Con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado fumante forma compuestos sulfónicos colorados solubles. El anhídrido acético engendra un derivado acetilado poco colorado. El bicromato potásico con negro de anilina da un derivado negro violáceo. El negro de anilina con permanganato y subsiguiente acción de ácido oxálico, se puede decolorar en parte.— Los reductores enérgicos (Sn + H Cl) lo descomponen completamente (1).

La Badische patentó el uso del escarlata de indulina como acelerador de la acción reductora en las corrosiones con hidrosulfitos, y análogamente obra la antraquinina (N. Planowsky 1907) incluso en las tinturas a la cuba de índigo y en los diversos colores a la cuba (tioíndigo, escarlata helindona, rojo Ciba, etc., etc.).

(1) La constitución química del negro de anilina ha sido muy discutida y sigue siéndolo todavía. Si se admite que el primer producto intermedio de la oxidación de la anilina es el negro de anilina (Nietzki), no puede ser verdad, como se creía, que la transformación de la anilina en quinona por oxidación ocurra con formación de fenilhidroxilamina y p-aminofenol como productos intermedios, porque de éstos por oxidación no se pasa al negro de anilina, y la misma fenilhidroxilamina, en vez de dar una quinona, da un nitrosobenceno y no da aminodifenilamina (Nover 1907), porque ésta por oxidación daría *esmeraldina*, la cual nunca se forma en la oxidación de la anilina. Actualmente, se ha logrado transformar 95 % de negro de anilina en quinona, oxidando con peróxido de plomo (antes, con ácido crómico, se formaba menos de 80 %), y entonces no se puede dar al negro de anilina la constitución indamínica (propuesta por Bucherer en 1907) porque no daría más que 50 % de quinona. Fundándose en este hecho, R. Willstätter y St. Dorogi (1909) propusieron para el negro de anilina la fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NH)<sub>4</sub>, es decir, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>, confirmada por requerir la oxidación un átomo y un cuarto de oxígeno por cada molécula de anilina, con 97 % de rendimiento; además, la determinación del peso molecular mediante hidrólisis del negro de anilina con ácido sulfúrico diluido a 200° da una separación neta de la octava parte del nitrógeno como amoniaco: C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : NH + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : O + NH<sub>3</sub>; y de todos estos hechos se deduce, como fórmula más probable del negro de anilina, la triquinóidica siguiente:



Este negro de anilina se obtiene oxidando la anilina en frío con una cantidad algo inferior a la teórica de bicromato, o clorato, o persulfato. Oxidando ulteriormente, p. ej., con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, se eliminan 2 H y se forma un negro de anilina tetraquinóidico C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub> cuya base es más negro-azul intenso y cuya sal es verde intenso. Distinguese del negro triquinóidico en que éste absorbe 4 HCl, mientras el tetraquinóidico sólo absorbe 2 1/2, y con NH<sub>3</sub> éste último retiene siempre una molécula de HCl (4,5 % de Cl unido al núcleo). En la práctica el negro tetraquinóidico se obtiene con exceso de oxidante lento en frío, p. ej., con el procedimiento al clorato y sulfato de cobre o al clorato y vanadio. El negro tetraquinóidico, por hidrólisis, separa también 1/8 del nitrógeno como NH<sub>3</sub>, formando el negro más completo C<sub>24</sub>O<sub>33</sub>ON<sub>7</sub> que no se enverdece con SO<sub>2</sub>. El correspondiente producto de hidrólisis del negro triquinóidico por oxidación forma la misma substancia que el negro tetraquinóidico C<sub>24</sub>O<sub>33</sub>ON<sub>7</sub>. La preparación práctica del negro de anilina en un solo baño conduce al negro tetraquinóidico que enverdece, el cual por ulterior oxidación en caliente se transforma en el negro que no enverdece, por la hidrólisis del grupo imídico terminal. A este mismo negro que no enverdece se llega por el procedimiento de dos o más baños, o por el procedimiento al vapor. Si en vez de anilina se oxida la aminodifenilamina, se forma primero la imina roja y azul (C<sub>20</sub>...), *esmeraldina*, que luego se polimeriza engendrando el negro triquinóidico.

En la práctica el negro de anilina se produce directamente sobre la fibra, y la aplicación de este solidísimo colorante se debe especialmente a los estudios y a los esfuerzos de *Prud'homme, C. Koecklin, Paraf*, etc.

Después de variados y repetidos perfeccionamientos, la producción del negro de anilina (llamado también *negro de oxidación* o *negro fino*) directamente sobre la fibra del algodón se efectúa p. ej. del siguiente modo (para 50 Kg de algodón): se preparan por separado las tres soluciones siguientes: I. 5,5 Kg de *aceite de anilina* (pág. 200) + 6,250 Kg de ácido clorhídrico comercial + 50 litros de agua; II. 3,5 Kg de clorato sódico (o potásico) + 50 litros de agua (algunos añaden 1,5 Kg de almidón); III. 3 Kg de ferrocianuro potásico en 20 litros de agua; una vez frías las soluciones, se entremezclan (algunos añaden 1 g de cloruro de vanadio), y por este baño se hace pasar el hilado o el tejido de algodón de modo que se embeba bien; luego se exprime ligeramente y se hace pasar por la llamada cámara de oxidación sobre rodillos en los cuales el tejido se mueve lentamente para que emplee al menos una hora en salir por la parte opuesta. En la cámara no se debe traspasar la temperatura de 50° ni la humedad de 25°. El tejido que sale tiene un color verdusco sucio, pero éste se transforma en un hermoso negro al pasarlo por un *jigger* que contenga 2 Kg de bicromato potásico, 250 g de ácido sulfúrico y 100-120 litros de agua a la temperatura de 50°. El negro así obtenido, bien lavado, no enverdece mucho expuesto a la luz.

### VIII. Colorantes de la quinolina y de la acridina

Entre los **colorantes de quinolina** existen el *amarillo de quinolina* al alcohol o al agua, el *rojo de quinolina*, la *cianina*, etc.; todos contienen uno

o más cromóforos  $C_6H_4$   $\begin{array}{l} \diagup CH=CH \\ \diagdown N=CH \end{array}$  u homólogos.

En los **derivados de la acridina** existe quizás un cromóforo quinónico

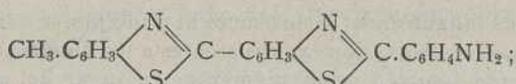
de la fórmula:  $RC \begin{array}{l} \diagup C_6H_3=NH \\ \diagdown C_6H_4 \end{array} NH$

Obtiénense éstos condensando las m-diaminas con aldehído fórmico, y calentando con ácidos el tetramidodifenilmetano resultante, para separar el amoniaco, oxidando por último con cloruro férrico. A este grupo corresponden el *anaranjado* y el *amarillo de acridina*, la *fosfina*, la *benzoflavina* etc.

### IX. Colorantes del tiazol

Contiene el grupo  $\begin{array}{c} -C-N \\ || \quad \diagdown \\ -C-S \end{array} C-$  con el cromóforo  $-C=N-$  y se

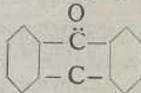
forman calentando la p-toluidina con azufre; la **primulina** resultante tiene probablemente esta constitución:

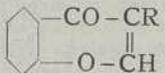


fácilmente se puede sulfonar, tiñe directamente el algodón y puede ser diazoada y desarrollada sobre la fibra (pág. 462). El derivado metilado forma la **tioflavina**. Estos colorantes no resisten mucho a la acción de la luz.

## X. Oxicetonas, xantonas, flavonas, cumarinas

Abraza este grupo muchas materias colorantes sobre mordente bastante apreciadas en tintorería: *amarillo de alizarina* y *de antraceno*, *negro de alizarina* (v. también colorantes de alizarina, pág. 466), *flavopurpurina*, *verde* y *azul de alizarina*, *alixarincianinas*, *azul de antraceno*, etc. El grupo

característico de las **xantonas** es el que constituye la *xantona* 

y el de las **flavonas** (pág. 413) sería 

El *amarillo indico* es un derivado oxhidrónico de la xantona.

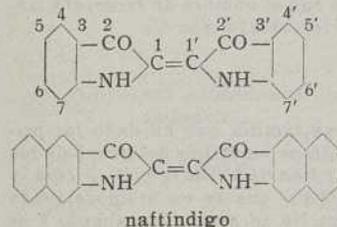
## XI. Indigo, indigoides, y otros colorantes naturales

Ya hemos estudiado el indigo y sus varias síntesis (pág. 415 y siguientes); a él deben agregarse las variedades de derivados del indigo artificial que tiñen en tina reductora con hidrosulfito y álcalis y dan tintes sólidos, superiores al indigo, que resisten perfectamente hasta a soluciones concentradas de cloruro de cal (1).

(1) *Bohn* ha llamado *colores a la tina* a los pigmentos colorados insolubles en agua que en la molécula contienen por lo menos un grupo cetónico capaz de ser reducido (p. ej., por hidrosulfitos), tomando hidrógeno, volviéndose soluble en un medio alcalino y fijable por las fibras animales y vegetales. Estos colores a la tina o *colorantes tina* se pueden dividir en dos clases: *indigoides* y *derivados del indantreno*.

La primera clase se divide en dos series: *simétrica* (indigo, etc.), y *asimétrica* (indirubina, etc.); y cada serie en varias familias de los siguientes tipos, que todos tienen común el cromógeno  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ .

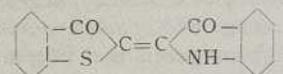
1.<sup>a</sup> Con cromógeno azoado.



*Indigo* y derivados de sustitución, halogenados u otros: clorindigo, bromindigo, alquilindigo, y naftindigo. La sustitución se verifica en el núcleo benzénico y son numerosos los polibromoderivados. Las coloraciones van del azul rojizo al verdusco. La *púrpura antigua* estudiada recientemente por *Friedländer* es 6-6' dibromindigo. Se preparó el 5-monobromindigo (*indigo puro B*), el 5-5' dibromindigo (*indigo puro 2 B*), el tribromindigo (5-7-5') (*azul ciba B*), el tetrabromindigo 5-7-5'-7' (*azul ciba 2 B* o *indigo 4 B*).

Los colores indantrenos, costosísimos al principio, se han reducido hoy a precios más accesibles. Son tan resistentes a los diversos reactivos que se han empleado también como pigmentos en lugar del ultramar, etc.; úsanse también para azulear el azúcar y otras sustancias alimenticias, porque son sólidos a la luz y no son nocivos.

Las tinturas con colorantes de indantreno no resisten al caldeo en autoclaves con álcalis y bajo presión, porque son reducidas y vueltas solubles. La Badische Anilin und Sodafabrik ha aconsejado la adición de

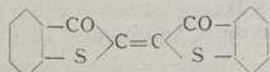
2.<sup>a</sup>

simétrico mixto con cromógeno azoado y sulfurado

Además del cromógeno  $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix}$  del índigo,

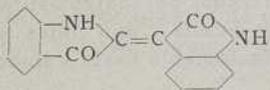
existe también el cromógeno  $\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{matrix}$ . Per-

tenecen a esta familia: *gris ciba G* (monobromoderivados), *violeta ciba R, B, 3 R* (polibromoderivados del violeta ciba A).

3.<sup>a</sup>

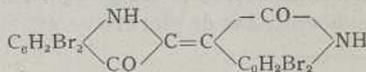
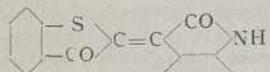
simétrico, con cromógeno sulfurado no nitrogenado

El primer término es el *tioíndigo* de Friedländer (o *rojotioíndigo B*); el *burdeos ciba B* (bibromotioíndigo 5-5') y numerosos derivados en los cuales los lugares 5 y 5' están ocupados por varios grupos oxialkílicos y sulfalkílicos, y entre éstos se encuentran colores rojos y pardos y la variada serie de los colores *helindona* de Meister-Lucius.

4.<sup>a</sup>

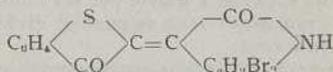
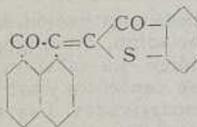
indirubina con cromógeno asimétrico nitrogenado

La *indirubina* no es una materia colorante porque por reducción se desdobra y forma el índigo. Usase en cambio la *tetrabromindirubina* (*heliotropo ciba B*)

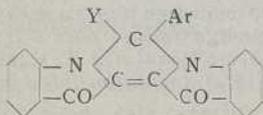
5.<sup>a</sup>

escarlata tioíndigo R

El dibromoderivado forma el *escarlata tioíndigo G* (o *rojo ciba G*)

6.<sup>a</sup>

Es conocido con el nombre de *escarlata tioíndigo 2 G* (*escarlata ciba G*).

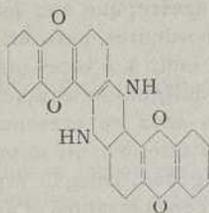
7.<sup>a</sup>

Es una nueva familia que ha dado los primeros colorantes amarillos del grupo de los indigoides (*Amarillo índigo 3 G ciba* y *Amarillo ciba G* que es un bromoderivado del anterior). No se acaba de saber si Y es H, OH o un doble enlace que une al nitrógeno; el grupo Ar es el radical benzofílico.

una substancia oxidante al baño del autoclave con objeto de impedir aquella reducci3n.

La segunda clase es la de derivados del antraceno, con las siguientes familias:

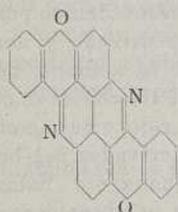
1.<sup>a</sup>



azul indantreno

El *indantreno* se forma condensando 2 moléculas de aminantraquinona con álcalis fundidos y es una *diantraquinondihidracina*. Con reductores se obtiene parcial reducci3n del grupo cet3nico y así el dihidroindantreno se vuelve soluble en los álcalis y tiñe directamente el algodón. Los derivados halogenados son de un azul más verdoso, resistentes a los oxidantes y al cloro. Usanse los azul *indantreno G C*, *G C D*, *3 G*, *3 R C*, y el azul *algol* y *verde algol*. El azul *G C D* se obtiene haciendo hervir el indantreno con agua regia. Análoga al indantreno es la *antraflavona* (amarilla), sin los grupos NH.

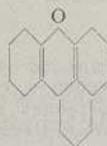
2.<sup>a</sup>



flavantreno

El *flavantreno* (o *amarillo indantreno G* y *R*) se obtiene oxidando la 2-aminantraquinona con pentacloruro de antimonio en soluci3n hirviente de nitrobenzol. Un compuesto análogo, pero de color amarillo anaranjado y en el cual los dos átomos de nitr3geno están substituidos por CH, es el *pirantreno* (o *anaranjado dorado indantreno G*) cuyos derivados halogenados tienden al rojo, y entre éstos se usa el *dibromopirantreno* (o *escarlata indantreno G*).

3.<sup>a</sup>



benzantrona

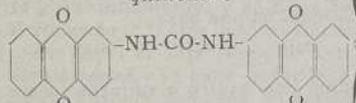
La *benzantrona* se obtiene condensando la antraquinona o sus derivados con glicerina en presencia de ácido sulfúrico concentrado. La *benzantrona* y sus derivados halogénicos no son materias colorantes, pero por varias condensaciones se forman excelentes colorantes, como el *violantreno* cuyo bromoderivado es el *verde indantreno B*, el *isoviolantreno* es el dicloroderivado (*violeta indantreno RR extra*) de constituci3n análoga al pirantreno.

4.<sup>a</sup>

Derivados de las *antraquinonimidias*.

*Burdeos indantreno B* y *rojo indantreno G* y *R* están formados por tres moléculas de antraquinona mantenidas unidas de diversos modos por dos grupos imídicos. El *rojo algol*, que fué el primer rojo a la tina de la serie de la antraquinona, está constituido por dos moléculas de antraquinona unidas por un grupo NH y una de ellas está condensada con un anillo de piridona.

5.<sup>a</sup> Derivados *aciaminantraquinonas*.



amarillo helindona 3 G.N

Es característico el complejo atómico de varios grupos NH unidos una o más veces a grupos CO. El amarillo *helindona 3 G* representa dos grupos de antraquinona condensados con urea. Otras condensaciones variadas de amino-antraquinonas con grupos benzofílicos, succínicos, tartáricos, ftálicos, etc. dan *rojos Algol G*, *R* y *5 G*, etc.

## XII. Materias colorantes al azufre

Vamos a ocuparnos en un importante grupo de colorantes descubiertos a partir de 1893: el grupo de los **colorantes al azufre**, que son solidísimos sobre algodón y se tiñen directamente, sin mordentes, pero en solución alcalina y reductora (presencia de sulfuro de sodio y a veces también de un poco de glucosa) para impedir un tinte desigual en contacto del aire. Los colorantes al azufre no tiñen la lana o la seda en presencia de silicato sódico (o bien de sangre o también de diastofor), así se pueden obtener dos coloraciones sobre tejidos de lana y algodón, tiñendo primero la lana con colorantes al ácido y luego el algodón con colorantes al azufre, en baños de sulfuro de sodio y silicato (o sangre o diastofor).

Obtiénense fundiendo azufre o sulfuro sódico con diversas sustancias colorantes, o con otros variados compuestos orgánicos. Ya desde 1873 era conocido, pero poco usado, el *cato de Laval* obtenido por *Croissant* y *Bretonnière*, fundiendo serrín de madera, o salvado y análogos, con sulfuro de sodio; en 1893 el negro Vidal llamó la atención de todos los fabricantes sobre este grupo de colorantes, de los cuales se conocen ahora casi todas las gradaciones de tintas, menos el rojo, y que se obtienen también fundiendo con azufre y sulfuro sódico los derivados del benceno, de la naftalina, de la difenilamina, de la antraquinona, etc. Estas materias colorantes fueron entregadas al comercio con nombres diversos por varias fábricas, aun tratándose de sustancias que se equivalen: la fábrica Cassella los llamó *colores immedial*, la Bayer *colores catigenos*, la Badische *colores criógenos*, la Sociedad de Berlín *colores al azufre*, etc.

6.<sup>a</sup>

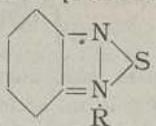
Tipos varios: *Rufantreno*, *leucol*, *cibanonas*, *hidronas*, *indolignoides*.

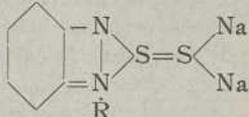
Estos colorantes proceden a veces de la fusión de aminantraquinonas con azufre o sulfuros alcalinos (*rufantrenos* pardos, grises, aceitunados) p. ej., *pardo indantreno*, *pardo* y *amarillo cibanona*, y luego existen los colores *leucol* de Bayer, también de este grupo. Un grupo mixto indigoide-antraceno se ha formado después; así, haciendo reaccionar cloruro de isatina, etc., con  $\alpha$ -naftol (o sus derivados orto) se forma el colorante indigoide y un isómero de propiedades análogas, p. ej., la *indonaftalina* o *indolignona* (*Friedländer* y *Bezdzich* 1909); el indigoide y la indolignona con álcalis se desdoblan en ácido antranílico y en el correspondiente oxinaftaldehído. Un grupo de colorantes al azufre, pero que se tiñe a la tina, es el del *azul hidrona* de Cassella, derivados del carbazol, el cual con paranitrosfenol da una base



y ésta fundida con azufre o sulfuros forma colorantes solubles en alcohol y reductibles.

La constitución de los colores al azufre aún no está bien establecida, pero en estos últimos tiempos se ha esclarecido un poco este campo. Según

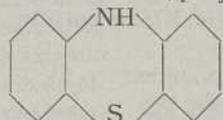
*Sandmeyer* (1901) serían derivados del grupo  y el compuesto

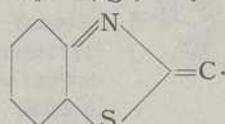
soluble en sulfuro sódico tendría la constitución 

pero hoy se dan otras interpretaciones.

Fundiendo los productos difenilamínicos con  $\text{Na}_2\text{S}$  resultan de preferencia colorantes negros (1); con derivados nitroxidifenilamínicos y los correspondientes N-alkílicos o N-arílicos se obtienen colorantes azules; mientras en presencia de grupos m-substituyentes-estables se obtienen colorantes pardos o amarillos.

En general la reacción resulta de una primera formación de mercaptanes aromáticos o polimercaptanes (en posición orto respecto a N o a O) que dan ulteriores productos de condensación, p. ej, derivados negros de la

tiodifenilamina (de la tiacina)  y colorantes amarillos

o pardos derivados del tiazol 

Forman productos insolubles condensados (disulfuros) con el oxígeno del aire y vuelven a convertirse en solubles con reductores alcalinos (sulfuro de sodio, hidrosulfitos, etc.); con reducciones enérgicas, las soluciones se decoloran (leucocompuestos de los colores tiacina). La fijación y desarrollo del color en la fibra de algodón no es más que la oxidación del mercaptán en disulfuro. Los colorantes al azufre negros o azules son quinonimidoderivados del grupo de la tiacina.

Estos colorantes se consumen ahora en grandes cantidades, y sólo del *negro al azufre* se calcula que en 1909 se aproximó la producción a 5 millones de Kg. Se ha propuesto (1909) volverlos más resistentes al lavado mediante formaldehido o pasándolos por un baño de sulfato de níquel.

(1) **Negro al azufre T.** Prepárase así en el laboratorio: A 85 g de sulfuro sódico disueltos en 100 cm<sup>3</sup> de agua se agregan 30 g de azufre y se calienta al baño maría hasta disolución completa. Agréganse a ésta por pequeñas porciones 20 g de dinitrofenol y se hace hervir con refrigerante de reflujo por 20 horas. Terminado el fuerte desprendimiento de hidrógeno sulfurado y cuando una gota sobre papel de filtro deja de dar mancha amarilla, se vierte el producto en un litro de agua y se hace pasar aire hasta que una gota sobre papel de filtro deja de dar aureola colorada. El precipitado, filtrado y desecado, constituye un negro al azufre muy apreciado para el tinte sólido directo del algodón no mordentado.

### Colorantes naturales

Los principales colorantes naturales *sobre mordente* son los siguientes: campeche, brasilina, orchilla, cochinilla, cato y palo de sándalo, etc.; los colorantes naturales substantivos para algodón y lana son: la bixina (de la *Bixa orellana*, achiote; tomo I, pág. 605), la curcumina (de los rizomas de cúrcuma), la cartamina (de las flores del cártamo, alazor o azafrán bastardo), etc.

Las maderas colorantes se hallan en el comercio en pequeños troncos o en astillas, y a menudo por economía de los transportes y por comodidad en el uso se preparan extractos acuosos densos o secos concentrados. Italia importó las siguientes cantidades: Maderas tintóreas y curtientes: 219985 quintales en 1908, 266400 en 1910, por 3500000 liras, 187425 quintales en 1914, 274507 quintales en 1916 por 6850475 liras, 47000 quintales en 1919 por 2341000 liras, 160149 quintales en 1920 por 8100000 liras. Extractos tintóreos: 5573 quintales en 1908, 6412 q en 1910 por 557000 liras, 4905 q en 1914, 24821 q en 1916, 15611 q en 1919, 26618 q en 1920 por 21295000 liras. Catecú y gambir: 3998 q en 1908, 5806 q en 1910 por 348000 liras, 1881 q en 1914, 3788 q en 1916, 3128 q en 1919, 4997 q en 1920 por 900000 liras.

Alemania tuvo las siguientes:

		Importaciones		Exportaciones	
		1908	1909	1908	1909
Palo campeche . . . . .	Q	111165	46689	14046	8563
Palo amarillo . . . . .	»	7697	9424	1372	1016
Palo rojo . . . . .	»	7245	11266	2030	812
Catecú . . . . .	»	33852	35438	2426	2425
Extracto de campeche . . .	»	13870	16590	—	—

En 1912 importó 67100 quintales de palo campeche y 20870 quintales de extracto campeche, y en 1913 importó 27805 quintales de extracto de campeche y exportó 5623 quintales.

Inglaterra en 1908 importó 20000 t, en 1909, 8000 t y en 1910, 10867 t de palo campeche por un millón de pesetas, e importó además 5218 t de otros palos tintóreos por 900000 ptas., además de grandes cantidades de extracto de campeche y 5056 t de gambir por 4000000 ptas. 5000 t de catecú por 35000000 ptas.

Los Estados Unidos de América en 1909 importaron 18000 t de palos tintóreos, principalmente campeche por 1000000 ptas., en 1910, 32368 t y en 1912, 39570 t por 2400000 ptas. Además importaron en 1911, 12000 t de gambir por 5700000 ptas.

La importación y exportación españolas se han señalado en la página 283.

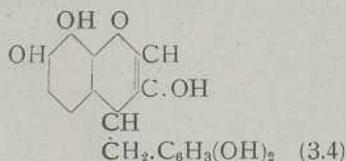
**Palo campeche.** Se obtiene del tronco descortezado de un árbol (*Hæmatoxylon campechianum*; fig. 104 ramita, hojas, flores y semillas) que crece en América Central y las Antillas, siendo las mejores clases las de

Honduras, Santo Domingo y Jamaica. De igual modo que no ha disminuído el consumo del índigo a pesar de los numerosos colorantes artificiales de anilina y de alizarina, el consumo de campeche en las tintorerías ha ido más bien en aumento, aunque no ciertamente en proporción con el aumento de los otros colorantes artificiales.

La madera llega a Europa en rollizos de 120 a 200 Kg, los cuales se asierran en trozos cortos, que se hien den y reducen a pequeñas astillas mediante raspas adecuadas; más raramente, se muelen.

La materia colorante del palo campeche fué estudiada por *Chevreul* en 1810, por *Erdmann* en 1842 y por *Hess y Reim* en 1871; está constituida por un glucósido que se halla en la madera fresca y que quizás por simple fermentación, o por la acción del agua y del aire, separa la base de la materia colorante o sea la *hematoxilina*  $C_{16}H_9O(OH)_5$ , la cual con el oxígeno del aire (y mejor en presencia de álcalis) da la materia colorante *hemateína* (que tiñe, no obstante, con óxidos metálicos)  $C_{16}H_{12}O_6$ , es decir, perdiendo 2 H. La hemateína es medio cremente soluble en agua, alcohol, éter, ácido acético glacial; es insoluble en cloroformo y en benceno. En solución amoniacal toma color rojo púrpura y al aire pardea después. Con reductores ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $Zn + HCl$ , etc.) la hemateína se decolora, pero sin regenerar la hematoxilina.

La hematoxilina es probablemente un *tetroxirrufenol* (3·4·3'·4'):



y la hemateína tendría la forma quinónica en el lugar OH del primer núcleo, perdiendo hidrógeno junto con otro H del CH para en el segundo núcleo.

En tintorería se usa el campeche en astillas o en forma de extracto. Las astillas se hacen primero madurar (¿fermentar?) humedeciéndolas con agua, amontonándolas y removiéndolas cada dos o tres días, durante una o dos semanas, evitando que la masa se caliente, pues en este caso se perdería la materia colorante. La madera, que era amarillenta, se vuelve

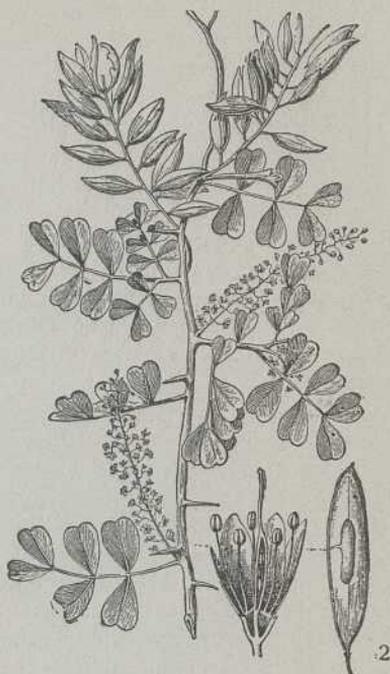


Fig. 104

roja obscura, y se extrae en aparatos especiales con agua hirviendo, a la cual cede hasta  $2\frac{1}{3}$  a 3% del propio peso. La solución, rica en hemateína, se usa sin más preparación en los baños de tintura; pero los extractos de campeche se preparan del mismo modo que los extractos curtientes (pág. 277) y son más ricos en hematoxilina. Un producto puro, exento de materias curtientes, es la *hemateína sólida* en gránulos, que se obtiene extrayendo directamente con éter sulfúrico el palo campeche desmenuzado.

La hemateína es un colorante para mordentes, es decir, se fija y da colores intensos y sólidos sobre fibras mordentadas, y sirve generalmente para tintes negros o azules negruzcos con viso y reflejos diversos según la naturaleza del mordente; con sales de alúmina se obtiene un negro violeta gríseo, con sales de cromo un negro azulado, con sales de hierro un negro gris, con sales de cobre un negro azulado verdoso y con sales de estaño un negro violeta.

Ordinariamente se obtiene un hermoso negro mordentando por ejemplo el tejido de lana por dos horas en un baño caliente con 2-3% de bicromato potásico, 3-4% de tártaro (ó 2% de ácido sulfúrico, o 3% de ácido láctico, etc.) y 0,5-1% de sulfato de cobre (referidos todos al peso del tejido); el tejido, mordentado y bien lavado, se tiñe a la ebullición en baño de agua a la cual se agrega el extracto diluido de campeche o 5 a 8% de extracto concentrado, o directamente la madera en astillas maduras envueltas en sacos; para obtener el negro-negro (negro carbón sin reflejos azules) se agrega 0,2-0,5 ó 1% de extracto amarillo de palo de Cuba. Después de la tintura se lava a fondo con agua fría.

El algodón se tiñe mordentándolo primero del modo ordinario en baños tánicos (a 2-3° Bé durante la noche), pasando después a un baño de nitrato de hierro (véase tintura de la seda y nota de la pág. 456), enjuagando y tiñendo luego en baño caliente acuoso con campeche y amarillo de Cuba. Después del tinte se lava si conviene en baño de jabón para quitar el aspecto rojizo bronceo.

Los extractos de campeche están a menudo sofisticados, con extractos de castaño, con melazas, dextrina, zumaque, etc., y ordinariamente, la mejor prueba de verificación es la de la tintura sobre igual peso del tejido mordentado, con igual peso del extracto sospechoso y del puro (tipo), o bien se descubren el azúcar (melaza) y dextrina precipitando un poco de solución de extracto con ligero exceso de acetato de plomo, y ensayando el líquido filtrado con el reactivo de Fehling o al polarímetro.

El extracto de castaño se descubre desecando a 100° un gramo de extracto, tratando con éter y pesando la porción disuelta en éter; el residuo se trata con alcohol absoluto y se pesa la porción disuelta; entonces se tiene en cuenta que un buen extracto desecado contiene 86-88% de parte soluble en éter y 12-14% de substancias solubles en alcohol, mientras que el sofisticado con extracto de castaño da menor cantidad de substancias solubles en éter y mayor cantidad de las solubles en alcohol.

**Orchilla.** Se extrae de la *Rocella tinctoria* (2 a 12%) y de otras variedades de líquenes que crecen en las orillas de los mares y también sobre las rocas desnudas de las montañas. La materia colorante roja se forma por fermentación en presencia de un poco de amoníaco y con el concurso

del oxígeno del aire. Antes de la fermentación, se encuentra entre los compuestos incoloros el ácido rocélico (tomo I, pág. 456) y el ácido erítrico, y después de la descomposición existe orcina (pág. 71) que por oxidación en presencia de  $\text{NH}_3$  da orceína (pág. 71), la cual forma lacas rojo-violáceas. La orchilla se encuentra en el comercio en estado de extracto y también como preparado sólido.

El *persio* se obtiene de la *Lecanora tartarea*, tiñe muy homogéneamente a la lana y a la seda en presencia de alumbre, sal de estaño y ácido tartárico.

El *tornasol* se forma por la acción de  $\text{NH}_3$  o sosa sobre la orcina y se extrae de varios líquenes (*Rocella tinctoria*); el extracto se entrega al comercio en tabletas mezclado con yeso o creta y contiene diversas materias colorantes (*azolitmina*, *eritrolitmina*, *eritroleína*, *espaniolitmina*). Es muy sensible a los ácidos, que lo enrojecen, y a las bases, que lo azulean, y por esto se emplea como indicador.

**Cochinilla.** Se usa desde hace mucho tiempo como materia colorante y es la hembra del insecto *Coccus cacti* que vive en los cactus (nopales) de las islas Canarias, de Argelia, Java, Guatemala, etc. Cuando el insecto tiene 3 meses (peso 0,0065 gr) se mata con agua caliente (cochinilla negra) o en estufas (cochinilla argéntica); la materia colorante es el ácido carmínico  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_{10}$ .

La tintura se efectúa pulverizando el insecto seco y extrayéndolo varias veces con agua hirviente, y preparando luego el baño de tintura con agua caliente, 3% de ácido oxálico y 1,5% de sal de estaño; se sumerge en él la lana que se debe teñir, y se mantiene en ebullición durante media hora por lo menos; también se puede mordentar primero, aparte, la lana con ácido oxálico y sal de estaño y teñir después en el baño acuoso de cochinilla.

El **quermes** está formado por diversas especies (según la procedencia) de *Coccus (illicis, polonicus* etc.) y procede especialmente de Levante, mediodía de Francia, Italia, España y norte de África. Triturado en el mortero el quermes de Provenza da una pasta; el de España da un polvo seco. Su importancia en la tintorería moderna es muy escasa.

Italia importó en 1906, 47 quintales de cochinilla y quermes; en 1908, 24 quintales, y en 1910, 33 quintales, por 8250 liras.

La importación española de cochinilla se ha englobado con la del añil (pág. 428, nota).

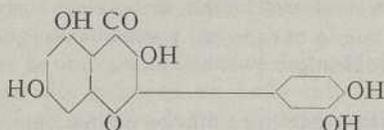
**Palo amarillo** o *palo de Cuba*. Se obtiene de los troncos del *Morus tinctoria* o de *Maclura tinctoria* de la India occidental, Brasil, México; pero las mejores clases son el palo amarillo de Cuba, de Tampico, de Puerto Rico, de Jamaica. El color se puede extraer de la madera con vapor, y el extracto concentrado contiene materia tánica (*maclurina*) obteniéndose por esto durante la tintura un amarillo más vivo si se agrega una pequeña cantidad de gelatina, que precipita la materia tánica, pues de otra suerte con la prolongada ebullición daría tintes oscuros o parduscos.

Aun cuando el *amarillo de Cuba* colore directamente las fibras puras, los tintes verdaderamente sólidos se obtienen sobre laca mordentada al

romo, etc.; además, el amarillo de Cuba se emplea junto con el campeche y también con los colorantes de alizarina o de antraceno.

**Quercitrón.** Se encuentra en el comercio en pequeñas astillas o mejor en polvo tosco obtenido por la molienda de la corteza, privada de la epidermis, del *Quercus tinctoria* y *Q. nigra* que crecen en Pensilvania, en las Carolinas, en Escocia, en Francia y en el sur de Alemania.

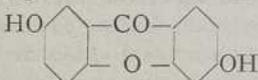
El extracto acuoso diluído no se conserva, y conviene por lo tanto emplearlo en seguida. Ya *Chevreul* había separado de este colorante la *quercitrina*  $C_{21}H_{32}O_{11} + 2 H_2O$  que hervida con ácidos adiciona una molécula de agua y se desdobra en *quercetina*  $C_{15}H_{10}O_7$  e *isodulcita*  $C_6H_{14}O_6$ . La quercetina es un *tetroxiflavanol 1 · 3 · 3' · 4'*:



que se disuelve en los álcalis con color amarillo anaranjado, y fundido con álcalis da floroglucina y ácido protocatéquico. Con ácido sulfúrico concentrado es sulfonada y forma un colorante directo para lana.

Tiñe especialmente las fibras animales (lana) mordentadas, o con mordentes de alumbre o de cromo agregados al mismo baño de tintura. De modo semejante se comporta la *flavina*, que es un preparado más concentrado que el quercitrón, y contiene quercitrina y quercetina.

El **amarillo índico natural** se extrae todavía, según parece, en Bengala del residuo de evaporación de las orinas de las vacas alimentadas con hojas de mango. Contiene un derivado oxhidrónico de la *xantona*, es decir, la *euxantona* en estado de éter glucorónico (*ácido euxantinico*)  $C_{19}H_{18}O_4$  que con HCl en caliente se desdobra en *euxantina*  $C_{13}H_8O_4$

es decir  (obtenida sintéticamente condensando

ácido carboxilhidroquinónico con ácido  $\beta$ -resorcílico).

El amarillo índico natural se comporta como colorante sobre mordente, pero ya casi no se usa para las fibras textiles, a pesar de ser muy resistente a la luz.

**Palo rojo** o del *Brasil* o de *Fernambuco (brasilete)*. Se obtiene de los troncos de la *Cæsalpina brasiliensis* y de otras especies. Del glucósido no colorado que contiene se separa por fermentación o con ácidos glucosa y *brasilina*  $C_{16}H_{14}O_5$  o sea  $C_6H_3(OH_2) - C_4H_4O \cdot C_6H_5O_2$ , que se colora en rojo carmín con los álcalis y se decolora con los ácidos y con los reductores; da lacas fuertemente coloradas; al aire se oxida para formar *brasileína*  $C_{16}H_{12}O_5$ , mientras con ácido nítrico concentrado da trinitroresorcina y fundida con álcalis da resorcina. Es un colorante rojo sobre mordente (alumbre o cromo) pero poco sólido a la luz.

Parece que la brasilina tiene constitución análoga a la hematoxilina

(pág. 481) con el grupo OH en menos en el primer núcleo bencénico; y la brasileína sería el correspondiente derivado quinónico, análogo a la hemateína.

**Palo sándalo** o *sándalo rojo*. Es el tronco del *Pterocarpus santalinus*, que crece en Madagascar, en el Asia tropical y en Ceylán. La *santalina* o *ácido santánico*  $C_{17}H_{16}O_6$  que forma el compuesto colorante de esta madera, abunda también en otras plantas (*Barwood* o *Baphia nitida*, que crece en Sierra Leona; *Camwood* o *palo de Gabón*, que crece en el África occidental).

La santalina fundida con álcalis da resorcina, ácido acético, etc. Su constitución no está elucidada todavía. Es colorante sobre mordentes, como el campeche, y se había usado junto con la alizarina para teñir en rojo al algodón.

**Catecú** o *cachú* o *cato* o *cachunde* y **gambir**. Se extraen de algunas plantas de la India, de Bengala, de Malasia, etc. (palmas, mimosas, rubiáceas, Acacia catecú, Areca catecú, *Uncaria gambir*, etc.). Contiene tanino y catequina incolora, que combinándose parcialmente forman también un colorante pardo, en el cual se encuentran siempre aquellas sustancias mezcladas. Por fusión con álcalis se obtiene floroglucina, pirocatequina y ácido pirocatéuico. Con diversos mordentes se obtienen tintes sólidos, pardos o aceitunados, pero que no resisten al cloro y a los ácidos. Sobre algodón da tintes pardo-rojizos o amarillentos que después de tratados con bicromato alcalino a 60 ó 70° se vuelven sólidos hasta a la luz (*tinte kaki* usado para las tropas coloniales de Inglaterra, de Alemania y de Italia, y por el ejército español).

Actualmente se prepara un tinte kaki mucho más sólido, impregnando en el fulard el tejido blanco en un baño frío concentrado preparado con pirolignito de hierro, acetato de cromo y una pequeñísima cantidad de cloruro de manganeso; después se deseca el tejido perfectamente y se pasa a un baño hirviente de sosa cáustica a 11° Bé y un poco de sulforricinato, luego se oxida en cámaras de aire caliente o con soluciones de bicromato, y así los óxidos al mínimo pasan al máximo. Si el baño de sosa estuviese menos concentrado, no hirviente, y el tejido se sumergiese húmedo, los óxidos metálicos se precipitarían superficialmente sobre la fibra y el tejido seco daría polvo y estropearía las agujas de coser.

Este color kaki es solidísimo a la luz, al lavado y al cloro, pero no tiene *resistencia al sudor* (ensayo con una mezcla a 1° Bé de ácido muriático, fórmico y acético durante cinco horas); la *solidez al sudor* se le comunica hirviendo por dos horas el tejido teñido en un baño de silicato a 6-7° Bé.

**Clorofila**. No es materia colorante para fibras textiles, pero es la materia colorante verde (pigmento) de muchísimas plantas, es decir, de las que asimilan  $CO_2$  e interviene en la transformación del anhídrido carbónico en almidón, en las hojas de las plantas, bajo la acción de la luz solar, especialmente de algunos rayos del espectro, y parece ser que también con ayuda de una enzima (*Willstätter* y *Stoll* 1911) llamada *clorofilasa*. Con el almidón, con la cera, etc., forma los gránulos característicos de la clorofila en las hojas verdes (tomo I, pág. 698).

Es soluble en aceite, en alcohol, en éter, en cloroformo; la solución da una fluorescencia de color rojo sanguíneo, pero se altera fácilmente. Su constitución es todavía incierta y parece que no contiene hierro combinado, como se había creído; *R. Willstätter* y *Benz* (1908), siguiendo las indicaciones de los botánicos *Borodin* (1882) y *Monteverde* (1893), obtuvieron una clorofila pura (1) (2 gr de 1 Kg de hojas secadas) en cristallitos oscuros, negroazulados con reflejos metálicos, insolubles en éter de petróleo, solubles en alcohol y en éter, con fluorescencia azulada que da el mismo espectro que la clorofila de las hojas verdes; la solución verde se vuelve parda con los álcalis, pero después recobra el color verde. Tiene muy probablemente la fórmula  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$  y quizás a la presencia del magnesio (3%) se podría atribuir una acción catalítica para explicar la transformación del  $CO_2$  en almidón, mediante la clorofila; no contiene fósforo, como se había creído por muchos y entre ellos *Stoklasa*; con ácidos se elimina todo el magnesio y queda la *feofitina*, del todo semejante a la clorofila, de carácter etéreo, que por saponificación con álcalis forma diversos productos (p. ej., alcohol metílico, *fitol*; *fitoclorina* y *fitorodina* de carácter ácido, que contienen 4 grupos pirrólicos y 3 grupos carboxílicos:  $C_{34}H_{34}O_7N_4$ ). El *fitol* forma  $\frac{1}{3}$  en peso de la clorofila de cualquier planta; es un alcohol primario monovalente no saturado  $C_{26}H_{40}O$ , capaz de adicionar  $Br_2$ . Las plantas producen también una clorofila amorfa, que a diferencia de la otra, por saponificación da origen al *fitol*. Créese también que en la composición química existe cierta analogía con la materia colorante de la sangre, porque ambas cuando se destilan con polvo de zinc dan pirrol y por oxidación la clorofila da la imida del ácido hematinico y la *metileilmaleinimida*. *Willstätter* e *Isler* (1911) demostraron que en la clorofila existen dos materias colorantes: una (a) verde azulada y otra (b) verde amarillenta, confirmando así las hipótesis de *Stokes* (1867 y 1873) y de *Tswett* (1906); ambos colores se separan con alcohol más o menos diluido. Empléase prácticamente la clorofila para teñir aceites, jabones, grasas, legumbres en conserva, etc.; costaba antes de la guerra a 10 pesetas el Kg, y la purísima hasta a 100 pesetas el Kg.

## Ensayo de las materias colorantes (2)

Entre los millares de materias colorantes que se hallan en el comercio, procedentes de las diversas fábricas y con los nombres más variados y

(1) Siendo la clorofila fácilmente alterada, se extrae en frío con alcohol metílico del polvo de hojas cuidadosamente desecadas (*Willstätter*), previamente lavadas con éter de petróleo; para purgarla de otras impurezas colorantes, el extracto alcohólico convenientemente diluido se extrae con éter (bencina o sulfuro de carbono), quedando así muchas impurezas disueltas en el alcohol, o mejor, se bate el extracto alcohólico con mucha agua, la cual entonces disuelve la clorofila en estado coloidal y al éter pasan sólo otras impurezas; se decanta, se agrega sal a la solución acuosa coloidal y entonces se extrae la clorofila con éter de petróleo que contenga un poco de alcohol; de esta solución se separa la clorofila pura si se elimina todo el alcohol con repetidos lavados.

(2) Véase también *Villavecchia*, Química analítica aplicada, tomo II.

extravagantes, la mayor parte no representan especies químicas, sino mezclas íntimas de diversos colorantes que permiten obtener directamente en el baño de tintura las gradaciones deseadas.

**Ensayo de las mezclas.** Las materias colorantes que se obtienen al fin de la fabricación, precipitándolas o separándolas de las soluciones mediante sal (como se hace con el jabón) no son entregadas al comercio en estado puro, sino mezcladas con 50 a 75 % de cloruro sódico o sulfato sódico finamente molidos. Para reconocer si se está en presencia de una *mezcla* o de una substancia, se practica un ensayo sencillísimo: se ponen algunos miligramos del colorante sobre un vidrio de reloj y soplando se levanta una nubecilla de polvillo, que se recoge sobre una hoja de papel de filtro mojada y tendida sobre una placa de cristal mantenida próxima al vidrio de reloj. Cuando la hoja de papel está seca, si no estaba demasiado húmeda, se ven los puntitos de color dilatados y aislados sobre el papel, y entonces es fácil distinguir si hay puntos de colores heterogéneos. También esparciendo un poco del polvo del colorante sobre ácido sulfúrico concentrado contenido en una cápsula plana de porcelana, se pueden distinguir los puntos de diverso color.

**Examen espectroscópico.** Para distinguir diversos grupos de colorantes se ha propuesto hace tiempo el *ensayo espectroscópico*, observando las bandas negras, más o menos intensas o esfumadas, producidas en los diversos puntos de la escala del espectro cuando se hace pasar la luz blanca a través de una solución acuosa o alcohólica de materia colorante de concentración determinada y constante, contenida en una cubeta de vidrio de paredes planas paralelas. Pero hoy día el ensayo espectroscópico es muy poco usado por la inseguridad de los resultados; en cambio sirve para reconocer la materia colorante de la *sangre*. Sin embargo, *Formánek* y *Grandmougin* han estudiado detalladamente las reacciones espectrales de los colorantes orgánicos, y *Porai-Koschitz* y *Auschkap* (1911) han ideado una determinación espectrofotométrica de los colorantes sobre la fibra teñida.

**Ensayos químicos.** El análisis cualitativo de las materias colorantes, para distinguir sumariamente los principales grupos, se puede llevar a cabo siguiendo el método de análisis de *A. G. Rota* (1) o el de *Weingärtner-Green*. Resumiremos este último porque es muy usado.

I. COLORANTES SOLUBLES EN AGUA. A) Si la solución acuosa del colorante da un precipitado con una solución que contenga 10 % de tanino

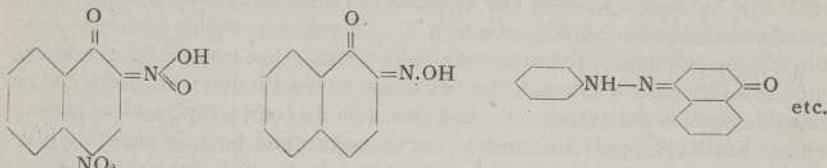
(1) El método de *Rota*, completado por *Buzzi* (1911), para analizar las materias colorantes se reduce a cuatro series de ensayos:

A. Se funda en el carácter generalmente quinóidico de los colorantes y en su comportamiento respecto a los reductores ácidos y preferiblemente respecto al cloruro estannoso; los reductores alcalinos no se prestan porque con todas las materias colorantes dan leucoderivados poco característicos.

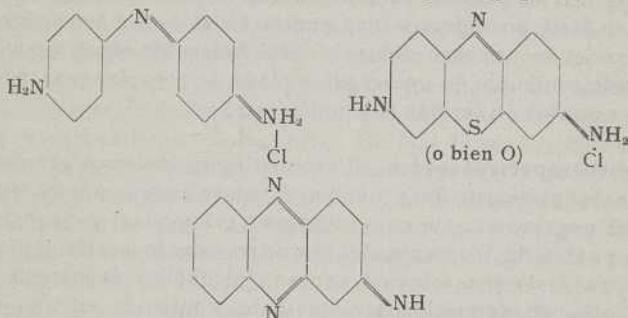
Los comportamientos respecto a  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  permiten dividir todas las materias colorantes en los cuatro grupos siguientes:

y 10 % de acetato sódico, se podrá afirmar la existencia de *colorantes básicos*:

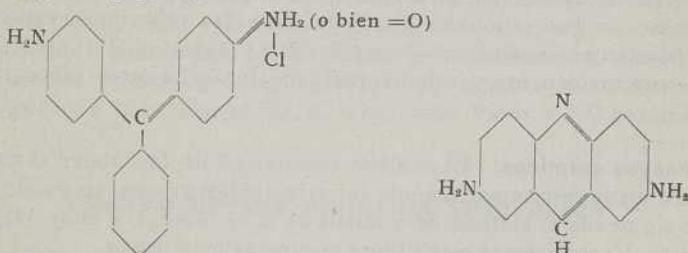
I. Las materias colorantes que son *descompuestas* pueden contener los siguientes cromógenos (pág. 429):



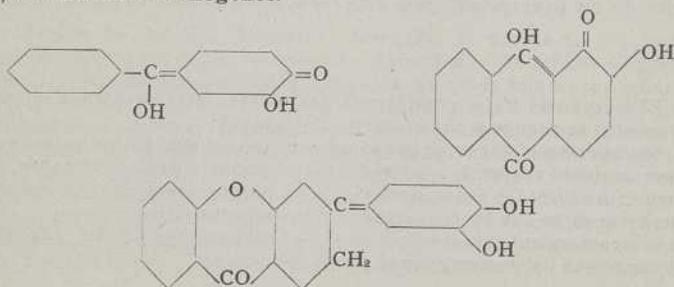
II. Las materias colorantes que son *reducidas* a leucocompuestos incoloros, pero nuevamente *reoxidables*, contienen los cromógenos (pág. 429):



III. Materias colorantes que no son reducidas ni descompuestas, pero tienen carácter básico; con sosa cáustica se decoloran en parte o precipitan; contienen los cromógenos (pág. 429):



IV. Materias colorantes que no son reducidas ni descompuestas, pero tienen carácter fenólico (débilmente ácido) y con sosa cáustica aumentan en color y en solidez; contienen los cromógenos:



1.º Si la solución colorante se reduce con polvo de zinc y ácido clorhídrico diluido, de la solución decolorada se toman algunas gotas sobre un pedacito de papel de filtro;

1.º a) si sacudiendo al aire el papel, reaparece el color primitivo de la substancia, se tratará de acinas, oxacinas, tiacinas y acridinas, o sea,

En los grupos III y IV se halla siempre el cromóforo  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \end{array}$  y pertenecen a ellos las acridinas, los tiazoles, las auraminas, las rosanilinas, las pironinas, las rosaminas, las italeínas, las rodaminas, las oxicetonas, las oxiantraquinonas, las cumarinas, la flavona, el flavonol, etc.

B. Para diferenciar los diversos cromógenos de los distintos grupos, se utilizan otras reacciones especiales, por ejemplo:

Las *acridinas* con ácido sulfúrico concentrado dan una fluorescencia como el petróleo.

Las materias colorantes *azoicas* con ácido nítrico concentrado regeneran la respectiva sal de diazo.

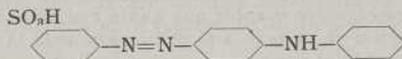
Las materias colorantes *oxicetónicas*, *oxiquinónicas*, etc., son precipitadas al estado de lacas con cloruro estannoso y subsiguiente acción de acetato sódico.

La transformación de los colorantes azoicos y de sus derivados en tiazol (policromina).

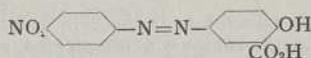
La transformación, con reactivos especiales, de un colorante en otro, por ejemplo, de la galeína en ceruleína.

C. Una vez establecido a cuál de los cuatro grupos corresponde la materia colorante que se debe analizar, y una vez verificados los diversos ensayos para precisar la naturaleza del cromóforo, se procede a la identificación de la materia colorante mediante pruebas sistemáticas de tintura, que varían al variar los auxocromos y los grupos salificables (pág. 433), los cuales comunican a la materia colorante el carácter básico, ácido, fenólico, substantivo o también un carácter mixto: básico-fenólico, ácido-fenólico, substantivo-básico, substantivo-fenólico.

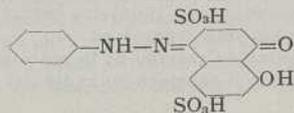
En el grupo de los colorantes con cromóforo azoico tenemos, p. ej.: el *pardo Bismark* que es básico (pág. 209); el *amarillo metanilo*



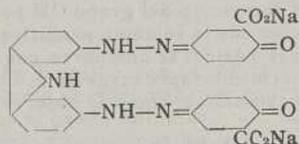
que es ácido; el *amarillo de alizarina R*



que es de naturaleza fenólica; el *rojo congo* (pág. 461) que es substantivo; el *cromotropo 2 R*



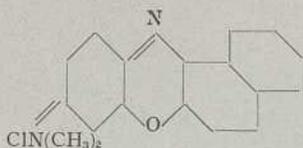
que es de naturaleza ácido-fenólica; el *amarillo carbazol*



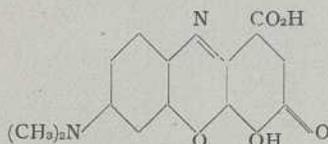
que tiene carácter substantivo-fenólico.

según el color: pironina, safranina, rosindulina, fosfina, benzoflavina, indulina, etc.;

En el grupo de los colorantes con cromóforo oxacínico tenemos, p. ej.: el azul *Metódola*



que es de naturaleza básica; la *galocianina* (pág. 271)



que tiene carácter básico-fenólico.

Y también en el grupo tiacínico tenemos el azul de metileno que es básico, y el *tiocarmin* que es ácido.

La prueba de tintura se hace en baño caliente, neutro y ácido, inmergiendo en cada baño 4 muestras: una de algodón simple y una de algodón mordentado con tanino, y además, una muestra de lana simple y otra de lana mordentada con bicromato (pág. 439); por el tinte más intenso tomado por las muestras, se obtiene una primera orientación respecto al carácter de la materia colorante (pág. 439), carácter que se puede confirmar por algunos ensayos realizados sobre el tejido teñido:

a) el color es *substantivo* si calentando la muestra teñida de lana natural en agua ligeramente alcalina, el color pasa al algodón blanco que se pone en el mismo baño;

b) el color es *ácido* si no se verifica lo señalado en a) y si acidulando el mismo baño la lana recobra en caliente el color que había cedido al baño alcalino;

c) el color es *básico* si en el baño a) el color pasa de la lana a una muestra de algodón blanco mordentado al tanino;

d) el color es *fenólico* si el tinte sobre lana mordentada varía al variar la naturaleza del mordente.

Algún ensayo sobre la solución de la materia colorante puede ser útil también; así, si precipita con ácido tánico o ácido pícrico, el color es *básico*; si el éter extrae la materia colorante en medio ácido, el color es *fenólico*; si el éter extrae la base colorada en medio alcalino, el color es *básico*.

Si queda establecido que el colorante que contiene determinado cromóforo es de naturaleza básica, se excluyen todos los colorantes ácidos, substantivos, fenólicos, etc., que tienen el mismo cromóforo.

D. Para la ulterior individualización de la materia colorante, son útiles las siguientes reacciones características para los radicales substituidos de la materia colorante misma.

Los grupos  $\text{NH}_2$  se descubren diazoando y luego copulando (pág. 463), porque se forma un nuevo colorante azoico, o bien hirviendo el producto diazoado con agua y asegurándose de la formación del grupo OH por el aumento de la solubilidad en NaOH en comparación con la solución primitiva del color.

Los grupos más o menos básicos se descubren por la mayor o menor sensibilidad de la solución de materia colorante respecto a los ácidos minerales:

Los grupos  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  son sensibles, como se observa en el violeta de metilo y en el anaranjado de metilo;

Los grupos  $\text{NH}_2$  son menos sensibles, como ocurre con la fucsina y el amarillo al ácido;

1.º b) si sacudiendo al aire el papel no reaparece o sólo aparece débilmente el color primitivo, o si éste se forma en seguida bañando con una gota de solución al 1 % de ácido crómico, se tratará de rodaminas o de los colorantes del trifenilmetano.

1.º c) si el color primitivo no reaparece de ningún modo, deberá tratarse de auramina, tioflavina, crisoidina, colores Jano, pardo Bismark.

B) Si la solución colorante no precipita con tanino, etc., denota la presencia de *colorantes ácidos*:

2.º Se reduce la solución de colorante como en A 1.º o con  $Zn + NH_3$  y se toma una gota sobre una tira de papel;

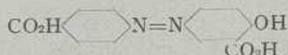
2.º a) si reaparece el color primitivo por agitación al aire, se tratará de colores sulfónicos o sobre mordente del grupo de las acinas, oxacinas, tiacinas, indulinas solubles, nigrosinas, o bien azocarmín, tiocarmín, carmín de índigo, galociacina y anaranjado mikado;

2.º b) si la coloración sólo reaparece una vez tratado con ácido crómico o vapores amoniacales, la solución acuosa primitiva del colorante se acidula con ácido sulfúrico y se bate con éter; si el éter se ha colorado dejando la solución incolora o casi incolora, se trata de ftaleínas y auraminas; si en cambio el éter no se tiñe, estamos en presencia de colorantes de trifenilmetano;

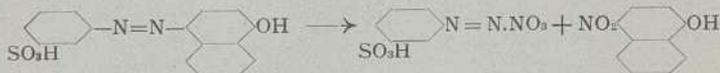
2.º c) si la hoja no se recolora ni aun calentándola en una llama y con vapores amoniacales, habrá de tratarse de colorantes azoicos, nitro, nitroso e hidracinas, que quemados directamente en polvo sobre lámina de platino dan vapores colorados (p. ej., amarillo naftol S, ácido picrico, amarillo victoria);

Los grupos  $-NH-$   son poco sensibles, como en el azul de anilina y en el amarillo metanilo; y si por diversa concentración de los ácidos se obtienen coloraciones diversas, será indicio de la presencia de varios grupos salificables.

La rebusca de grupos nítricos y halogénicos es útil también para completar la individualización de varias materias colorantes; así, para distinguir el amarillo de alizarina R del *amarillo diamante G*



se produce la reacción del grupo  $NO_2$  (reduciendo y diazoando), el cual, si existe, es característico del amarillo de alizarina. La comprobación de la existencia del cloro o del bromo sirve para distinguir otros colorantes de constitución semejante.—Los colores *azoicos* están también caracterizados por la formación del correspondiente nitrato de diazonio cuando se tratan con ácido nítrico concentrado:



y produciendo después la reacción con el  $\beta$ -naftol para el diazocompuesto, y observando la solubilidad del nitroderivado, se conoce también en qué parte de la molécula se encontraba el grupo sulfónico.

Prestan siempre grande y rápido auxilio para caracterizar las materias colorantes los cuadros que se encuentran en las páginas 493 y siguientes.

2.º *d*) si por la reducción, en vez de decolorarse, da una solución pardo-rojiza, y al aire se recolora más o menos como antes, deberá tratarse de alizarina S, azul de alizarina S y semejantes.

2.º *e*) si la solución del colorante se decolora poco o nada con  $Zn + NH_3$  o con  $Zn + ClH$ , se tratará de amarillo tiazol, mimosa, amarillo quinolina S, primulina, tioflavina S, amarillo cloramina, etc.

II. Si el colorante en poca agua y con HCl se precipita y da desprendimiento de  $H_2S$  (reconocible con papel al acetato de plomo), pero después se redisuelve en una solución al 10 % de sulfuro sódico, quedará probada la presencia de *colores al azufre*.

III. Si el COLORANTE NO ES SOLUBLE EN AGUA, se humedece con ésta y con un par de gotas de solución al 5 % de NaOH:

A) Si el colorante se disuelve, se reduce con polvo de zinc y amoníaco y se moja con él una tira de papel: 1.º, al aire recobra rápidamente el color primitivo: se trata de ceruleína, galocianina, galeína, galoflavina, azul de alizarina, negro y verde de alizarina; 2.º, el color no se regenera al aire: entonces tendremos derivados de la alizarina o la misma alizarina, nitrosonaftol, nitrosorresorcina, pardo Sudán, etc.;

B) El colorante no se disuelve en NaOH, pero sí en alcohol al 70 %: a) la solución es fluorescente y con adición de NaOH al 33 % la fluorescencia desaparece (= rojo Magdala) o no desaparece (eosina al alcohol y cianosina); b) la solución no es fluorescente y con NaOH al 33 % se tiñe en rojo oscuro (= indulina al alcohol, nigrosina al alcohol, azul de anilina al alcohol); c) la solución queda fluorescente (= indofenol);

C) El colorante no se disuelve en NaOH ni en alcohol al 70 %: indigo, negro de alizarina, colores al azufre (solubles en sulfuro de sodio).

G. Green (1905) ha hallado que también se podían caracterizar los diversos grupos de materias colorantes por su comportamiento con respecto a la combinación de hidrosulfito sódico con formaldehído.

**Reconocimiento de las principales materias colorantes aun sobre las fibras teñidas.** Cuando se debe estudiar la naturaleza de una materia colorante, conviene siempre hacer primero un ensayo de tintura, y después sobre el mismo tejido teñido y seco proseguir los ensayos en frío que vamos a reseñar, tomando un pedacito (aproximadamente, 1 cm<sup>3</sup>) en una capsulita de porcelana, y agregando 1-2 cm<sup>3</sup> del reactivo indicado, y observando la alteración que en seguida se manifiesta.

La prueba con ácido nítrico se practica aplicando sólo una o dos gotas en un punto del tejido y observando después el color de la mancha formada y el de sus bordes. La solución de cloruro estannoso y HCl se prepara disolviendo 100 gr de cloruro estannoso en 100 gr de HCl concentrado y 50 gr de agua.

Para resumir mejor, hemos abreviado en los cuadros que siguen los nombres de los colores y de las variaciones inherentes, y cuando resulta una coloración compuesta la indicamos por la unión de los colores fundamentales que la componen; así, uniendo rojo con amarillo (G, gualdo) se obtiene el escarlata (R-G); con verde (Ve) y pardo (Br, bruno) se obtiene un color oliva (Ve-Br), etc.

Reconocimiento de las principales materias colorantes que sea sobre fibras teñidas

NOMBRE DEL COLORANTE	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	H Cl conc.	HNO <sub>3</sub> (p. esp. 1,40) sobre F (1)	N <sub>2</sub> OH 10%	Sn Cl <sub>2</sub> + H Cl
<b>I. Colorantes negros y violetas para lana y seda</b>						
Índigo . . . . .	F=Ve, con agua=B s=G, luego Ve, luego B	in.	in.	G borde Ve	in.	F, en caliente—D s=Ve—G
Campeche (M. cr.) . . . . .	F=Ve Br; s=G	Vi	R Vi	A y borde R	Vi	Vi luego Br
(M. hierro)				G A		
Negro de alizarina (M. cr.) . . . . .	F=casi in. s=Gr	—	F=casi in. s=r—Gr	Ve Br	+ Ve B	Ve Br
Galocianina (M. cr.) . . . . .	s=+ B, con agua=r	s=— Vi	F=Vi; s=Vi	R Br	F=Vi Gr	—
Azul de alizarina S (M. cr.) . . . . .	F=Ve B	ir.	F=r B	G y borde Vi	F=B—Ve	Vi—Gr
	s=+ Ve B		s=r		s=in.	
Alizarincianina R (M. cr.) . . . . .	F=+ R B.	+	F=+ R	Ve Cr	+ Ve	+ Br
	s=+ B, con agua Vi		s=— B			
Allzarincianina brill. 8 G (M. cr.) . . . . .	F=+ y con ag. r-B	—				
	s=r Vi					
Azonegro ácido 3 B L (M. cr.) . . . . .	R Vi	ir.	F=— N—r s=r	N B	B	— Ve
	R	— r	R Br	+ R Br	+ R Vi	decolorado
Negro naftol B o 3 B . . . . .	F=+ Ve B	casi in.	F=casi in. s=in.	R—A	casi in.	R—Vi
	s=B Ve, con ag. Vi					
Negro naftilamina D . . . . .	s=N B, con ag.=R Vi		F=casi in. s=— Ve	Br	s=B	casi in.
Negro antraclita D . . . . .	F=N Ve		F=Vi	G Ve con borde Br	s=r	+ Vi R
	s=Ve Gr		F=Br Vi	G con borde R	F=+ Vi	Br Ve luego D
Negro para lana . . . . .	s=+ B con ag. Vi	—	s=Br			
Violeta Victoria 4 B S . . . . .	F=B Vi	+ R	F=R Vi	R—A	F=Br R	—
	s=Vi		s=r		s=en calent. D	
Violeta al ácido 2 B . . . . .	F=G Gr	G Ve	F=G Ve	G con borde B Vi	F=casi D	+ B
	s=G					
Violeta al ácido 4 B N. . . . .	F=Gr	+ R Vi	G	G con borde—Ve	F=D	Ve B
	s=G					
Violeta formilo 4 S B . . . . .	F=Gr	+ B	F=Gr	G	casi D	Ve
	s=G		s=— G			
Violeta sólido al ácido 10 B . . . . .	F=Ve	Ve B	F=Ve luego G	Ve con borde G Ve	—	—
	s=G Gr		s=G Gr			
Violeta alcalino . . . . .	F=A	Ve B	F=A	G	F=D	Ve B
	s=G		s=G			
Violamina R . . . . .	F=R	—	F=+ B	R—G Gr	F=R	+ B
	s=R Gr.		s=r			

(1) **Abreviaturas:** A=anaranjado, B=azul, Br=pardo, D=decoloración o incoloro, F=fibra, G=amarillo, Gr=gris, in=inalterado, M=mordente, M.cr.=mordente de crómico, N=negro, R=rojo, r=rosa, s=solución, Ve=verde, Vi=violeta, +=más o subido, -=menos o un poco.

NOMBRE DEL COLORANTE	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	H Cl conc.	H N O <sub>3</sub> (p. esp. 1,40) sobre F (1)	Na OH 10%	Sn Cl <sub>2</sub> + H Cl
<b>Colorantes amarillos para lana</b>						
Palo amarillo (M. cr.)	F = + G hasta Br R s = G	casi in.	+ G	+ Br	F = + G s = - G	+ G
Amarillo de alizarina A (M. cr.)	F = + G s = - G	-	F = casi in.	G Ve	F = + G	-
Amarillo antraceno (M. cr.)	F = + Br s = B Gr	+ G Br	+ R Vi	A borde R Vi	F = + G	-
Anaranjado de alizarina (M. cr.)	F = + A s = - Br	F = casi in. s = + A	F = - A s = G	G Gr	F = G A R	casi in.
Ácido pícrico	F = G Gr con ag. = G s = con ag. = G	F = casi in. s = - G	t = D F = D	G - Br	F = A s = G F = casi in. s = G	- G D
Amarillo naftol S	F = - Br s = D	- G	F = D	- Br	F = casi in. s = G	D
Azoflavina	F = Vi R	+ G	F = Vi R s = R Vi	R bordes R Vi	F = + Ve	- G
Tropeolina O O	F = + Vi B s = Vi	+ Br	F = + Vi R s = + Vi R	R bordes Br	F = + G	+ G
Anaranjado II	F = R G luego R s = R G	-	# = R G luego R s = r	G bordes R G	F = + R G	-
Anaranjado de croceína	t = G A s = R	+ A	F = R s = R	-	F = Br	D
Tartracina	F = + G s = G	in.	F = + G s = G	A	F = G R s = G	- G luego D
Amarillo batán O	F = R con ag. = G s = R B	+ G	t = R s = R	R bordes Br	-	D
Amarillo quinolina	F = - G R s = - G	-	F = + G s = - G	-	F = - G	+ G
Tioflavina S	F = Br. luego D	- G	F = D	-	F = - G luego D	+ G
<b>Colorantes verdes para lana</b>						
Verde de alizarina (M. cr.)	F = + B s = B	+ B	F = B R s = r	Br borde R	F = + Ve	Gr
Verde diamante (M. cr.)	F = + Ve B s = B Ve	+ Ve	F = Ve B s = - G	R borde Ve	F = in.	casi in.
Verde Jano CG	Ve Gr	in.	Ve	Ve B	B	Ve G
Verde sólido para lana	F = G Gr	in.	F = + G s = + A	G Ve R	F = + Ve F = D	- G
Verde malaquita	F = G con ag. = Ve s = G	+ G	con ag. = Ve s = G	-	-	-
Verde brillante	F = R con ag. = Ve s = R	- Ve	F = + G con ag. = Ve s = G	R G	F = D	+ G
Verde alizarincianina E	Gr Ve	in.	Gr	G Gr	casi in.	F = - Ve s = - G
Verde oscuro de alizarina W (M. cr.)	F = casi in. s = r	in.	F = casi in. s = r	Br	B	Br G

<b>Colorantes rojos para lana</b>						
Palo rojo (Brasil) (M. Al.)	F = - Br R s = Br	lentam. = R	F = + R s = R	G bordes R	F = + R s = R	F = R G en calent. s = R
Palo sándalo (M. cr.)	F = Br s = Br	in.	F = Br	Br Ve	F = + Br s = Br	F = + R s = r
Rubia (M. cr.)	F = casi in. s = R	A	F = - R s = R	G borde R	F = R Vi	R Br
Cochinilla (M. Al.) (M. estaño)	F = R G F = + R Vi s = R	- R G + R	F = R G F = - R s = R	G G	Vi R F = R s = + R	R A F = + R s = R A
Orchilla y persio	F = R Br con agua casi D s = R Vi con ag. = R	+ R	F = - R s = R	G bordes R	F = Vi s = Vi	D
Alizarina S (M. cr.)	F = Br s = - R Br	G R	F = - Br	+ G	F = R Vi s = Vi	R Br
Burdeos de alizarina B (M. cr.)	F = + Vi R s = + Vi	-	F = Br s = B Gr	R Gr	F = Vi B s = B	-
Rojo para paño B	F = + B s = NB	in.	F = + Vi	G bordes R Vi	F = R	R B
Punzó 3 R (escarlata de xilidina)	F = R B s = R	in.	F = casi in. s = r	G	F = A R s = - R	lentam. D
Escarlata palatino A	F = R G s = R B	-	F = + R s = r	G bordes A	F = Br R	-
Escarlata de Blebrich	F = + Ve s = Ve B	in.	F = Br R	B Gr	F = + B s = Vi	D en caliente
Escarlata de croceína 3 B	F = + B s = + B	-	F = + B s = - B	G bordes B	F = R Vi	D
Punzó 6 R	t = Vi s = Vi B	in.	F = R G s = r	G	F = Br	-
Rojo sólido E	F = R Vi s = R Vi	+ R	F = Br R s = r	G bordes R G	F = + Br R	+ R
Azofucsina G	F = Vi B s = N Vi	in.	F = + R s = r	A G	F = - Vi R s = Vi Gr	D
Rojo batán R	F = + Br R s = Br	+ R	F = Br	R A	F = + R	-
Fucsina al ácido	F = G Br s = D con ag. = r	casi in.	F = - R s = r	G	F = D	casi in.
Azocarmín (rosindulina)	F = + Ve s = - Ve	in.	F = + R s = R	-	F = Br	-
Fucsina	F = - G Br s = G	F = + R B - G R	F = G s = - G	G	F = casi D	lentam. D
Eosina (amarillenta)	F = + A hasta G Br s = G	- G R	F = - G R	G	F = + R s = r	G A
Floxina	F = + A hasta G Br	lentam. D	F = G Gr	G	F = casi in. s = r	D
Rosa bengala B	F = + A hasta G Gr	lentam. D	F = D	G	F = + R	D
Rodamina B	F = G con ag. = R + Ve	+ r	F = A con ag. = r	G	F = r B s = D	+ r

(1) **Abreviaturas:** A = anaranjado, B = azul, Br = pardo, D = decoloración o incoloro, F = fibra, G = amarillo, Gr = gris, in = inalterado, M = mordente, M.cr. = mordente de cromo, N = negro, R = rojo, r = rosa, s = solución, Ve = verde, Vi = violeta, + = más o subido, - = menos o un poco.

NOMBRE DEL COLORANTE	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	H Cl conc.	H N O <sub>3</sub> (p. esp. 1,40) sobre F <sup>(1)</sup>	Na OH 10%	Sn Cl <sub>2</sub> + H Cl
Rosindulina 2 G	+ Ve	casí in.	G Br	G	casí in.	Br
Eosamina B.	N B	casí in.	Vi	R Br	Br	+ r
Cromotropo 2 R	+ R	in.	- R	G	- R G	- R
Lana-fucsina	F = in	in.	F = in.	G	Br R	D
Azocarmin al ácido B.	s = R	- Vi	s = r	+ G	+ R	D
Rojo sólido al cromo B (M. cr. tras tint.)	F = + B	F = Br	F = R	F = Br N	F = + Br	+ Br
	s = Br		s = R	s = Br G	s = Br R	
	F = N		F = N			
	s = B con ag. = Vi R					
<b>Colorantes azules para lana</b>						
Extracto de Indigo.	F = Ve Gr con ag. B	in.	F = B Gr	G con borde Ve	G	lentam. D
	s = Gr		s = - B			
Sulfocianina G.	F = Ve B	in.	F = Ve	Br - Br	in.	D
	s = - B					
Azul alcalino 4 B	F = + R	in.	F = + R	Ve c. borde + Ve	F = Br R	-
	s = R Br		s = - Ve			
Azul carmin	F = - Ve hasta G	+ Ve	F, Vi G hasta G	G con borde Ve	F = - Ve	Ve luego - G
			s = G		s = - B	
Tiocarmin R	F = + Ve	-	+ Ve B	Ve c. borde - Ve	F = + B	- Ve
	s = Ve - Gr con ag. = B					
Cianol A B.	D	-	F = Ve	F = D	F = Ve	F en caliente - G
			s = D		s = en cal. - Ve	
Violeta de metilo 6 B	F = A con ag. = B	B - Ve	F = A	G	F = - Vi	B
	s = G con ag. = B		s = G		s = D	
Violeta en cristales	F = A con ag. = Ve - Vi	+ Ve	F = A	G con borde + G	F = - Vi	+ Ve
	s = A con ag. = Ve		s = G			
Allzarinastrol B	F = + B luego Ve - Gr	-	F = r - B	F = r B luego G	-	-
	s = - r		s = r - B			
Azul Victoria B	F = R con ag. = B	F = in	F = R con ag. B	G - Ve borde R	F = + Br	+ B
	s = R	F = - G	s = R		s = D	
Azul Nilo	F = R	F = - Ve	F = G - Ve	G - Br borde Ve	F = + R - Vi	-
	s = Br	s = - G	s = G - Ve			
Indacina.	F = + Ve - Gr	F = casí in.	F = + B	Br borde Ve	F = - R	-
		s = - R B	s = B			
Azul lanacil B B	Ve	casí in.	R Ve	G Br	R	casí in.
Cianol extra	Ve luego G	in.	Ve luego G	G	Ve Gr	+ Ve
Allzarín Safiról B	Br G	in.	G Br	Ve	casí in.	casí in.
Allzarínrisol R	B Ve Gr	-	+ B	D	F = - B	ea caliente D
					s = en caliente B	
Azul para lana R	Ve	casí in.	G	G Br	casí in.	+ B
Eriocianina	casí in	casí in.	Ve G	G R	casí in.	casí in.
Azul de alizarina obscuro al ácido SN (M. cr. tras tintura)	F = Vi Br con ag. = Br R	in.	F = Br	F = - Br	F = Gr B	casí in.
			s = - R	s = Vi Br	s = - Br	
Azul Jano G	Ve G Gr	in.	+ Ve	Ve B	in.	D
Azul carmin V (sobre seda)	Ve luego G Br	Ve	Ve luego G	Ve luego G	casí in.	Ve B

<b>Colorantes pardos para lana</b>						
Pardo antraceno (M. cr.)	F = Br R	in.	F = Br G	+ A	F, Ve Br hasta N	casí in.
	s = Br		s = - Br		s = D	
Pardo antraceno al ácido B (M. cr.)	F = R Vi	in.	F = + Br	+ Br G	F = - Br R	Ve G
	s = R Vi		s = - R Vi		s = Br R	
Pardo de alizarina G	B	casí in.	F = N	F = N	R Br	Br lentam. D
Pardo Bismark G G	F = R Vi con ag. = B	F = + Br	s = - Br R	s = Br R	F = + Br	- Br
	s = Br R	s = D	s = R			
<b>II. Colorantes negros para algodón</b>						
Negro diamina R O o B O.	F = + B	in.	F = - R	Vi	F = Vi R	D
	s = B		s = D		s = r	
Negro diamina B O (desarrollado con fenilendiamina)	F = + B	in.	in.	-	in.	D
Diazonegro brillante B (desarrollo con β-naftol)	F = + B	-	F = + Ve	R Vi	in.	G
	s = B					
Negro Colombia R.	F = + B R	casí in.	casí in.	+ Br	s = - R	casí D
	s = con ag. R Vi					
Negro Plutón G	N - Br	in.	Vi	R Br	+ B	D
Negro Vidal	N Ve	in.	casí in.	s = Gr	s = Ve B	Br Gr
Negro al azufre 4 B extra	F = + N B	F = + N	F = + N	F = + N	F = + N	F = Br G
Negro immedial V extra	Gr B	casí in.	casí in.	s = - Ve G	in.	D
				F = - Br		
Negro Zambeze	+ Ve	- Br	Br	s = R Vi Br	- B	D
Negro de anilina	N Br	-	-	Vi Br	-	D
						N Br una vez lavado = R Gr
Negro Zambeze V (desarrollado con m-fenilendiamina)	F = N	F = in.	F = N	F = N	F = N	F = D
	s = Ve Br con ag. = G	s = - R	s = - R	s = Br		
Indantreno	F = Ve Br Gr	F = in.	F = in.	F = G	F = - Ve B	in.
	s = - Br			s = - G		
Diazoazul	B	in.	B Gr	R Br	casí in.	r
Azul oxamina R R R	+ Ve B	casí in.	+ B		Vi	- Vi
Diaminógeno (desarrollo con β-naftol)	N Vi	in.	B	R	+ B	D
Azul diaminógeno B B.	Vi B	in.	F = + B	R	F = Vi	D
			s = - B		s = - Vi	
Benzonegroazul G.	F = Ve	in.	F = - Ve	- R Br	F = + B	D
	s = - B		s = D		s = D	
Violeta diamina N.	F = B Ve	+ B	F = + B	R Br	F = + R	D
	s = - B Ve		s = D		s = D	
Benzoazurina G G G	F = B Ve	casí in.	F = + B	Br	F = Vi R	D
	s = B		s = D		s = r	
Azurina brillante 5 G.	F = Ve B	casí in.	F = casí in.	A	F = Vi R	D
	s = - Ve				s = D	
Benzoazul B X, 2 B, 3 B (azul diamina)	F = B Ve	BR	F = Vi	Vi P	F = Vi R	D
	s = B		s = D	- Br	s = D	

(1) **Abreviaturas:** A = anaranjado, B = azul, Br = pardo, D = decoloración o incoloro, F = fibra, G = amarillo, Gr = gris, in = inalterado, M = mordente, M. cr. = mordente de cromo, N = negro, R = rojo, r = rosa, s = solución, Ve = verde, Vi = violeta, + = más o intenso, - = menos o un poco.

NOMBRE DEL COLORANTE	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> conc.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10%	H Cl conc.	H N O <sub>3</sub> (p. esp. 1,40) sobre F <sup>(1)</sup>	Na OH 10%	Sn Cl <sub>2</sub> + H Cl
Azul al azufre L extra	F = B N s = B con ag. Br	F = N	F = Br	F = N s = - R Br	F = N	- G
Azul puro immedial	F = + B s = B	F = in	F = - B s = B	F = V i R s = V i R	F = + B s = - B	D
<b>Colorantes amarillos para algodón</b>						
Auramina O	F = G Br s = con ag. G	- G	F = - G	- B	F = - G	D
Tioflavina T	F = - R s = D	A	F = - G s = G	Br	F = in.	Br
Amarillo de alizarina A	Ve G Gr	in.	- G	G	- Br	D
Crisamina R	F = V i R	- G	F = V i B	-	F = r	D
Amarillo diamina M	F = V i R s = V i	- G	F = V i R	V i	F = A R s = - r	D
Amarillo carbazol	F = + B Ve s = B	Ve Br	F = V i Br	R	F = A R s = r	D
Crisofenina	F = V i R s = V i	casí in.	F = V i	V i	F = in	D
Amarillo tiazol	F = - Br s = D	A	F = A	D	F = R G s = D	D
Prímulina	F = G Br s = - G	A	F = A s = G	G	F = A	G
Prímulina (desarrollo con resorcina)	F = R s = R	R	F = + R s = R	+ R	F = + R	+ R
Amarillo sólido diamina A	R	in.	G Br	G Br	G R	- G
Benzoanaranjado R	F = B s = B	B Ve	F = B s = D	Br	F = R s = G	Br
Amarillo al azufre R extra	F = - G	-	-	+ G	-	A G
<b>Colorantes verdes para algodón</b>						
Verde italiano	+ Ve	in.	+ Ve	F = - N s = R Br	- Ve G	G Br
Verde pirógeno B	F = N	F = N	F = N	F = N	F = + Ve	F = - Br G
Verde al azufre G extra	F = N	F = + Ve	F = + B Gr	F = + R	-	F = - Ve luego G Gr
Verde diamina B	N B	in.	N B	V i R	N Ve	D
<b>Colorantes rojos para algodón</b>						
Rojo turco (alizarina con M. alumbre)	F = casi in. s = R G con ag. = G Ve B	in.	F = A hasta - G s = - G	A	F = V i s = V i	en frío = casi in. en caliente = D
Rojo Jano B	Ve B	in.	B	R Br Gr	- V i B	- R
Rodamina 6 G	F = G con ag. = r s = G , = r	- r	F = G A con ag. = r	F = A s = r	F = r G s = - r	- r
Rodamina S	F = G , = r s = G , = r	- r	F = G A con ag. = r	R A	F = - r	- r

Fucsina	F = - G Br s = G	F = + R B s = D	F = G s = - G	G	F = casi D	lentam. D
Safranina	F = + Ve s = - Ve	F = R B s = D	F = + B s = B	R	casí D	A
Escarlata indulina	R Br	in.	Ve	B	in.	D
Rojo Congo	F = + B; s = B	B	F = B; s = D	A	F = casi in.	D
Benzopurpurina 4 B	F = + B s = B	+ R Gr	F = + B s = D	G	F = casi in.	D
Escarlata diamina B	F = V i B s = V i	casí in.	F = V i s = V i	R	F = A	D
Rojo diamina F	F = + B R s = B	R Gr	F = V i R s = D	Br	Br	R V i luego D
Rojo tiacina R	R Br	casí in.	R V i	+ R	+ R	D
Geranina brillante B	Ve B	+ R	V i	+ R	+ V i	D
Rosadiamina G D	F = R V i s = R V i	in.	F = in.	A	- V i	D
Rosantreno B (diazoado y copulado con β-naftol)	F = N s = con ag. = r	F = + R	s = - R V i F = + R	F = - R Br	F = - R G	F = + R
Erica B	F = R V i s = V i	+ r	F = + r s = D	- R	F = - r B s = D	lentam. D
Geranina 2 B	F = - r G s = R	casí in.	F = casi in.	casí in.	F = V i	D
Rojo de paranttrilanilina	F = + R B con ag. = RA s = + R con ag. = RA	in.	F = casi in.	F = R s = R G	R Br	D
<b>Colorantes pardos para algodón</b>						
Pardo Jano	N Gr	in.	N Br	Br Gr	in.	G Br casi D
Benzopardo G	F = + Br s = Gr	in.	F = + Br s = - Br	+ Br	F = casi in.	- Br
Benzopardo 5 R (terracota F, pardo alcalino, pardo para algodón R)	F = R s = R	casí in.	F = casi in. s = r	Br G	F = casi in.	lentam. D
Benzopardo negruzco	F = N Gr s = con ag. = Br	casí in.	F = + V i con ag. = Br	A R	F = + Br R	casí D
Pardo diamina V	F = + B R s = B R	in.	F = casi in.	V i Gr	F = casi in.	casí D
Pardo diamina R	F = V i s = V i	-	F = N	F = D s = - R	F = R en calien. s = R	V i en frío D en caliente
Bronce diamina	B	in.	R V i	R Br	+ Br	D
Diazopardo R extra	N V i	in.	s = - R	R Br Gr	casí in.	- G
Pardo Plutón R	V i	in.	+ Br	R Br	Br R	D
Pardo tiacina R	Br	in.	Br	R Br	Br R	- G
Cato al azufre R	F = casi in.	F = + Br	F = + Br s = Br R	F = casi in.	F = - Br	in.
Cato immedial O	F = Br G	-	-	F = + Br	-	-
Pardo al azufre G	F = + Br G s = - Br G	F = in.	F = - Br G	F = + Br s = - Br	F = in.	F = - Br G
Pardo pirógeno M	F = + Br s = Br	F = in.	F = in.	F = - Br s = - G	F = in.	F = in.

(1) **Abreviaturas:** A = anaranjado, B = azul, Br = pardo, D = decoloración o incoloro, F = fibra, G = amarillo, Gr = gris, in = inalterado, M = mordente, M.cr. = mordente de cromo, N = negro, R = rojo, r = rosa, s = solución, Ve = verde, Vi = violeta, + = más o subido, - = menos o un poco.

En casos especiales, para reconocer si una *tintura de indigo* sobre lana contiene también *campeche* o *sándalo*, se calienta un pedazo de tejido con ácido nítrico diluido (1:6): si sólo había indigo se colora en amarillo pajizo; si existía un fondo de aquellos colores extraños, el color es más o menos pardusco. O bien calentando el tejido teñido, deshilachado, por una hora en baño maria con fenol fundido, decantando, extrayendo por segunda vez, lavando dos o tres veces con alcohol concentrado y exprimiendo: si el tejido de lana estaba teñido con indigo puro la lana queda blanca; si había fibras teñidas con otros colores (p. ej., azul de antraceno, palo de sándalo, etc.) éstas se revelan al microscopio, todavía coloradas.

Puede determinarse *cuantitativamente el indigo* sobre un tejido de algodón según E. Knecht (1909) del modo siguiente: 4 g de tejido teñido, cortado en pedacitos, se disuelven a 40° en 25 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico al 80 %; se agrega agua hasta 120 cm<sup>3</sup> y así se precipita la indigotina del sulfato soluble, se recoge sobre filtro de Gooch, se deseca a 110-115° y se pesa; se puede redisolver en un poco de ácido sulfúrico en baño maria por una hora, se diluye con agua y se valora el ácido indigosulfónico con permanganato; la existencia de colores básicos y colores al azure no estorba, porque quedan disueltos o se descomponen; si sobre el tejido hay un fondo de bióxido de manganeso, conviene disolverlo primero en bisulfito.

Puede distinguirse el *rojo de paranitranilina* de los otros rojos sobre algodón (rojo turco, benzopurpurina, primulina, etc.), calentando el tejido teñido en un punto, sobre una llamecita: se forma una mancha clara y una porción de color se sublima sobre un pedazo de papel superpuesto al tejido. La mancha no recobra el color primitivo, ni por enfriamiento ni por humedecimiento (Knecht 1905).

## Fibras textiles

Antes de describir los procedimientos y máquinas empleados en la tintura de las fibras textiles, vamos a resumir los caracteres físicoquímicos de estas fibras.

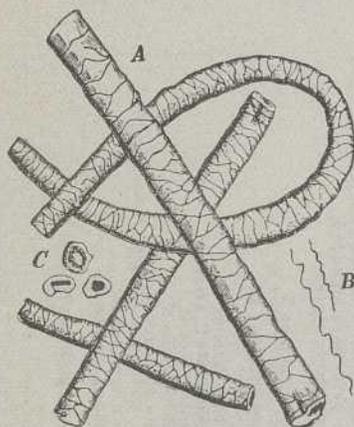


Fig. 105

**Lana.** Sólo las ovejas y ciertas cabras suministran la verdadera lana usada en la gran industria textil. El filamento de lana se distingue bien de los pelos de otros animales por su morbidez y finura, y por sus ondulaciones y rizos que pueden observarse aun a simple vista, pudiéndose notar además una notable diferencia con respecto a los demás pelos, con auxilio del microscopio (figs. 105 y 106): todo el filamento parece formado por una tupida superposición de escamas, más o menos grandes según

la clase de la lana. Y precisamente la existencia de estas escamas más o

menos dentadas o ganchosas explica que por el frote la lana se transforme fácilmente en *fieltro*, porque los filamentos se pegan unos a otros más o menos permanentemente (1).

La calidad de la lana está estrechamente ligada con la raza de las ovejas que la producen y sólo en parte con el clima, con la alimentación

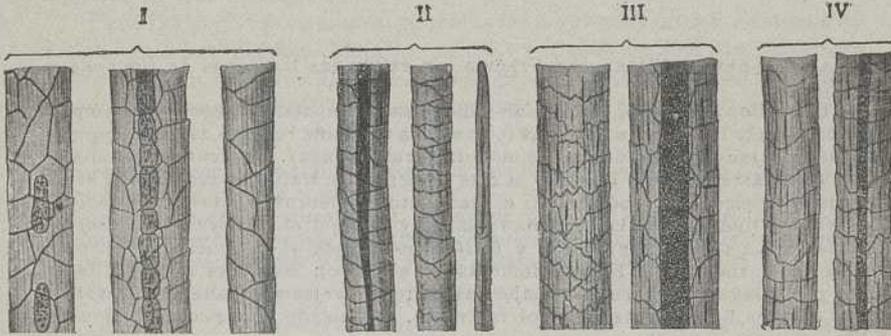


Fig. 106

y con la edad. El rendimiento en lana es más abundante desde los dos a los seis años. Las lanas más finas proceden generalmente de las razas merinas (2), son largas, delgadas, mórbidas, muy onduladas y forman la

(1) El conjunto de la lana que cubre la oveja forma el *vellón*, que se mantiene unido aun después del esquila (que se hace en mayo), a causa de la constitución escamosa, casi ganchosa, de los filamentos de la lana. La lana obtenida de las pieles de ovejas sacrificadas (lana *mortecina*, o *de blanquería*, o *pelada*) contiene a menudo pelos muertos que tienen poca afinidad para los colorantes, y es impura porque con frecuencia, con objeto de conservar las pieles, se tratan con cal, arsénico, etc. Si antes del esquila las ovejas se lavan, la lana se llama *lavada al dorso* o *lavada en pie*, y en caso contrario, se llama *sucia* o *bruta*.

En el vellón (que pesa 2 1/2 a 3 Kg) se distinguen varias partes, que los obreros escogedores separan por ser de diversa calidad; en un mismo vellón, la lana más fina es la de la espalda, luego sigue el cuello, el vientre, los costados, el lomo y la más mala es la de las patas y de la cabeza. Algunas ovejas del Africa (Marruecos) y en parte las razas Lincoln, Leicester y Wellington, dan lana de filamentos largos, poco ondulados y gruesos, que sirven para tejidos especiales y para colchones.

(2) La *raza merina* es indígena de las llanuras de Extremadura y Andalucía (España), donde la conservaron celosamente durante algunos siglos, impidiendo toda exportación. Pero los mismos españoles la introdujeron en el siglo XIX en la Argentina, donde se desarrolló muy bien, en tres tipos principales: *Rambouillet*, *Negrette* y *Lincoln*, y otro tanto ocurrió con las concesiones hechas a Francia y a Suecia; Inglaterra la introdujo con gran éxito en Australia y en la colonia del Cabo. La *raza electoral* procede también de la merina, importada en 1760 en el Hesse electoral, y se extendió por las regiones de Silesia, Sajonia, Wurtemberg, Hannover, Moravia y Hungría, dando gran parte de materia prima a las lanerías alemanas y austriacas.

En Inglaterra ha adquirido gran importancia la *raza Cheviot* de los montes escoceses, que da lana larga, amarillenta, pero menos fina que la merina. En Inglaterra se ha desarrollado también la *raza Crossbred*, resultante del cruzamiento de ovejas argentinas con moruecos cheviot.

Las *razas rusas* proceden de las sajonas y también de las merinas; las variedades más comunes son la *fitiugsk*, la *aidarsk*, la *rescetilovesk* y la *romanovsk*

llamada *lana de peine*, destinada a los mejores tejidos; las lanas más cortas, que no se pueden peinar, se cardan y se llaman *lanas de carda*, (silesianas, sajonas), aun cuando hoy con la maquinaria perfeccionada casi todas se pueden peinar, y buena parte de la lana de carda está dada en cambio por la *lana mecánica* (1). La longitud de los filamentos de lana

(ésta sirve para pellizas).—En Francia son estimadas las lanas de *Borgoña* y de *Berry*.

Las *lanas italianas*, que habian tenido renombre, tienen ahora poca importancia, y sólo la Pulla, la Marisma toscana y la Campiña romana dan una pequeña parte de la lana consumida por las manufacturas italianas. La *gentile* de Pulla es una lana bastante fina y blanca y la más apreciada de Italia. Se cree que la oveja romana y toscana es producto del cruzamiento del morueco merino con la oveja *vissana* (indígena de la campiña romana), y de aquí el nombre de lana *sopra-vissana*. La oveja *bergamasca* y *biellese* es grande y da mucha carne, pero lana ordinaria (unos 2 Kg por individuo y esquila); las otras razas italianas dan poco más de 1 Kg, pero de mejor calidad; las ovejas australianas e inglesas dan a veces 5 y 6 Kg de lana por individuo, aun siendo más pequeñas que las *bergamascas*.

Obtiénese también buena lana de algunas razas de *cabras* como la de *Cache-mira* en la India inglesa, que crece en el Himalaya, a casi 5000 m sobre el nivel del mar; dan lana finísima, pero mezclada con mucho pelo de otro color, blanco o gris, la cual se exporta a Francia y a Rusia.—La *cabra del Tibet*, aclimatada también en Francia y en Bengala, da una lana apreciada.—La *cabra de Angora*, que vive en el Asia menor, da leche y una lana larga (*mohair*) muy apreciada por su brillantez, aun después del tinte.

La *cabra vicuña* vive en las montañas del Perú, Chile y México, y da una lana usada en ciertos paños que hoy día se fabrican con pelo de conejo (obsérvese que en el comercio se llaman *hilados vicuña* a los preparados con lana y algodón y nada tienen que ver con la verdadera lana vicuña). La *lana alpaca*, grisea es proporcionada por una especie de oveja (*llama*) alta, de cuello largo, originaria del Perú. También el *pelo de camello* se trabaja como la lana: es de filamento grueso y en su color natural da tejidos robustísimos usados por ejemplo para asientos y cortinas de coches de ferrocarril.

(1) La *lana mecánica* o *regenerada* es la que se obtiene desfilando los trapos de lana (previa entresaca de colores y separación de los mezclados de algodón) mediante el *lobo de trapos*, formado por un tambor, provisto de muchas puntas de acero, que gira rápidamente en el interior de otro cilindro fijo que lleva también muchas puntas, y del cual salen los trapos en filamentos cortos, coposos, que se trabajan en las cardas para pasar en seguida a la filatura. Esta industria de la lana mecánica, iniciada en Inglaterra en 1845, se ha diseminado después en todas las naciones y ha permitido la ventajosa reutilización de todos los desechos de lana (tejidos e hilados); Inglaterra por sí sola importa de todas las partes del mundo unas 15000 t de trapos de lana al año.—Los trapos de color a menudo se pueden decolorar parcialmente haciéndolos hervir con 2-3 % de bicromato potásico y un poco de ácido sulfúrico. El algodón que contienen mezclado (costuras y demás) se puede eliminar directamente por la llamada *carbonización* de los trapos, inmergiéndolos en un baño de ácido sulfúrico a 4-5° Bé, centrifugándolos y calentándolos en estufas de cajones, donde la temperatura se eleva a 120-140°; en una hora la celulosa del algodón se convierte en hidrocélulosa frágil y en parte se carboniza, de suerte que resulta fácil eliminarla por simple frotación o lavado con agua, la cual se lleva también el ácido de la lana que ha resistido perfectamente a ese tratamiento. Algunos usan ácido clorhídrico en estado de vapor o soluciones de cloruro de aluminio, en vez del ácido sulfúrico. La lana carbonizada fija más intensamente los colorantes ácidos.

También los tejidos de lana que contienen impurezas o filamentos de algodón en cantidad tal que exigiría demasiado trabajo para la eliminación a mano,

varía entre 4 y 30 cm y el diámetro entre 0,014 y 0,06 mm. Las lanas más finas (merinos, fig. 105: aumento, 250 veces) tienen hasta 13 ondulaciones por cm, las más ordinarias sólo 3 (fig. 105 B, tamaño natural).

La producción mundial de lana en 1903 fué de unas 1300000 t, en 1907 de 1450000 t, en 1913 1530000 t, en 1920 de 1400000 t, contra un consumo mundial en 1920 de 875000 t (1).

Para las diversas naciones, tenemos las siguientes cifras: *Estados Unidos de América*: produc. 130000 t. en 1903 y 134000 en 1907 y un consumo de 264000 t. en 1913; *Inglaterra e Irlanda*: produc. 60000 t. en 1903 y 68000 t. en 1913, consumo t. 278000; *Francia*: produc. 48000 t. en 1903, t. 37000 en

se carbonizan con ácido sulfúrico o cloruro de aluminio antes de la tintura, y se lavan a fondo al salir de la estufa.

La lana mecánica decolorada, mezclada con lana nueva, se reconoce al microscopio, porque su color es distinto y recuerda a menudo el tinte primitivo.— Italia produce anualmente 100000 a 120000 quintales de lana mecánica.

(1) La población ovina en las principales naciones era la siguiente:

	Millares de cabezas			Millares de cabezas	
	1907	1916		1907	1916
Alemania . . . . .	7704	5074	Canadá . . . . .	2783	1965
Austria . . . . .	2621	2428	Estados Unidos (continente)	54631	48483
Hungría propia . . . . .	7549	6559	México . . . . .	3425	—
Croacia-Eslavonia . . . . .	850	—	Argentina . . . . .	67212	81485
Bosnia-Herzeg. . . . .	2499	—	Brasil . . . . .	10550	7205
Bélgica . . . . .	186	—	Chile . . . . .	4224	4558
Bulgaria . . . . .	8131	8633	Islas Falkland . . . . .	696	698
Dinamarca . . . . .	727	255	Uruguay . . . . .	26286	11482
España . . . . .	13728	16052	Indias } inglesas . . . . .	18030	23016
Francia . . . . .	17460	10845	} estados indígenas . . . . .	6213	8428
Gran Bretaña . . . . .	26116	25007	Japón . . . . .	4	3
Irlanda . . . . .	3817	3764	Filipinas . . . . .	94	129
Grecia antigua . . . . .	3546	—	Argelia . . . . .	9315	8811
Italia . . . . .	9000	11824	Egipto . . . . .	—	688
Noruega . . . . .	1391	1281	Marruecos frances . . . . .	—	4716
Países Bajos . . . . .	607	842	Protect. Afr. orient. Ingl. . . . .	2101	6555
Portugal (continente) . . . . .	3073	—	Protect. Afr. de Ouganda . . . . .	458	678
Rumania . . . . .	5105	5270	Protect. Afr. Bechuanaland . . . . .	319	358
Rusia (europea y asiática) . . . . .	80000	77000	Túnez . . . . .	901	1148
Finlandia . . . . .	905	1331	Basutoland (Afr.) . . . . .	3	1869
Serbia . . . . .	3160	3819	Madagascar . . . . .	—	309
Suecia . . . . .	1022	1199	Rodesia . . . . .	—	358
Suiza . . . . .	210	172	Santa Elena . . . . .	2	4,6
Turquía . . . . .	24248	27095	Swaziland . . . . .	90	250
			Unión Africa del Sud . . . . .	16223	35711
			Australia . . . . .	87650	69245
			Nueva Zelanda . . . . .	21000	25000

La población cabría más importante es la siguiente, en millares de cabezas (aproximadamente la misma en 1907 y en 1916): Alemania 3500, Austria 2600, Bulgaria 1400, España 2900, Francia 1300, Italia 2715, Noruega 260, Portugal 1034, Rumania 190, Rusia (comprendidas en las ovejas, v. arriba), Serbia 570, Suiza 360, Turquía 16896 en 1907 y 20269 en 1916, Estados Unidos (contin.) 1871 en 1907 y 2915 en 1916, México 4206, Indias inglesas 25150 en 1907 y 33339 en 1916, Filipinas 500, Argelia 4000, Protectorado del Africa oriental inglesa 1150 en 1907 y 4020 en 1916, Túnez 450, Argentina 4300, Brasil 10049 en 1907 y 6920 en 1916, Chile 360, Madagascar 195, Unión del Africa del Sur 9771 en 1907 y 11521 en 1916, Australia 190000.

En Alemania existían 28 millones de ovejas en 1860, unos 25 millones en 1873, 13600000 aprox. en 1892, 9693000 en 1900, 7700000 en 1917 y apenas 5800000 en 1912.

El censo pecuario de España correspondiente al año 1921 señala 20521677 cabezas de ganado lanar y 4298056 cabezas de ganado cabrío. Las provincias con más abundancia de ganado lanar son Badajoz (1770000 cabezas), Burgos (1015741), Cáceres (1342396), Ciudad Real (914075), Cuenca (873701), Salamanca (864445), Soria (813274), Teruel (112341), Toledo (753010), Zaragoza (802857).

1913 y consumo 270000 t. en 1913; *España*: produc. 25000 t. en 1903 y consumo 10600 t. en 1913; *Alemania*: prod. 23000 t. en 1903 y 11600 en 1913 con un consumo de 211000 t. en 1913; *Austria Hungría*: prod. 29000 t. en 1903, t. 19000 en 1913 y un consumo de 47000 t.; *Belgica*: un consumo de 54000 t. en 1913; *Portugal*: produc. 6000 t. en 1903, t. 4700 en 1913 (igual al consumo); *Polonia*: un consumo de 97000 t. en 1913; *Italia*: produc. t. 10000 en 1903, t. 12000 en 1913 y consumo de 29500 t. en 1913; *Rusia asiát.* produc. 27000 t. en 1903; *Suecia y Noruega*: produc. t. 3500 en 1903; *Turquía* (europ. asiát. y Balcanes) producción 45000 t.; *Argelia Túnez*: produc. t. 14000 en 1903; *Canadá*: produc. en 1903 t. 8000, en 1913 t. 7000; *Argentina*: produc. t. 200000 en 1903, t. 170000 en 1913; *Uruguay*: produc. 45000 t. en 1903; *Venezuela*: produc. 7000 t. en 1903; *Brasil*: produc. 700 t. en 1903; *Chile*: produc. 3500 t. en 1903; *México*: produc. 2500 t. en 1903; *Australia y Nueva Zelanda*: produc. 240000 en 1903; *India ingl.*: produc. 40000 t. en 1903; *Asia central*: produc. 22000 t. en 1903; *Africa del Sud ingl.*: producción 47000 t. en 1903; *Marruecos*: produc. 5000 t. en 1903; *Egipto*: produc. 1400000 t. en 1903; *China*: produc. 16000 t. en 1903.

La *República Argentina* exportó en 1860 menos de 18000 t; en 1870 casi 66000, en 1880 unas 98000; en 1890 unas 120000; en 1895 más de 200000 (y 34000 de pieles), y en 1905 unas 191000 de lana, 27000 t de pieles, además de una exportación de 120000 ovejas vivas y 3325000 ovejas sacrificadas y refrigeradas.

*Marruecos* en 1908 exportó por 6 millones de pesetas de lana; *Argelia* por 18 millones en 1906 (16 de ellos a Francia), y *Túnez* por 2,5 millones en 1906.

El gran mercado europeo de lanas en bruto es Amberes y el precio se establece por subasta, teniendo en cuenta el rendimiento de las diversas lanas después del lavaje (v. *Acondicionamiento*), porque algunas pierden en esa purificación de 40 a 70 % de peso, por suciedad, grasa, etc.; calcúlase, además, una humedad natural o normal de 18,25 % una vez lavada y secada. Los precios de la lana en bruto oscilan algo de uno a otro año (y aun en el mismo año) pasando fácilmente antes de la guerra de 1,50 a 2,50 fr. el Kg y viceversa. Las lanas australianas valen mucho más que las argentinas.

La lana sucia (la australianas pesa unos 160 Kg por bala) se lava (después de haber sido seleccionada) con agua a 45-50°, con jabón y sosa, en cubas (*leviatán*) provistas de horquillas articuladas para el debido removimiento, y después de aclarada con agua, se deseca en tambores giratorios con aire caliente. La lana lavada se carda o peina en seguida. En ciertas localidades, se hace preceder al lavaje un desengrasado con bencina, como se ha dicho en la página 610 del tomo I al tratar de la obtención de la grasa de lana.

El gran mercado europeo de la lana peinada, aún no hilada, pero en estado de cinta o madeja (*tops*) envuelta en bobinas de 4 a 5 Kg, está en Francia, en Roubaix (y también en Tourcoing y Lila), donde se establecen los precios mediante subasta; pero un comercio muy fuerte de esta lana peinada se realiza también en Bradford y en proporciones menores en Leipzig.

La clasificación de estas lanas en relación con la finura se hace con

las letras mayúsculas del alfabeto, partiendo de A para las finas y llegando hasta F para las ordinarias; las finísimas se indican también con AA, o bien AAA.

La primera operación que se verifica en las manufacturas con la lana lavada antes de comenzar las operaciones de filatura es la llamada *amasadura* o *empaste*, es decir, la mezcla de las diversas clases de lana (fina, ordinaria, larga, corta, mecánica, etc., etc.), para llegar al título deseado en los hilados y al tipo deseado en los tejidos, ya atendiendo al precio, ya a la calidad. Para hilar mejor la lana y para evitar que se fieltre, se aceita ligeramente (con aceite de oliva, olefina comercial, emulsiones jabonosas, etc., pero nunca con sustancias insaponificables, como aceites minerales o resinas, que después difícilmente se eliminarían de los tejidos por el lavado y causarían desigualdades en el tinte). En todos los pasos a través de los peines o de las cardas, las diversas fibras son perfectamente mezcladas y paralelizadas; de la cinta gruesa (tops) se pasa paulatinamente a cintas más finas o mechas arrolladas sobre carretes (*preparación*), y se procede luego a la filatura, donde son adelgazadas hasta el punto requerido para obtener con la torsión el hilo del título preestablecido mediante las *selfactinas*, máquinas muy ingeniosas y de gran potencialidad de producción (1). Durante la filatura, las salas de trabajo deben humedecerse con vapor de agua (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 474) para impedir que los hilos de lana paralelos se electricen y diverjan, pues entonces darían un filamento de grosor irregular. También durante la textura se debe mantener cierta humedad para obtener un buen trabajo.

Italia en 1871 había importado 4400 t de lana no hilada y 4200 t de tejidos de lana; en 1900 casi 13000 t de lana no hilada y 2200 de tejidos; la exportación de tejidos de lana en el mismo período pasó de 200 a 610 t. De 1905 a 1910 la importación total de lanas pasó de 184936 quintales a 278432 q. por 143415570 liras y la exportación, que en 1905 fué de 59164 q. se redujo en 1910 a 41697 por 26088700 liras. En los siguientes años la importación total italiana de lanas y lanerías fué 324535 q. en 1913, 626260 q. en 1916, 364678 q. en 1919, 375521 q. en 1920, siendo las principales partidas las siguientes: lanas naturales o en bruto 262085 q (en 1920); lanas lavadas 32266 q; lanas peinadas sin teñir 17584 q; desechos de lana 17883 q;

(1) El título de los hilados para el algodón y para la lana está indicado por el número de Km que se necesitan para formar un Kg (título internacional), o bien  $\frac{1}{2}$  Kg (título francés). Los ingleses establecen el título por el número de madejas de 840 yardas (1 yarda = 0,914 m) que se necesitan para formar una libra de 453 g; y por lo tanto el título N. 1 inglés es igual al título N. 0,847 francés o 1,694 internacional. Dividiendo el título internacional por 1,66 se tiene el título inglés, multiplicando por 2 el título francés se obtiene el título internacional, y dividiendo el título inglés por 1,18 se obtiene el título francés.

Cuando un hilado está formado por dos hilos del título 60, el hilado resulta del título 30, porque se necesita una longitud mitad para formar el peso ordinario, pero se expresa por 60 a 2, es decir, 60/2. Las lanas finas se hilan al título de 60 u 80 y aun al de 120, las ordinarias al de 30 ó menos.

Para la seda, el Congreso Internacional de París de 1900 aceptó el título italiano, que expresa cuántos *dineros* (1 dinero = 0,05 g) se necesitan para formar la longitud de 450 m, y así los hilados más finos tienen un título más bajo. La seda se hila a menudo al título de 12·20 dineros, la seda artificial al de 60 a 120 dineros.

lanas cardadas en tejidos 12796 q; y lanas peinadas en tejidos 28129 q. En los mismos años la exportación total italiana de lanas y lanerías fué: 70366 q. en 1913, 50422 q. en 1916, 44544 q. en 1919, 54391 q. en 1920, siendo las principales partidas (en 1920) las siguientes: lanas naturales o en bruto 6793 q; lanas lavadas 4627 q; desechos de lana 10500 q; lanas hiladas peinadas (en parte teñidas) 3303 q; lanas cardadas en tejidos 16948 q; lanas peinadas en tejidos 7746 q; lanas en fieltros 4332 q.

Los centros más importantes de la manufactura lanera son el Piemonte (Biellesse), el Véneto (Schio) y la Toscana. Las condiciones de esta industria de 1894 a 1918 han sido las siguientes:

Año	Establecimientos	Fuerza en caballos		Número de husos	Número de telares		Núm. de operarios	
		de vapor	hidrául.		mecánic.	a mano	varones	hembras
1894	489	5322	10540	345500	6500	3760	15500	15000
1903	719	7440	13000	319000	7870	3084	18500	19000
1911	553	2256	18372	—	—	—	8192	12370
1913	—	—	—	800000	16000	2000	aprox. 50000	—
1918	800	71621	—	1035000	17000	2000	27858	37765

El Japón importó las siguientes cantidades de lana en bruto: en 1894, 1700 t; en 1904, 9622 t por 25700000 pesetas, en 1917, 10240 t por 47000000 pesetas.

Alemania en 1913 importó por aprox. 500 millones de pesetas de lana bruta, de la que obtuvo tejidos e hilados por valor de casi dos mil millones de pesetas, de los cuales exportó por 625 millones en 1913 (375 millones en 1893) (1).

**PROPIEDADES QUÍMICAS DE LA LANA.** Al análisis elemental, la lana pura resulta formada por C, O, H, N, S; pero la cantidad de azufre varía algo, y una parte se puede eliminar por repetidos lavados con agua hirviente; de suerte que es poco probable que la lana esté constituida por un

(1) España importó y exportó los siguientes materiales de lana en el trienio anterior a la guerra europea:

	1911	1912	1913	
	Kg	Kg	Kg	Ptas.
<i>Materiales importados:</i>				
Lana común sucia, trapos de lana carbonizados y trapos de lana en bruto . . . . .	95 478	4 003 393	2 635 635	3 211 710
Lana lavada, peinada o cardada . . . . .	2 786 045	2 758 724	1 869 620	8 485 352
Hilados . . . . .	—	27 094	23 645	206 902
Tejidos y demás géneros manufacturados de lana o pelos . . . . .	496 250	531 794	543 775	7 718 746
<i>Materiales exportados:</i>				
Lana sucia . . . . .	10 841 020	10 957 399	13 789 375	17 926 187
Lana lavada . . . . .	388 827	376 613	888 113	2 131 471
Hilados de lana y de pelos . . . . .	44 708	42 841	48 572	340 104
Tejidos y demás géneros manufacturados . . . . .	279 571	284 426	316 967	4 404 672

solo compuesto químico (habíase creído que éste era la *queratina*, que contiene 4 a 5% de azufre, pero parece que existen también otras sustancias). *Richard* en 1888 demostró que en los compuestos que forman la lana existen grupos  $\text{NH}_2$  y  $\text{NH}$ . De una solución alcalina o salina, la lana fija químicamente una parte de álcali y de sales. Con álcalis concentrados, la lana se disuelve y forma ácidos amidados, de los cuales el más importante es el ácido lanúgico aislado por *Knecht* y *Appleyard*, que tiene el mismo comportamiento que la lana con respecto a las materias colorantes.

En la lana se halla también probablemente por lo menos un grupo carboxílico. Todo esto explicaría la afinidad de la lana para los colorantes ácidos (a menudo sulfónicos) a causa de los grupos  $\text{NH}_2$  que ella contiene, y la afinidad que tiene también para los colorantes básicos, los cuales se fijarían al grupo  $\text{COOH}$ , pero ciertos colorantes muy básicos (como el verde de metilo) no tiñen a la lana, porque el carácter ácido de ésta es demasiado débil y en cambio tiñen a la seda, cuyo carácter ácido es más marcado. También la fijación de los óxidos metálicos (de cromo, hierro, cobre, alumbre, etc.) en el mordentado de la lana se explica con la presencia del grupo carboxílico, que así se salifica.

La propiedad salificante de la lana se puede demostrar fácilmente, porque inmergiendo la lana en la solución caliente incolora de rosanilina (base) se tiñe en rojo como cuando es teñida con el clorhidrato de rosanilina rojo.—*Knecht*, *Witt* y *Nilsen* demostraron que la acción del cloro sobre la lana consiste en hacer más patente el carácter ácido, y entonces fija con más facilidad los colores básicos y pierde en parte su facilidad para fieltarse.

Desde 1916 a 1920 la importación y exportación española de los principales artículos de lana han sido:

Importación	1916	1918	1920		
	Kg	Kg	Kg	Ptas.	Principal procedencia
Lana común sucia . . . . .	6250710	9681637	1001394	2002788	Uruguay, Argentina.
Trapos de lana en bruto . . . . .	8144856	1931352	6068237	182047	Francia; algo Portugal, Italia.
Lana lavada . . . . .	206766	1361127	742550	3712750	Francia, Argentina, Inglaterra, Bélgica.
Lana y pelos peinados o cardados, sin teñir, de menos de 125 m en Kg. . . . .	51906	128592	339622	1783016	Inglaterra, Francia.
Alfombras de lana o pelos. . . . .	87374	51505	175413	1025957	Inglaterra, Francia; menos Alemania, Bélgica.
Tejidos de lana pura . . . . .	100969	81666	203343	4135102	Inglaterra, Francia; menos Alemania.
Tejidos de lana con trama o urdimbre de algodón. . . . .	59406	48221	95029	1451628	Inglaterra, Francia; menos Alemania.
Astracanes, felpas y terciopelos. . . . .	44552	66053	92736	1173187	Inglaterra; menos Alemania, Francia.
Tejidos de punto . . . . .	14473	19385	27192	623403	Francia, Inglaterra; algo Suiza, Alemania.
Pasamanería de lana . . . . .	7856	16718	2677	31363	Francia, Alemania, Inglaterra.

*Bolley* demostró que la lana descompone al bitartrato potásico en solución hirviente, engendrando tartrato neutro y fijando ácido tartárico. *Kertesx* en 1898 utilizó industrialmente, para la producción simultánea de dos colores sobre lana, la propiedad que ésta tiene de fijar más intensamente los colorantes ácidos en los puntos en que se trata cautamente con sosa cáustica, porque ésta satura el grupo carboxílico y queda más marcado el carácter básico.

Tratada con ácido fosfowolfrámico pierde mucha afinidad para los colores ácidos y la recobra con bicarbonato amónico (*Scrida* 1909).

Es importante para la práctica el comportamiento de los desperdicios de lana (y de algodón) cuando están untados con aceites o grasas ordinarios (pero no con grasa de lana), que fácilmente provocan incendios espontáneos por fuerte oxidación (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 265).

Preparando un extracto acuoso de lana pura, se puede producir un precipitado tanto con tanino como con acetato básico de plomo, mientras que la verdadera cola o gelatina no precipita con acetato de plomo. La lana pura contiene 14 % de N.

En general todas las partidas fueron en 1919 mucho más reducidas que en 1918.

Exportación	1916	1918	1920		
	Kg	Kg	Kg	Ptas.	Principal destino
Lana sucia . . . . .	3406088	1 187731	3672656	6243515	Francia, Bélgica, Italia.
Lana lavada . . . . .	1886952	2 641512	3061461	13011209	Francia, Bélgica, Italia, Portugal, Suiza.
Hilados de lana y de pelos.	1093291	1053653	76093	538951	Francia.
Alfombras de lana pura					
o con mezclas . . . . .	1005	9509	14523	87138	
Mantas. . . . .	6364326	1791698	183717	1837170	Casi anulada en 1920 la exportación a Francia, que en 1918 se elevaba a cerca de millón y medio de Kg.
Bayetas . . . . .	43274	255304	890	11570	
Tejidos de punto . . . . .	529052	683080	103022	1648352	Argentina, Cuba, Uruguay.
Pañería de lana pura . . . . .	424406	121826	109148	2182960	Argentina, Francia, Uruguay.
Id. con mezcla de algodón.	328843	172934	6831	81972	Francia, Cuba (en 1920 se ha anulado la importante exportación a Chile, y casi anulado la de la Argentina).
Demás tejidos de lana pura . . . . .	1650355	878309	1415110	18396430	Argentina; Francia, Cuba, Panamá, México.
Id. con mezcla de algodón.	209101	2276531	1589187	14302683	Argentina; Cuba, Chile.
Pasamanería de lana . . . . .	1504	3448	Nula	—	

En 1921 la importación de lana y sus manufacturas se redujo a poco más de la mitad con respecto a 1920; lo mismo ocurrió con la exportación.

**Algodón.** Es el vello blanco que envuelve las semillas negras del algodouero y está contenido en las cápsulas (que pesan unos 30 gramos, 10 de los cuales son de algodón) producidas como fruto, en número de 300 o 400, por las plantas del género *Gossypium*, que crecen (las de la especie más común) como arbustos de 2 a 4 m de altura (fig. 107). Cuando los frutos están maduros (en agosto, para la América del Norte), las cápsulas se abren y dan paso a un copo de algodón blanco que se encuentra unido a las semillas, y entonces se procede a la recolección; se separan las semillas mediante máquinas desgranadoras y se comprime el algodón en balas de 180-200 Kg mediante una prensa hidráulica. El algodón se produce en abundancia en América del Norte y en parte de América del Sur (Brasil, Perú, Colombia, etc.) y en las Antillas (Haití, Cuba, etc.); también son de importancia los cultivos de las Indias Orientales, Siria, Macedonia, etc.; es interesante además el algodón de Egipto (Makó) bastante apreciado por su brillo y por la longitud de la fibra, y el de Australia. En estos últimos años, algunos industriales italianos intentaron el cultivo en la colonia Eritrea, pero hasta ahora sin gran éxito (1).

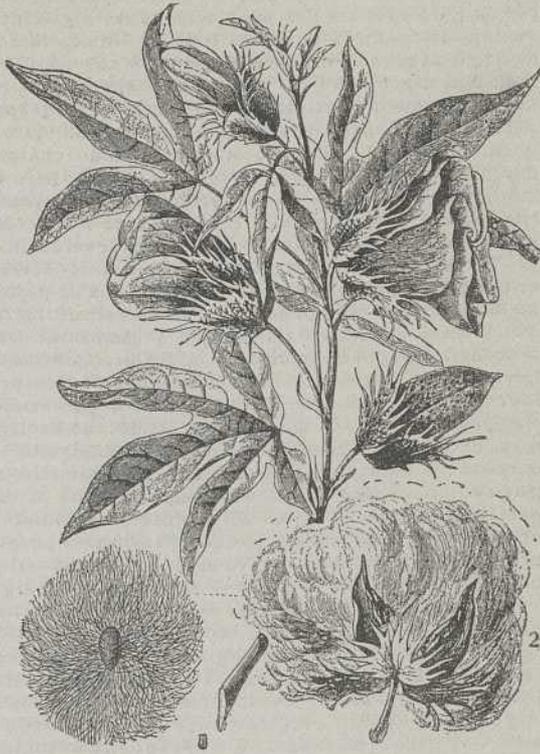


Fig. 107

(1) En *España* ya en la Edad media (siglo ix) se había cultivado el algodón. A principios del siglo xvii se producía en gran escala cerca de Eciija. A fines del siglo xviii los catalanes fomentaron ese cultivo en las costas de Andalucía, y hacia 1817 la vega de Motril surtía las fábricas catalanas y aun enviaba el remanente a Inglaterra y Francia y el cultivo se extendía a las vegas de Málaga y Granada y a las huertas de Mallorca, Murcia y Valencia. Pero la competencia y baja de precios del algodón extranjero, las interminables vicisitudes políticas por que atravesó nuestro país (con su secuela de falta de brazos, retraimiento del capital y desconfianza en el porvenir) y la mala preparación del algodón indígena, que contrastaba con las continuas mejoras en la preparación del algodón extranjero, promovieron la decadencia de la producción española. Fué principalmente Norte América, destinando al cultivo del algodón sus selvas vírgenes recién roturadas, utilizando en pleno siglo xix para las labores del campo el vergonzoso

Las mejores clases tienen filamentos que miden más de 30 mm de longitud y hasta 40; las clases inferiores (India), de 10 a 14; el espesor

régimen de la esclavitud y aplicando a la desmotación y empacado más modernos métodos mecánicos, la que hizo sucumbir la producción nacional, con una competencia irresistible. Pero más tarde, desaparecida en Norte América la esclavitud, esquilmas sus tierras, afectados sus algodones por numerosas plagas, las ventajosas condiciones de los Estados Unidos fueron extinguiéndose, al tiempo de que iba reconociéndose en España lo absurdo de aceptar para la importante industria algodonera la perdurable dependencia extranjera. Así se hicieron, especialmente a principios del siglo xx, repetidos ensayos de cultivo del algodón, particulares y oficiales, en Barcelona, Sevilla, Jerez, Valencia, Baleares, Zaragoza, Fortianell (Gerona), etc., estudiando cuáles eran las variedades más adecuadas a los diversos terrenos y climas; pero los efectos prácticos fueron nulos, por carencia de capital, sobra de miedo, escasez de brazos (que la emigración conducía a Argelia, a resolver a los franceses el mismo problema que en España dejaban planteado) o falta de perseverancia.

La repercusión de la guerra europea (1914-1918) en España hizo pasar por días críticos la industria algodonera, amenazada de paro forzoso por falta de la primera materia; y si se pudo evitar la catástrofe fué sólo gracias a la condescendencia de los Estados Unidos que a cambio de ciertas ventajas que hubo de concederles el gobierno español, accedieron a no suspender del todo los envíos, limitándose a la restricción de los mismos. Por entonces comprendieron también los fabricantes españoles que un país de la potencialidad industrial ya enorme y siempre creciente de los Estados Unidos, no había de resignarse a ceder a las otras naciones una primera materia como el algodón, pudiendo ofrecerles los productos de la elaboración de la misma, y se advirtió, en efecto, que si antes de la guerra los Estados Unidos consumían ya  $\frac{1}{2}$  de la propia cosecha (que por otra parte representa 70 % de la producción mundial), en la campaña de 1915-16 absorbieron ya 58 % de ella, y tan decidida está aquella nación a consumir toda su producción algodonera, que ya se ha presentado al Senado yankee un proyecto de ley de prohibición absoluta de exportación del algodón en bruto.

Este peligro de la falta del algodón yankee lo han sentido al mismo tiempo que España otras naciones, y especialmente Francia e *Inglaterra*. Esta, además de intensificar el cultivo del algodón en la India, ensaya su cultivo, con buenos resultados, en el Africa central y oriental, Rodesia, Cabo Natal, Transvaal y Orange. Para el desarrollo de estos cultivos se constituyó en 1902 la Asociación Algodonera Colonial Inglesa, cuyo capital suscrito pasa actualmente de medio millón de libras esterlinas. En 1913 el gobierno inglés ofrecía asegurar los intereses de un empréstito de tres millones de libras destinado a propagar y fomentar el cultivo del algodón en el Sudán egipcio; la *Oriental Development Co.* trata de extender el cultivo del algodón en China y ha adquirido a lo largo del ferrocarril de Shangtung grandes extensiones, que han sido sembradas por los colonos utilizando la semilla que la compañía les ha suministrado, comprometiéndose ésta a quedarse con toda la cosecha que se obtenga. En 1920 se ha tratado de organizar una gigantesca empresa para cultivar algodón en el territorio del imperio británico, constituyendo un *trust* con capital de 10 millones de libras esterlinas y con el apoyo del gobierno inglés.

En *Francia* se ha trabajado para la emancipación de la industria algodonera, implantando el cultivo en Argelia, Senegal, Nigeria, Dahomey, Sudán e Indo-China. En 1919 el Ministerio de las Colonias concedía una subvención de 200 000 francos a la *Association Cotonière Coloniale* para instalar fábricas de desmotado en los valles de Níger, Saigon y San.

Así fué también como en *España* en 1918 se constituyó en Barcelona la *Asociación Catalana para el Fomento Agrícola Algodonero*, la cual pudo dar tal impulso al cultivo, que en el mismo año fueron más de 300 los terratenientes que sembraron algodón en la península, proporcionando ya aquel año una notable producción. Inició también entonces esa Sociedad la publicación de centenares de artículos periodísticos destinados a propaganda, instrucciones de cultivo, datos estadísticos, trabajos técnicos, etc.; en 1919 la misma entidad se convertía en la

de estos filamentos es de 0,015 a 0,020 y al microscopio se presentan en forma de cintas aplastadas que de vez en cuando se retuercen (fig. 108:

actual *Catalana Agrícola Algodonera, S. A.*, con el ing. *Nonell* como director técnico y delegación en Sevilla con personal técnico y práctico para atender a la región andaluza: esta Sociedad proporciona gratuitamente la semilla necesaria para la siembra, anticipa a los agricultores cantidades en metálico, sin cobro de interés alguno, para atender a los gastos de cultivo, les asegura la compra del producto al precio de cotización oficial y facilita gratuitamente capataces prácticos para la enseñanza del cultivo y todos los datos necesarios para fomentarlo. De una de las excelentes publicaciones de esta Sociedad están tomados los datos con que se completa en esta edición la nota acerca del cultivo del algodón en España.

Al proceder la *Catalana Agrícola Algodonera* a la selección de terrenos apropiados al cultivo del algodón, atendió en primer lugar a la zona española de Marruecos y reconoció en ella la existencia de terrenos «de exuberante fertilidad que debidamente acondicionados, establecidas vías de comunicación y facilitando los transportes» se podrían aplicar a ese cultivo. «En las regiones del Lucus y del Muluya, como también en la del río Martín, podrían convertirse en regadíos considerables extensiones de terreno» y «existen además verdaderas inmensidades de terrenos pantanosos que serían aprovechables después de haberse procedido a su saneamiento». A pesar de ello, la *Catalana Agrícola Algodonera* no cree que el cultivo en Marruecos resuelva el problema de «la nacionalización de la producción algodonerá» por varios motivos: «el problema de abastecer a nuestra industria textil de su indispensable materia prima ¿consiente ese aplazamiento, esa larga espera que significaría la ordenación y realización de todos aquellos trabajos? ¿puede confiarse en la actividad de nuestra burocracia oficial? ¿se decidiría el Estado a emplear aquella suma de millones en un país donde en definitiva ejercemos un simple protectorado? ¿sería quimérico, acaso, admitir la posibilidad de que España renunciase a su acción en Marruecos ante compensaciones que ventajosamente le ofrecieren?»

Vuelta entonces la vista al solar español, reconoció la C. A. A. (o su antecesora citada) que «tenemos en España un área geográfica que comprende las regiones del litoral, desde la desembocadura del Guadiana hasta el límite del valle del Guadalquivir, penetrando hasta una buena parte de Córdoba y Jaén, que entra completamente dentro de las condiciones climatológicas requeridas para el cultivo del algodnero. Considérese ahora que de toda esta extensa superficie de muchos cientos de miles de hectáreas serían suficientes unas doscientas mil para, en una cosecha normal, cubrir en su totalidad las necesidades del consumo nacional». A estos terrenos se encauzó entonces la acción de la Sociedad, logrando pronto despertar el interés de más de un centenar de agricultores, y la atención de economistas y agrónomos.—En el II Congreso nacional de Riegos, celebrado en Sevilla en 1918, se reconoció que el cultivo del algodón era el más productivo de los establecidos en la vega del Guadalquivir (utilidad dada por el algodón por fanega de tierra 797,50 ptas.; trigo 93,50; cebada 76,60; maíz 181,50; habas 201; garbanzos 97, patatas 520, 90; cebollas 594; judías 320).

Constituida la asociación en Sociedad Anónima, atendió a los importantes factores de unificación de calidades en el cultivo, selección de semilla para la siembra y desmotado y empaque del algodón. Elegido un tipo de variedad de cultivo, se atendió al mejoramiento y adopción definitiva del tipo de algodón más conveniente a nuestro mercado, sin que ello fuera obstáculo para proseguir los ensayos encaminados a la adopción en su día de las demás variedades. La clasificación que del algodón obtenido en nuestro país ha dado el Centro Oficial Algodonero de Barcelona es la siguiente: «Algodón de una fibra excepcionalmente resistente, que caracteriza a los algodones de regadío o favorecidos por lluvias oportunas durante su crecimiento y comparable con los algodones de California, Grado Fully Good Middling. Longitud de la hebra 28/29 milímetros».

El problema de la obtención de semilla para la siembra era muy delicado: por un lado la semilla del país tendía a la degeneración, y por otro lado la semilla importada tenía el peligro de importar en nuestro suelo las enfermedades fito

en la parte superior se ven las secciones transversales). Cuando el algodón

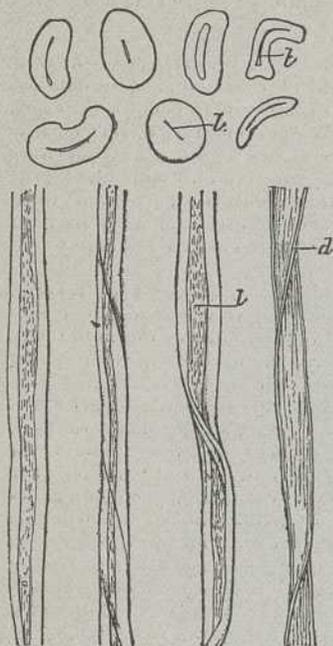


Fig. 108  
Aumento: 300 diámetros.

se ha tratado con óxido de cobre amoniacal, se hincha fuertemente formando una especie de bolsas superpuestas, separadas por estrangulaciones (fig. 109); cuando se trata con soluciones concentradas de sosa cáustica (30-35° Bé) en frío, el filamento en cinta plana se transforma en un filamento cilíndrico (fig. 108 l) de sección casi circular (*mercerización*) conservando un delgado canal central, y si la inmersión en sosa se hace durar dos o tres minutos, manteniendo tensas las madejas o el tejido de algodón con máquinas especiales y luego se lava para eliminar la sosa estando todavía las madejas en tensión, una vez terminado el lavado la madeja no se encoge más y los filamentos se presentan con un aspecto brillante bastante apreciado (*algodón mercerizado brillante*), porque por la mercerización el algodón aumenta en resistencia y en peso (se forma sodio-

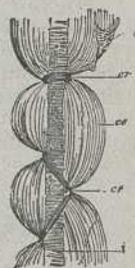


Fig. 109. — Aumento: 200 diámetros.

celulosa y luego hidro-celulosa) (1).

y zooparasitarias que tanto abundan en los Estados Unidos. Así la C. A. A. ha debido poner en práctica un plan de selección y mejoramiento de las semillas, facilitándolas gratuitamente a los agricultores, y para evitar el peligro de introducción de enfermedades por importación particular de semilla, tiene en vía de solución el establecimiento en el Puerto de Santa María (Cádiz) de una estación de desinfección y examen de la semilla extranjera que se importa, en la cual estación se facilitaría la correspondiente guía a la semilla para que pudiera circular por la península.

Las extensiones destinadas al cultivo del algodón se han ido haciendo cada año mayores. Al principio el desmotado del algodón se hacía en el almacén de Barcelona, que pronto resultó insuficiente y hubo que construir almacenes y fábrica de desmotado y empaçado en Sevilla, con moderna maquinaria norteamericana y producción diaria de 40 balas (de 225 Kg). Además de extenderse rápidamente en la región andaluza, se ha llegado a popularizar el cultivo del algodón en Ibiza (de condiciones sorprendentes para el cultivo de esta planta en regadío) y se han hecho plantaciones en el litoral de las provincias de Castellón, Tarragona (Amposta y Tortosa) Barcelona (llano del Llobregat).

(1) **Historia y propiedades del algodón mercerizado.** *J. Mercer*, químico en un establecimiento del Lancashire, en 1844, debiendo filtrar una solución concentrada de sosa cáustica, la hizo pasar a través de un filtro de tela de algodón, y observó luego que la tela se había restringido, había engrosado y había quedado algo transparente. La solución, antes de la filtración, tenía una densidad de 1,300 y advirtió con sorpresa, después de la filtración, que la densidad era de 1,265. Estudió el fenómeno con más atención, y lo reprodujo metódicamente con

Los caracteres químicos del algodón son los de la celulosa, que ya expusimos en la página 851 del tomo I, puesto que el algodón purificado es celulosa pura.

hilados inmersos en una solución de sosa cáustica de 20-30° Bé, y así pudo establecer con certidumbre que el hilo de algodón en tal forma tratado se acorta en 20-25 %, se vuelve más grueso, y su resistencia aumenta aproximadamente en 50 %, creciendo también la afinidad para los colores. Comprobó que este fenómeno se verifica más fácil e intensamente a baja temperatura, mientras que a la ebullición casi no se produce contracción alguna. Un fenómeno análogo obtuvo tratando el algodón con ácido sulfúrico a 50-55° Bé o con soluciones de cloruro de zinc.

En 24 de octubre de 1850 Mercer obtuvo una patente inglesa, N. 13296, para aumentar con aquel tratamiento la resistencia y compacidad del algodón y su afinidad para los colores.

En 1884 P. y C. Depouilly patentaron un procedimiento de mercerización parcial de los tejidos, con el cual las partes del tejido que se ponían en contacto con la solución alcalina se contraían y hacían rizar el restante, y así se obtenían bellísimos efectos de encrespadura (*crispón*) bastante variados y muy resistentes.

En 1896 todo el mundo de la industria textil fué agitado y quedó pasmado al ver en el mercado las primeras muestras de fino algodón con los colores más brillantes, con el lustre y el tacto de la seda.

Este producto había sido preparado por la gran Tintorería *Thomas y Prevost* de Crefeld apoyándose en su patente D. R. P. 85564 del 24 de marzo de 1895, así motivada: «...innovación en la mercerización de las fibras vegetales con soluciones alcalinas o ácidas, sometiendo los hilados o tejidos fuertemente tensos a la acción de los álcalis (sosa cáustica de 15° a 32° Bé) o de los ácidos (ácido sulfúrico de 49°,5 a 55°,5 Bé), manteniendo este estado hasta completo lavado, que hace cesar la tensión espontáneamente y así queda impedido el encogimiento de los hilados o de los tejidos». En esta patente no se habla del brillo que toman los hilados, pero se habla de él en un suplemento de patente.

Pero las patentes de Thomas y Prevost al cabo de dos años fueron anuladas en todas las naciones, porque diversos concurrentes hicieron notar que ya un procedimiento idéntico había sido patentado en Inglaterra en 1890 (número 4452) por H. A. Löwe y no había sido renovado el expediente al cabo de un año por no haber encontrado Löwe ningún industrial inglés dispuesto a llevarlo a la práctica. Hoy día en todas las naciones se prepara libremente algodón mercerizado en gran cantidad.

Para explicar el encogimiento de las fibras de algodón y el aumento de resistencia por la acción de las soluciones concentradas de álcalis cáusticos, conviene seguir al microscopio los cambios que se verifican en la fibra misma. Mientras la fibra de algodón común se presenta al microscopio como un tubo vacío aplastado y de trecho en trecho retorcido, con el tratamiento de sosa cáustica sin tensión, la fibra se acorta y se hincha, se convierte en tubo oval, casi redondo, de paredes más gruesas, pero con canal en el interior: exteriormente presenta pliegues, algunas estrías y la superficie rugosa. Pero mercerizado en tensión, la fibra resulta en forma de tubo recto, redondo, exteriormente liso, sin estrías visibles, y casi completamente lleno en el interior. Esto explica la brillantez semejante a la de la seda, y la mayor resistencia, porque el hilo queda más compacto. De los experimentos de A. Buntrock resulta que la mercerización se obtiene muy rápidamente: en un minuto, con una solución de sosa cáustica a 30° Bé, el acortamiento de la fibra es ya de 23 %; y en 33 minutos es de 29 %, es decir, el máximo que se puede alcanzar.

W. Vieweg (1908) determinó el grado de mercerización basándose en que el algodón con una solución de NaOH del 13 al 24 % fija una cantidad de NaOH correspondiente a la fórmula  $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ , mientras con una solución al 40 % fija el doble  $(C_6H_{10}O_5)_2 2NaOH$ . Estas sodiocelulosas pierden por el lavado la sosa, y la celulosa regenerada tiene la propiedad de recobrar más o menos sosa

La producción mundial de algodón osciló alrededor de 3500000 t en 1904, de 5000000 t en 1908-09 y 6228581 t en 1913-14 (o sea 27703000 balas de 500 libras inglesas o 227 Kg).

cáustica en un baño de NaOH al 2%, de manera que el algodón que no ha sido mercerizado fija 1% de NaOH y el mercerizado fija de 1 a 3%, según el precedente grado de mercerización. Prácticamente se determina este grado así: 3 g de algodón mercerizado seco se introducen en un frasco con tapón esmerilado que contiene 200 cm<sup>3</sup> de sosa cáustica al 2% exactamente valorada; se agita durante media hora, y después se valoran 50 cm<sup>3</sup> de la solución con ácido medio normal, para establecer qué cantidad de NaOH ha sido absorbida por el algodón. Para conocer si un tejido está mercerizado o no, H. David (1907) moja el tejido en un punto (decolorándolo un poco, si es preciso), con una gota de sosa cáustica concentrada, después lo lava y lo tiñe con un color substantivo: si el punto tocado por la sosa aparece intensamente colorado, el tejido primitivo no estaba mercerizado.

Para distinguir el algodón mercerizado del algodón común, Knecht propuso el siguiente ensayo, que a veces da resultados inciertos: tiñese en caliente la mezcla de los dos algodones con 5 cm<sup>3</sup> de solución de benzopurpurina 4 B (0,1 g en 100 cm<sup>3</sup> de agua); cuando ha tomado el color se agregan por gotas al baño caliente unos 2 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado: entonces el algodón no mercerizado se vuelve negro azulado, mientras que el mercerizado queda todavía rojo. Si existe oxixelulosa (que se forma por simple acción del hipoclorito de calcio), se tiñe en rojo congo, luego se agrega el ácido y se obtiene la coloración negro azulada para el algodón común y para la oxixelulosa, mientras el algodón mercerizado queda rojo, pero si luego se lava a fondo, el algodón puro se vuelve rojo, la oxixelulosa queda negra y el algodón mercerizado queda rojo.

H. Lange (1903) propuso un ensayo para distinguir el algodón blanco mercerizado, que se puede realizar del siguiente modo: un pedacito de tejido de aprox.  $\frac{1}{4}$  gramo se impregna bien de una solución saturada de ZnCl<sub>2</sub> y luego se dejan caer en distintos puntos 10-12 gotas de una solución yódica formada por 100 cm<sup>3</sup> de agua + 20 g KI + 1 g I; se manipula y exprime el tejido por un minuto y luego se lava el algodón así ennegrecido bajo un ligero chorro de agua, exprimiéndolo suavemente entre los dedos hasta que casi ha desaparecido la coloración rojo pardusca que se forma al principio del lavado; después de esto el algodón mercerizado queda azul oscuro y el no mercerizado se vuelve blanco.

Hübner (1908) sigue el siguiente método: un copo de algodón humedecido y exprimido se sumerge por algunos segundos en una solución formada por 100 cm<sup>3</sup> de solución saturada de yoduro potásico y 20 g de yodo; luego se lava bien con agua y así el algodón mercerizado queda teñido de azul oscuro y el no mercerizado queda blanco.

La resistencia, para el algodón mercerizado con tensión, aumenta en 35%; para el tratado sin tensión, aumenta en 68%. La elasticidad es mayor en el algodón mercerizado sin tensión (27%), y para el tratado con tensión la elasticidad es igual a la del algodón común (20%). El brillo del algodón mercerizado no se altera por el lavado ni por la tintura.

Para obtener buenos efectos de mercerización y de brillo es mejor emplear algodón de fibra larga y con tanta mayor tensión cuanto más corta es la fibra. Es además indispensable que el algodón esté bien hervido y completamente mojado antes de introducirlo en el baño de sosa cáustica, pues de no ser así, además de resultar menos brillante, causarían muy mal efecto las desigualdades en la tintura.

La tintura se efectúa como de ordinario con colores básicos, previo mordentado, o mejor todavía con colores substantivos, a los cuales conviene agregar un poco de aceite para rojo turco o un poco de jabón, cuidando de mantener al principio baja la temperatura, para evitar fáciles desigualdades. Los colores substantivos a menudo pueden remontarse directamente con baños concentrados de colores básicos. Los baños viejos de sosa cáustica, que por enriquecerse fácilmente en carbonato sódico se vuelven menos activos, se pueden emplear en la fabricación del jabón.

El consumo mundial en 1919-1920 fué de 17500000 balas, de ellas 3800000 en la Europa continental, 3200000 en Inglaterra y 6500000 balas en los Estados Unidos de América (1) Datos más precisos figuran en la siguiente tabla:

PRODUCCIÓN Y EXPORTACIÓN DE ALGODÓN					Superficie media anual de 1907 a 1916
Países	1907	1910	1913	1915	
	Q.	Q.	Q.	Q.	Ha.
Estados Unidos . prod.	24 099 005	25 182 364	32 106 344	24 266 159	—
. export.	19 014 738	16 532 915	20 329 308	19 786 783	13 973 908
India . . . . . prod.	7 406 986	7 807 234	10 517 903	—	—
. export.	4 783 234	5 154 622	4 809 561	4 557 640	8 778 436
Rusia . . . . . prod.	972 998	1 500 229	1 574 695	—	—
. export.	1 061	572	2	—	431 819
Turquía . . . . . prod.	—	221 407	—	—	—
. export.	—	139 357	—	—	—
Egipto. . . . . prod.	3 250 392	3 405 253	3 443 193	2 145 209	—
. export.	3 081 710	2 699 906	3 132 688	3 099 642	682 052
REEXPORTACIÓN					
Alemania. . . . .	507 398	463 352	483 713	—	—
Francia . . . . .	419 233	846 786	578 399	87 649	—
Reino Unido de Inglaterra	1 498 442	1 161 646	1 168 653	1 558 708	—
Países Bajos . . . . .	240 678	305 546	325 568	392 947	—
China . . . . .	597 309	754 033	487 076	438 862	—
IMPORTACIÓN DE ALGODÓN					
Alemania. . . . .	4 764 185	4 024 282	4 779 446	—	—
Austria-Hungría . . . . .	2 012 274	1 698 848	2 065 578	—	—
Bélgica . . . . .	622 472	629 002	1 403 679	—	—
España (2) . . . . .	915 687	726 077	882 425	1 430 614	—
Francia . . . . .	2 727 911	2 427 946	3 291 358	2 281 593	—
Gran Bretaña e Irlanda . . . . .	10 826 728	8 948 142	9 862 406	12 009 322	—
Italia (3) . . . . .	2 179 649	1 746 080	2 018 808	2 913 102	—
Países Bajos . . . . .	531 885	506 999	687 339	792 222	—
Portugal . . . . .	171 506	163 598	176 390	180 062	—
Rusia . . . . .	1 780 124	1 974 830	1 969 222	1 389 527	—
Suecia . . . . .	206 426	206 797	215 540	1 257 079	—
Suiza . . . . .	256 777	209 391	272 746	317 657	—
Canadá . . . . .	285 627	301 619	359 049	436 073	—
Estados Unidos . . . . .	5 123 210	3 868 220	476 180	919 827	—
China . . . . .	70 311	124 482	81 451	220 285	—
Japón . . . . .	2 407 286	2 870 609	3 865 277	4 313 629	—

Para dar al algodón mercerizado el tacto de la seda, se moja bien y se introduce por algunos minutos en un baño de acetato de cal de  $\frac{1}{2}$  Bé, después se exprime y se introduce en otro baño de jabón de Marsella (1 g en 1 litro), se exprime de nuevo y se pasa a un tercer baño de ácido tartárico o acético (10 g en 1 litro); finalmente se prensa y se seca sin lavarlo.

(1) Si se utilizan todas las semillas del algodón producido en el mundo, se obtendrían más de 11 millones de toneladas, que podrían dar casi 2 millones de toneladas de aceite (tomo I, pág. 650); pero estamos todavía lejos de la completa utilización de toda la semilla de algodón, ya que los Estados Unidos pierden aun más de la mitad del aceite y de las tortas destinadas a la alimentación del ganado (en 1907 obtuvieron 660 000 t de aceite y 1 490 000 t de tortas).

En los Estados Unidos durante la guerra europea la producción de algodón disminuyó en 25-30 % por la falta de los abonos potásicos de Stassfurt.

(2) Las noticias referentes al cultivo del algodón en España figuran en la nota de la pág. 509.

(3) En Italia se cultivó el algodón en Sicilia (Siracusa, Catania y Palermo) desde 1050, luego el cultivo se extendió a la Apulia y a Calabria (donde en el

La conversión del algodón en rama en hilado se hace con cardas perfectas y con peinadoras análogas a las empleadas para lana mecánica (1). En algunas naciones se hilan títulos finísimos (150) y en Italia antes sólo se llegaba al título 30, pero hoy se hila corrientemente al 60 y al 90 y se ha llegado hasta el número 130.

Para formarse idea de la inmensa importancia de la industria algodonera en las diversas naciones y en el mundo entero, basta atender al siguiente cuadro, que se refiere al año 1905 y que en 1914 alcanzó un ulterior desarrollo en todas las naciones, de 20 a 30 %:

siglo xvi se cultivaba en 49 municipios). El cultivo decayó en los siglos xvii y xviii por la importación de América. El bloqueo continental en tiempo de Napoleón I sirvió para dar vida efímera al cultivo italiano, que volvió luego a decaer, para resurgir algo durante la guerra de secesión de los Estados Unidos de América, con una producción de 100000 balas en 10000 hectáreas por valor de 6 millones de liras. Hasta 1870 se cultivó también en Umbria. En 1864 en Sicilia estaban destinadas al cultivo del algodón 33460 Ha con una producción de 23991 toneladas de algodón; en 1874 el cultivo se redujo a 11136 Ha con una producción de 9975 t; en 1912 el cultivo se redujo a 6657 Ha con una producción de 3000 t.

De 1910 a 1912 el prof. A. Borsi, del Jardín Botánico de Palermo, hizo numerosos ensayos de cultivo con diversas variedades de algodón y con híbridos (especialmente con las variedades *Biancavilla* y *Mitafifi*) abonando con superfosfato, sales potásicas y calciocianamida. Los resultados son hasta ahora poco satisfactorios y se esperan mejores de una ulterior selección de las variedades italianas, cultivadas en lugar del haba, demasiado atacada por la orobanica o hierba tora (*Orobanche speciosa*).

(1) Las operaciones a que se somete el algodón para convertirlo en hilo, pueden dividirse en dos grupos: 1.º, operaciones por las cuales se separan, purgan y seleccionan las fibras; 2.º, operaciones por las que las fibras escogidas se condensan en un orden determinado y según grados establecidos, hasta alcanzar el requerido por el grueso del hilo que se debe elaborar.

Pertenece al primer grupo: a) *La apertura de balas y mezcla* de los algodones con objeto de conseguir una primera materia de mayor homogeneidad (*abridoras de balas* y *cuartos de mezcla*); b) *apertura del algodón* para disgregar los copos de fibras y dejarlos libres de las impurezas más gruesas (*abridoras*); c) *batido* para continuar la limpia y disgregación de fibras y disponerlas en forma de capa continua (*batanes*); d) *cardado* para disgregar definitivamente la masa fibrosa y purgarla de las últimas impurezas y fibras muertas (*cardas*); e) *peinado* para separar las fibras de determinada longitud de las que son más cortas (*peinadoras*).

Corresponden al segundo grupo: a) *Estiraje y doblado* para paralelizar las fibras longitudinalmente en forma de cinta continua (*manuaves* o *bancos de estiraje*); b) *preparación del hilado*, reuniendo por medio de una ligera torsión las fibras paralelizadas, para condensarlas en forma de mechas y afinar éstas por sucesivos estirajes (*mecheras*); c) *hilado*, por el que se da cohesión y resistencia a las mechas una vez estiradas hasta el grado requerido por el número y condiciones del hilo que se desea obtener (*selfactinas* y *continuas*). (Beltrami, Filatura del algodón; Gustavo Gili, editor.)

Países	Establecimientos	Husos	Telares	Operarios	Consumo
					de balas de 220 a 225 Kg
Inglaterra . . . . .	2 207	50964874	704357	550000	3 640 000
EE. UU. del Norte. . . . .	573	14810164	340682	197 137	2 167 700
»    »    »    Sur . . . . .	659	8050879	174324	120000	2 203 406
Rusia . . . . .	227	6 554 577	154 577	350 000	1 177 000
Polonia . . . . .	56	1 268 547	12 000	35 000	325 000
Alemania . . . . .	670	8832016	211 818	350 000	1 761 369
Francia . . . . .	420	6 150 000	206 000	90 000	840 000
Austria . . . . .	130	3 280 330	110 000	100 000	650 000
Hungría . . . . .	3	103 400	—	—	—
Suiza . . . . .	68	1711 300	17 385	19 000	100 000
Italia . . . . .	760	2 435 000	110 000	139 000	560 000
España . . . . .	257	2 614 500	68 289	—	300 000
Portugal . . . . .	15	160 000	—	—	—
Siria . . . . .	35	372 000	10 000	—	80 000
Noruega . . . . .	9	87 832	2 293	2 635	12 000
Dinamarca . . . . .	3	60 000	—	—	18 000
Holanda . . . . .	23	376 234	20 100	17 000	67 000
Bélgica . . . . .	43	1 222 138	24 000	15 000	100 000
Rumanía . . . . .	—	40 000	—	—	—
Turquía . . . . .	5	80 000	—	—	23 000
Grecia . . . . .	—	970 000	2 100	—	15 000
Asia Menor . . . . .	4	60 000	—	—	18 000
India . . . . .	191	5 119 121	45 337	184 779	1 744 766
China . . . . .	15	620 000	2 200	—	—
Japón . . . . .	64	1 332 000	—	68 261	900 000
Brasil . . . . .	142	450 000	23 000	20 000	250 000
Canadá . . . . .	22	773 538	18 267	10 000	99 000
México . . . . .	114	628 096	20 287	26 000	140 000
TOTAL . . . . .	6 224	119 127 146	2 117 016	2 295 120	17 511 241

En una fábrica de tejidos de los Estados Unidos, 134 obreros bastan para atender a 2000 telares Northrop; los obreros hábiles llegan a atender a 20 telares a la vez, los menos hábiles hasta 12; estos telares, con buenos urdimbre y trama, baten 165 golpes por minuto.

El desarrollo de la industria algodonera italiana ha tenido gran impulso en los últimos veinte años, culminando en 1906-1907 con numerosas instalaciones nuevas de hilaturas y telares. Pero a continuación de la crisis americana de 1907 las consecuencias se hicieron sentir gravemente en esta industria, y cuando estaba apenas reponiéndose, sufrió un nuevo golpe en 1910-11 con la guerra italo-turca, que provocó el cierre para Italia de los mercados orientales de Europa, hábilmente conquistados anteriormente en competencia con Inglaterra y Alemania. Después de la guerra líbica volvió a tomarse empuje, pero no tardó en sobrevenir la guerra europea con todas sus consecuencias, que hoy todavía se sufren. Los siguientes cuadros dan idea del comercio de algodones y del desarrollo de la industria algodonera en Italia.

Año	Número de fábricas	Fuerza en caballos		Número de husos	Número de telares		Número de obreros	
		de vapor	hidrául.		mecánic.	a mano	varones	hembras
1876	650	3040	9728	715 304	12 478	14 300	15 570	27 480
1900	727	39 245	38 900	2 100 000	64 000	14 260	39 200	96 000
1903	769	43 834	42 000	2 000 000	65 000	13 800	39 000	99 800
1911	1079	28 603	61 017	—	—	—	32 934	85 137
1914	—	—	—	4 600 000	145 000	—	—	—
1920	1088 (de 1917)	250 000	—	4 514 000	140 000	30 000	200 000	—

## Importación italiana de algodón y sus manufacturas:

ARTÍCULOS	1910		1913	1916	1919	1920
	quintales	liras				
Algodón en rama . . . . .	1745 053	226 856 890	2 018 808	2 536 666	1 790 101	1 789 417
Desechos de algodón . . . . .	23 973	1 438 380	17 426	4 855	10 379	21 700
Hilados . . . . .	7 969	5 353 995	10 725	6 048	6 326	10 902
Tejidos . . . . .	30 410	11 115 628	23 957	14 652	23 739	47 817
Tules, terciopelos, géneros de punto, tejidos mixtos, etc. . . . .	25 821	14 667 270	24 823	4 185	10 006	12 080
Encajes . . . . . Kg	13 059	248 121	96 538	15 936	56 721	86 721

## Exportación italiana de algodón y sus manufacturas:

ARTÍCULOS	1910		1913	1916	1919	1920
	quintales	liras				
Desechos de algodón . . . . .	77 645	4 726 700	89 231	56 894	53 299	87 622
Uata y algodón hidrófilo . . . . .	2 389	167 230	3 714	358	8 119	3 071
Hilados . . . . .	125 744	26 046 620	146 142	262 191	185 872	179 615
Tejidos . . . . .	437 356	116 568 849	489 001	417 982	445 382	429 360
Terciopelos, géneros de punto, artículos cosidos, tejidos mixtos, etc. . . . .	16 927	9 945 355	31 733	52 159	26 660	25 615
Encajes . . . . . Kg	14 027	350 675	11 702	86 893	313	412

El importe total de algodón y sus manufacturas exportados en 1910 asciende a 159 929 284 liras.

La importación española de algodón y sus manufacturas en los últimos años ha alcanzado los siguientes valores (1).

ARTÍCULOS	1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Algodón en rama . . . . .	102 127 289	60 035 366	81 234 022	121 851 029 (a)
Algodón esterilizado, hidrófilo y análogos . . . . .	6 163	1 781	82 058	164 116 (b)
Hilados de algodón . . . . .	197 799	178 369	419 553	271 7448 (c)
Tejidos de algodón . . . . .	1 166 244	1 029 301	2 961 274	20 865 391 (d)
Pasamanería, tules, géneros de punto, etc. . . . .	170 574	192 286	290 758	5 402 013 (e)
Mechas para lámparas y bujías . . . . .	8 443	3 477	10 486	31 458 (f)
Redes y hamacas . . . . .	30 659	21 945	106 543	961 696 (g)

(a) Procedente principalmente de los Estados Unidos (60 528 518 Kg), posesiones inglesas del Asia (15 275 013 Kg) y Egipto (262 750 Kg). Menos de Argentina (741 338 Kg), Colombia (31 740 Kg) y Brasil (2 240 Kg).—(b) Procedente de Francia e Inglaterra.—(c) Principalmente de Inglaterra; bastante menos de Francia.—(d) En gran preponderancia de Inglaterra.—(e) Los bordados sobre tejidos de algodón (107 652 Kg) procedieron principalmente de Suiza (99 510 Kg); los tejidos de puntos (44 760 Kg) de Francia (18 739 Kg), Gran Bretaña (7 354 Kg) y Alemania (9 318 Kg); la pasamanería y cintas hasta 5 cm de ancho (49 888 Kg) de Francia (29 007 Kg) y Alemania (11 204 Kg).—(f) Principalmente de Francia; muy poco de Inglaterra y Alemania.—(g) Principalmente de Holanda (49 068 Kg) e Inglaterra (34 599 Kg); menos de Francia (10 281 Kg) y Alemania (9 204 Kg).

(1) España en el trienio anterior a la guerra europea importó las siguientes cantidades de algodón:

	1911	1912	1913	
	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Algodón en rama . . . . .	90 416 823	92 862 758	88 242 466	124 421 876
Id. esterilizado, hidrófilo o análogo . . . . .	12 516	9 319	13 738	21 941
Hilados y torzales . . . . .	258 329	246 106	285 640	2 614 259
Tejidos y otros géneros . . . . .	1 377 602	1 266 156	1 435 517	14 577 226

El valor total de algodón y sus manufacturas importado por España ha sido: 167200834 ptas. en 1916, 102615636 ptas. en 1918, 151993151 ptas. en 1920, 133685964 ptas. en 1921. En este año 1921 aumentó la importación de algodón en rama de Estados Unidos, Egipto, Colombia y Alemania, y bajó de las demás procedencias: en total pasó a 82433171 Kg. En el mismo año (1921) bajó la importación de todas las partidas de algodón manufacturado, menos la de veludillos y felpas que pasó de 23213 Kg (en 1920) a 38658 Kg (en 1921) y la de mechas para lámparas y bujías que pasó a 26468 Kg.

La exportación española en los mismos años fué:

ARTÍCULOS	1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Algodón en rama . . . . .	882500	45629	665976	1065561 (a)
Algodón hilado . . . . .	5590642	1737217	478475	2392375 (b)
Tejidos blancos . . . . .	3311635	6913812	6081563	30407815 (c)
Tejidos teñidos y estampados.	7305848	6995363	2298340	16088380 (d)
Piqué y análogos . . . . .	206	417	870	11310
Panas y demás tejidos dobles.	15993	830162	79946	799460 (e)
Tules, encajes y puntillas . .	18453	17017	20995	1049750 (f)
Tejidos de punto en piezas, camisetas y pantalones . .	1589602	754774	776590	9319080 (g)
Tejidos de punto en medias, guantes y prendas pequeñas	415703	335348	187640	2814600 (h)
Pasamanería de algodón . . .	138011	556913	632643	5693787 (i)

(a) A Gran Bretaña, Francia y otros países.—(b) Principalmente a Francia, Argelia, Argentina, Italia y Uruguay. Con respecto a años anteriores, han aumentado las exportaciones a Italia y Argelia, y han disminuído las restantes.—(c) Principalmente a Argentina, Cuba, Canarias, Panamá, Uruguay, Turquía, Grecia, Francia y Chile. En 1919 se había elevado a 10986468 Kg por 54932340, dirigida especialmente a Francia, Argentina, Turquía y Grecia.—(d) Principalmente a Argentina, Cuba, Canarias, Francia, Turquía, Uruguay, Panamá, México, Venezuela, Colombia, Chile, Gran Bretaña e Italia.—(e) Principalmente a Francia y Portugal.—(f) En preponderancia Cuba y Argentina.—(g) Especialmente a Argentina, Cuba, Panamá, Canarias, Uruguay, Turquía, Colombia, Chile y Venezuela.—(h) Principalmente a Francia, Argentina, Cuba, México, Uruguay y Canarias.—(i) Principalmente a Argentina, Cuba y Uruguay.

La exportación española en el mismo trienio alcanzó los siguientes valores:

	1911	1912	1913	
	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Algodón en rama . . . . .	263677	241242	110277	170926
Algodón hilado . . . . .	595691	749079	692401	3462005
Tejidos y otros géneros (especial- mente tejidos teñidos y estam- pados, y tejidos de punto . . .	6560720	6969292	5961222	46749888

Para averiguar el número a que corresponde un algodón hilado, los Aranceles de aduanas de España señalan el siguiente procedimiento: «se toma una cantidad cualquiera de metros de algodón y se multiplica por el factor invariable 59 (número de centigramos que pesa un metro de algodón de un cabo del número 1) (pág. 505); el producto se divide por los centigramos que hayan pesado los metros del algodón que se ensaye, y el cociente, multiplicado por el número de cabos que contenga, indicará el número inglés a que corresponde, debiendo añadirse un 7 ó un 10 por 100, según que el algodón de más de un cabo sea sólo torcido, o torcido y teñido».

El importe total del algodón y sus manufacturas exportado por España ha sido: 124700347 ptas. en 1916, 130420465 ptas. en 1917, 120555808 ptas. en 1918, 120823 550 ptas. en 1919, 60642118 ptas. en 1920, 38619372 ptas. en 1921. Únicamente experimentó ligero aumento en 1921 la exportación de algodón en rama.

El *Japón* en 1903 con 4933 telares produjo 69800000 m de tejidos, y exportó por 18 millones de pesetas; en 1905, con 7128 telares produjo 104500000 m, y exportó por 34 millones de pesetas; y en 1907, con 9260 telares produjo 125 millones de metros de tejidos y exportó por 47 millones de pesetas.



Fig. 110

cinturones salvavidas.

De Java se exportan cada año de 8000 a 10000 t de fibra de kapok enviándola directamente a Holanda.

**Lino** (*Linum usitatissimum*). Es una planta anual, herbácea, que crece en general en las regiones templadas, y alcanza la altura de 60-80 cm (fig. 110). Sus flores azules dispuestas en corimbo dan luego las cápsulas (fig. 111, núm. 2), que contienen las semillas aplastadas, lenticulares, (fig. 111, núm. 1). Se cultivó primero en Egipto, después en Grecia, luego en Italia y en otras varias regiones europeas (Bélgica, Holanda, Rusia etc). En Italia el cultivo está muy reducido, y se mantiene extendido en el Bresciano, en el Cremonés, en el Modenés, en el Lodigiano y en el Sud de Sicilia (ahí, para obtener las semillas). Existen dos variedades comunes, de interés agrícola industrial, que se cultivan para obtener simultáneamente fibra y semilla: el *lino otoñal* o *invernal* (de filamento tosco y grueso, que se siembra en octubre y se recoge hacia el fin de la primavera, dejando el suelo libre para otro cultivo), y el *marzal* que se siembra en marzo y se recoge en verano, cuando las semillas comienzan a pardear, sin estar completa-

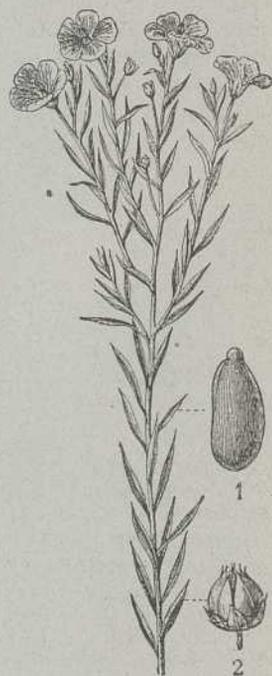


Fig. 111

mente maduras. La planta de lino se arranca a mano del terreno, se dispone en gavillas, en pie, para hacerlo desecar y para que maduren las semillas, que se separan luego batiendo las gavillas, y éstas se someten al *enriado* formando grandes haces que se dejan macerar por 15-20 días en balsas con agua estancada, donde por la acción de microorganismos (amylobacterias, butirobacterias, etc.) se disuelve la parte de tejido que une las fibras largas del lino a la corteza y al liber; después se deshacen los manojos y se desecan extendiéndolos en el campo. En vez de la maceración, en muchas naciones se emplea el tratamiento del lino en grandes autoclaves, por media hora a 125° con agua procedente de tratamientos anteriores, y por una hora con vapor a 5 atmósferas. El lino secado se separa de la corteza friable por el *agramado* entre piezas de madera y se completa la operación por el *espado*, batiéndolo con las partes cortantes de las palas o *espados* de madera (los desperdicios forman la *estopa*). El lino espado se peina y se entrega al comercio retorcido en gruesas trenzas de 200 a 200 gr, al precio en la anteguerra de 100-120 ptas. el quintal; pero el de fibra larga llegaba a costar 180 pesetas. Una hectárea de lino invernal produce en Italia unos 300 Kg de fibra (*hilaza*), 900 Kg de semilla (*linaza*), y 200 y 700 Kg respectivamente si se trata del marzal; en Irlanda, en Bélgica y en Alemania obtienen doble rendimiento en fibra. La *producción mundial* viene dada por más de la mitad por Rusia (v. estadística en tomo I, pág. 644).

El número de *husos* para la filatura del lino era en 1912 de 100000 en Italia (entre lino y cáñamo), 1500000 en Inglaterra ( $\frac{3}{4}$  en Irlanda), 700000 en Francia.

El cultivo del lino tendía a disminuir en todas las naciones, menos en Rusia; y así, mientras Francia había tenido 120000 Ha dedicadas al cultivo del lino, no posee en la actualidad más que 20000 (a pesar de que el gobierno concede todos los años premios por 2  $\frac{1}{2}$  millones de francos para fomentar el cultivo), y sin embargo, importaba unos 800000 quintales de lino (los  $\frac{8}{10}$  procedentes de Rusia) para alimentar sus 700000 husos y los 20000 telares a mano y 22000 mecánicos. *Inglaterra* en 1913 produjo 12000 t de lino e importó 90000 t (80000 procedente de Rusia); en 1914 existían en Irlanda 22860 Ha dedicadas al cultivo del lino, y en 1918 casi 35500 Ha; en el condado de York se pasó de 516 Ha en 1914 a 7545 Ha en 1918.

Las fibras de lino tienen un diámetro de 0,02 mm, y se distinguen al microscopio de las otras fibras vegetales (fig. 112: núm. 1, estriadura espiral; 2, extremidad de las fibras y su sección poligonal; 3, puntos magullados). El tratamiento de la fibra para transformarla en hilo es análogo al de la fibra de algodón, pero existen máquinas especiales para el repeinado y para la reparación de la cinta gruesa, que una vez doblada se estira nuevamente en estado húmedo hasta formar una cinta delgada que a cierto punto se retuerce. La estopa de esta operación se labora por el sistema de la carda. El lino se puede hilar a mano hasta el número 300, y a

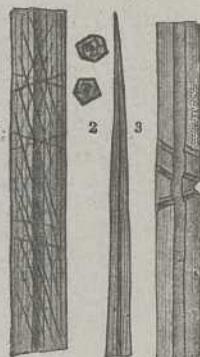


Fig. 112. — Aumento: 200 diámetros.

máquina sólo hasta el título 200 (a mano, si se quiere, se puede llegar con ciertas clases de lino hasta el título de 1400 para recamos finísimos, y

estos hilados cuestan entonces hasta 2000 pesetas el kilogramo (precio de anteguerra).

A mediados del siglo XIX todavía se producía lino en España; pero era de calidad muy inferior a la del extranjero y el cultivo ha decaído muchísimo a pesar de existir en la península terrenos muy apropiados.



Fig. 113

(figura 113); si se cultiva para la industria se alarga hasta 2 m y aun más, sin ramificaciones y

con un penacho terminal más tupido para los pies femeninos (figs. 114 y 115). De las diversas variedades de cáñamo (Manila, India, Nueva Zelanda, Bombay y común) la más importante es la común. Se siembra a

fin de otoño, muy espeso, en terreno graso y profundamente labrado; la recolección se practica en agosto, y los tallos se hacen desecar en haces sobre el suelo. El tratamiento es análogo al del lino, pero la maceración (*enriado*) es más larga. El desecho del agrado forma la *cañamiça* o *agramiça* usada en parte en las fábricas de papel; el cáñamo, más o menos peinado, se dispone en trenzas como el lino y en balas de 150 Kg. Las fibras del cáñamo tienen un diámetro de 0,04 a 0,05 mm, y al microscopio se distinguen de las otras fibras (fig. 116: 1, fibras dis-

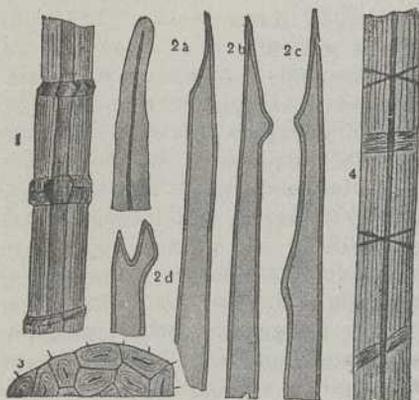


Fig. 116.—Aumento: 200 diámetros.

locadas; 2 a-d, formas de las extremidades; 3, sección de un haz de fibras; 4, estrias y dislocaciones; no siempre se encuentran las líneas cruzadas

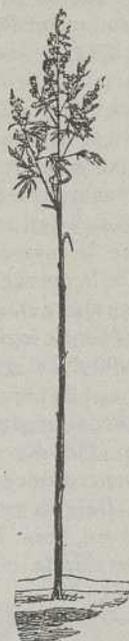


Fig. 114



Fig. 115

transversales y más a menudo se ven las estrias longitudinales paralelas). Los obreros cortan los largos tallos en 3 partes de unos 70 cm, practican un primer desbaste con peines a mano, y luego lo efectúan a máquina con puntas gruesas y largas; los desechos forman las primeras y las segundas estopas, que se pueden volver a trabajar con las cardas. Se lleva a cabo un tercer peinado con dientes más finos y más apretados, y se obtiene primero la hilaza gruesa, luego la más delgada en máquinas semejantes, aunque más toscas, a la del algodón y de la lana (preparación), y finalmente se tuerce para el hilo grueso de bramante (de dos cabos) o hilos para telas de sacos (del título 7-10) etc. Dos bramantes torcidos juntos dan un cordel, y varios cordeles unidos y retorcidos dan una cuerda, y varias cuerdas forman una maroma o cable.

Además de usarse para cordeles, cuerdas, cables, etc., se emplea también muchísimo el cáñamo para preparar telas gruesas y robustas para sacos, telas ordinarias, toldos para carros, lonas para marina, velas etc. A veces se aumenta la compacidad y la resistencia de los tejidos de cáñamo mediante la mercerización. En Italia se trabajan a menudo en un mismo establecimiento el lino y el cáñamo, con la misma maquinaria. En la anteguerra en las filaturas italianas se contaban 50000 husos y estaban ocupados 5500 operarios; en las tejedurías de lino y cáñamo se contaban 50000 telares a mano y 1200 mecánicos.

La producción mundial de cáñamo viene dada en el siguiente cuadro:

CÁÑAMO: Producción y superficie cultivada

PAÍSES	1907	1910	1913	1915	1920	Superficie media anual de 1907 al 1916
	Q	Q	Q	Q	Q	Ha
Austria . . . . .	213 229	150 528	133 365	96 107		21 170
Hungría . . . . .	637 309	610 414	560 000	570 000		63 000
Francia . . . . .	150 407	131 472	112 931	116 800		14 458
Italia . . . . .	—	868 400	950 000	1 019 000	926 500	83 264
Rumania . . . . .	20 661	24 420	15 926	16 423		5 437
Rusia . . . . .	5 006 066	3 010 180	4 502 267	3 700 000		721 215
Serbia . . . . .	62 013	69 416	70 000	69 000		14 800
Estados Unidos de América . . . . .	33 000	—	—	—		4 600
Japón . . . . .	97 385	91 133	100 227	92 770		12 152
Corea . . . . .	42 000	44 896	84 125	81 986		15 400
Filipinas (cáñamo de Manila, Abacá) . .	—	—	1 375 000	1 541 000		465 217

En Italia el cultivo del cáñamo es de tradición antigua por la calidad y por la cantidad, pero especialmente en los últimos 20 años se perfeccionó notablemente así en el trabajo agrícola como en el industrial. En 1915 la superficie ocupada por el cultivo del cáñamo era de 88000 Ha, distribuidas así: 30600 Ha en la provincia de Ferrara, 15800 Ha en Caserta, 11500 Ha en Bolonia, 9400 Ha en Nápoles, 9200 Ha en Rovigno, 2400 en Módena, 1500 en Rávena, 1400 en Turín, 1300 en Forli, 800 en Cuneo, 630 en Roma y 500 en Mantua. El comercio de importación y exportación figura en el siguiente cuadro:

	1908	1910	1913	1916	1918	1919	1920
Importación . . . . . Q	51851	47875	74687	46547	12575	14609	24194
Exportación:							
Bruto . . . . . *	429652	530240	503257	350688	334834	350855	657097
Peinado . . . . . *	29390	30657	31056	56205	37341	30841	58517
Estopa . . . . . *	30503	59185	84683	30558	80281	122807	162206

El precio del cáñamo en Italia en la anteguerra era muy inferior a 100 liras el quintal, pasó a 125 liras en 1915, a 215 en 1916, y luego se elevó rápidamente hasta llegar a 600 liras en 1920 para volver a bajar a 400 en 1921 y a 350 en 1922; existiendo ahora enormes stoks por vender, los agricultores, temiendo ulteriores bajas, han abandonado en parte este cultivo, substituyéndolo por el de la remolacha azucarera.

En España se cultiva el cáñamo en las provincias de Barcelona, Castellón, etc.

**Yute** (*Corchorus capsularis*, de la familia de las tiliáceas). Cultívase desde tiempo inmemorial en la India y en Bengala, en vastísima escala, y hoy va a substituir al cultivo del indigo. Ya en 1851 la India exportaba por casi 6 millones de pesetas de sacos de tela de yute; hoy esta cifra ha sido doblada por el gran desarrollo de los establecimientos de Calcuta. En Europa se ha comenzado a cultivar después de 1830. Cultívase también en América meridional y en los Estados Unidos.



Fig. 117

El cultivo requiere clima y terreno cálido y húmedo. Siémbrese en primavera, y las plantas, a distancias de 15 a 20 cm, maduran en 4 meses, llegando a la altura de 3 a 4 metros. La forma de las hojas, del tallo, de las semillas, etc., se puede ver en la figura 117. La elaboración se hace casi de igual modo que la del cáñamo, y las balas de yute de 180 Kg se comprimen para la expedición. El principal centro europeo de comercio y elaboración es Dundee (Escocia). La fibra de yute es amarillo-pardusca y se puede blanquear con baños de cloruro de cal (5° Be) débilmente alcalinos

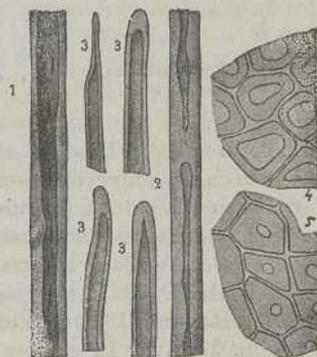


Fig. 118.—Aumento: 200 diámetros.

a 25-30° de temperatura; después se enjuaga y se pasa a un baño al medio por ciento de ácido sulfúrico, por  $\frac{1}{4}$  de hora, y por fin se lava a fondo.

Los filamentos brutos de yute se diferencian bien al microscopio de las otras fibras (fig. 118: 1, luz variable de la fibra con punteadura superior; 2, fibra de luz interrumpida; 3, puntas de las fibras; 4 y 5, secciones de fibra, de paredes delgadas o gruesas), y según la finura se presentan más o menos brillantes.

El yute es un concurrente directo del cáñamo, porque sirve para fabricar los mismos artículos (sacos, telas de embalaje, alfombras, toldos, tejidos para muebles, etc.), pero los artículos de yute no resisten al lavado y al roce continuo, aunque resistan algo mejor que el algodón a las soluciones ácidas y alcalinas.

El movimiento comercial internacional del yute está expuesto en el siguiente cuadro:

YUTE: Importación y exportación

PAÍSES	1907	1910	1913	1915
Alemania . . . . import. Q.	1543734	1282164	1620634	1500000
export. »	62272	58665	78216	64000
Austria-Hungría. . import. »	577175	504805	608810	550000
Bélgica . . . . . import. »	209244	214962	219313	217000
España . . . . . import. »	298702	206769	327935	506061
Francia . . . . . import. »	1159007	1051845	1222288	753595
export. »	17465	11541	14853	2272
Inglaterra . . . . import. »	3696735	3014815	3564557	4033087
export. »	1406356	967582	1319124	1035291
Rusia. . . . . import. »	308531	400268	447607	58729
Est. Unidos Amér. . export. »	1102411	612046	1266421	1093552
Méjico . . . . . export. »	1176992	1146250	1677698	1325591
India inglesa . . . export. »	7670887	6650355	8202186	6594445
Japón . . . . . import. »	128070	117684	154643	200167

En la India funcionaban en 1893, 10000 telares para yute y en 1919 más de 40000 telares. No obstante el cultivo del yute en las Indias disminuyó fuertemente durante la guerra europea; en la anteguerra ocupaba 3182000 acres, en 1917, 2730000 acres y en 1918, 2490000 acres.

Italia importó y exportó las siguientes cantidades de yute en bruto: Importación: 289502 quintales en 1908, 349801 q en 1910, 419774 q en 1913, 432602 q en 1916, 100556 q en 1918, 327610 q en 1919, 276774 q en 1920, 161317 q en 1921. Exportación: 204 q en 1908, 3196 q en 1910, 6100 q en 1913, nula en 1918 y 1919, 57 q en 1920, 18 q en 1921.

La importación y la exportación españolas figuran en la nota de la página siguiente.

**Otras fibras textiles vegetales** (1) El ramio procede de diversas especies (*utilis*, *nivea*, *tenacissima* del género *Boehmeria*), familia de las urticáceas. Para disgregar las fibras debe recurrirse a un enérgico tratamiento con lejía de sosa cáustica. Las fibras están cubiertas de estrías longitudinales o arrolladas en espiral. Su diámetro varía entre 0,015 y 0,055 mm; su longitud llega a ser de 250 mm, pero en general es sólo de 40 mm.

El **formio** o lino de Nueva Zelanda (*Phormium tenax*) se emplea mezclado con cáñamo o lino.

La **pita** (*Agave americana*) da unas fibras de mucha resistencia y longitud.

(1) *Importación y exportación españolas de lino, cáñamo, yute, ramio, etc.*

Importación:	1911	1913		1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Ptas.	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Cáñamo en rama y rastrellado y la estopa de cáñamo . . . . .	2759515	3188909	2774351	1994175	1865231	1470262	1279128 (a)
Lino y ramio, id. id. . . . .	291744	804912	788813	395176	89644	124445	121956 (b)
Yute, abacá, pita y demás fibras vegetales, en rama . . . . .	23268494	32793511	12461534	32807799	38064404	27318693	10381103 (c)
Hilaza de cáñamo, lino, ramio, yute, etc. . . . .	4040435	2978731	4700353	2145611	70363	1905947	1691293 (d)
Hilo, bramante, cordelería y jarcia . . . . .	721122	770591	996500	780904	111006	2811518	2550218 (e)
Tejidos, terciopelos, encajes, alfombras, redes, etc. . . . .	148067	270693	1750802	155393	121382	895913	2816428 (f)
Exportación:							
Cáñamo en rama y el rastrellado . . . . .	273881	60730	48584	220984	7243	86783	69426 (g)
Lino en rama y el rastrellado . . . . .	24791	16883	16883	132	6055	—	—
Las demás fibras vegetales . . . . .	351500	447693	223847	43716	636154	37282	18641 (h)
Hilaza de cáñamo, lino, etcétera . . . . .	237745	220248	379828	2434119	1058824	762985	1016302 (i)
Hilo para coser . . . . .	648	2579	15474	333535	337173	156806	940836 (j)
Jarcia y cordelería y redes para pescar . . . . .	707175	1572246	2119343	885840	1274211	800757	1127189 (k)
Tejidos, encajes, alfombras y sacos vacíos. . . . .	961182	1167736	2269395	688160	2204042	2189747	2489271 (l)

(a) Preponderantemente de Italia (1170114 Kg); menos de las posesiones inglesas de Asia (202176 Kg).—(b) Principalmente de Bélgica y Francia.—(c) En gran preponderancia de las posesiones inglesas de Asia; bastante de Filipinas; menos de México, China, Francia y Gran Bretaña; poquísimos de Italia.—(d) La de cáñamo principalmente de Italia; la restante de Inglaterra; menos de Bélgica y Alemania.—(e) El de abacá (1297740 Kg), principalmente de los Estados Unidos (1107015 Kg); las restantes clases principalmente de Inglaterra, Francia e Italia.—(f) Tejidos de cáñamo y demás artículos principalmente de Francia y Gran Bretaña; encajes de lino, cáñamo o ramio sólo 63 Kg por 3071 pesetas.—(g) En 1919 fué de 232094 Kg y especialmente destinada a Francia y Argentina; en 1920 expidióse a diversos países, pero no a los dos citados.—(h) Casi la totalidad de 1918 fué destinada a la Argentina (619738 Kg).—(i) Principalmente a Argentina y Portugal.—(j) Principalmente a Francia.—(k) La jarcia y cordelería (739467 Kg) a Cuba, Argentina, Estados Unidos, Portugal, Uruguay, Argelia y Francia; las redes (61290 Kg) a Portugal, Francia y Argelia.—(l) Los tejidos principalmente a Argentina, Cuba y Puerto Rico (en 1918 principalmente a Francia, Argentina y Uruguay); encajes de hilo 637 Kg por 127400 ptas.; tejidos de punto 725 Kg por 14500 ptas.; alfombras 613 Kg por 3065 ptas.; sacos vacíos 2178874 Kg, expeditos a Argentina (1376975 Kg), Gran Bretaña (244263 Kg), Estados Unidos (71347 Kg), Francia (59818 Kg), Italia (53761 Kg), Fernando Poo (34955 Kg), Cuba (30095 Kg), Suiza y Uruguay.

El importe total de las importaciones de esta clase de artículos por España fué: 18244566 ptas. en 1916, 15147222 ptas. en 1917, 17 523333 ptas. en 1918, 10004458 ptas. en 1919, 18840771 ptas. en 1920; y el de las exportaciones: 9135367 ptas. en 1916, 8630939 ptas. en 1917, 10800415 ptas. en 1918, 8505866 ptas. en 1919, 5661669 ptas. en 1920. En 1921 el valor de las importaciones fué de 14791166 ptas., y el de las exportaciones de sólo 2611227 ptas.

El **abacá** (*Musa textilis*) muy cultivado y empleado en Filipinas (banano de Filipinas) da unas fibras textiles conocidas con el nombre de *cáñamo de Manila*.

**Seda.** Parece ser que los chinos conocían ya el *gusano de seda* 2600 años antes de Cristo. Cuando supieron preparar tejidos de seda iniciaron en seguida el comercio con otros pueblos, pero manteniendo un riguroso secreto sobre la cría del gusano y prohibiendo severamente la exportación de la simiente.

Ésta, según la leyenda, había llegado al Japón sólo 150 años antes de Cristo, importada ocultamente por la hija de un emperador chino, y de allí había pasado más tarde al resto de Asia. En Europa parece que fué importada hacia 552 por dos monjes que escondieron la semilla en el hueco de sus bastones de caña y la llevaron a la Corte de Bizancio; el emperador Justiniano favoreció entonces de todas maneras la sericultura, fuente de grandes riquezas porque en aquella época la seda costaba más que el oro; en las regiones turcas, balcánicas y griegas la sericultura se extendió en aquella época rápidamente. Pero la elaboración de la seda importada ya se había iniciado en Italia hacia el siglo III. Desde entonces hasta nuestros días ha conservado Italia en Europa la primacía en la cría del gusano y en la producción de la seda (1).

(1) La seda es producida por el lepidóptero *Bombyx mori*, cuya larva, desde el nacimiento (con el peso de  $\frac{1}{2}$  mg), en 5 semanas, nutriéndose de hojas de morera (*Morus alba*), llega al apogeo de su vida (con el peso de 3 a 5 g) después de 4 mudas o *dormidas* durante las cuales cambia la piel, y por último *sube al bosque* tomado por ramitas secas colocadas sobre las gusaneras, y se recoge en

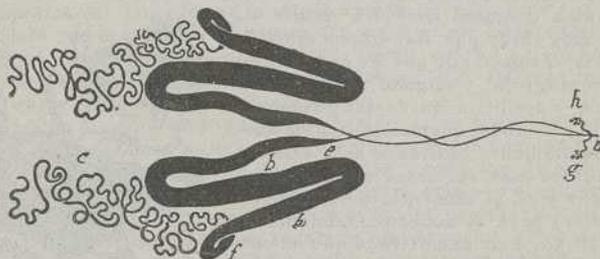


Fig. 119.—Aparato productor de la seda en el gusano; *b* tubo receptáculo, de unos 2,5 mm de diámetro, de las glándulas serígenas; *c* largo tubo rizado con fondo ciego, o aparato *secretor* de aprox. 1 mm de diámetro; *e-i*, canales excretores de 0,3 mm de diámetro, que dan dos babas que se unen en el punto *i* de la hilera mediante la sericina producida por las glándulas de *Filippi*, *h g*.

el *capullo* que ella misma se fabrica con la baba sérica segregada por dos largas glándulas que lleva el cuerpo, a los lados del tubo digestivo, llenas del precioso líquido (fibroína) (fig. 119) a través de dos aberturas finísimas de la boca (hilera del gusano), formando así dos hilos contiguos y paralelos que son en seguida unidos por un líquido (sericina) que fluye por otros dos canales próximos a la hilera, y forman aparentemente un hilo único de color amarillo con matices diversos y hasta blanco (la fig. 120 representa el hilo de dos babas visto al microscopio). En tres días el gusano se transforma en crisálida, y ésta da origen a la mariposa (10-14 días) si la temperatura del ambiente es suficientemente elevada (15-30°). La mariposa produce entonces por la boca un líquido alcalino, con el que humedece

En el siglo XII la sericultura alcanzó un gran desarrollo en Sicilia (Palermo y Messina bajo el reinado de Rugiero I) y se extendió también

un extremo del capullo, al cual perfora y del cual escapa para atender a la propagación de la especie.

La hembra pone en seguida numerosos huevos fecundados (*semillas*) y muere, como el macho, quedando así completado su maravilloso y rápido ciclo vital (fig. 121). Un kilogramo de capullos da 3 onzas de semillas. Parte de los huevos (o también de las mariposas) se seleccionan por el examen microscópico y se conservan en lugar fresco hasta la primavera del siguiente año; entonces se hacen nacer, incubándolos por un par de semanas en estufas adecuadas; los gusanitos se distribuyen en seguida a los colonos, que atienden a su desarrollo como antes hemos dicho.

En la primera mitad del siglo XIX el gusano de seda fué afectado en Italia de diversas infecciones que condujeron a la ruina de la sericultura en muchas regiones, pues mientras la producción de capullos en Italia antes de 1850 había casi llegado a los 45 millones de Kg, en 1865 se había reducido a 11 millones de Kg, pero en 1880 volvía a elevarse a 25 millones (v. estadística más adelante). En 1833, A. Bassi de Lodi estudió la enfermedad de la *calcina* por la que el

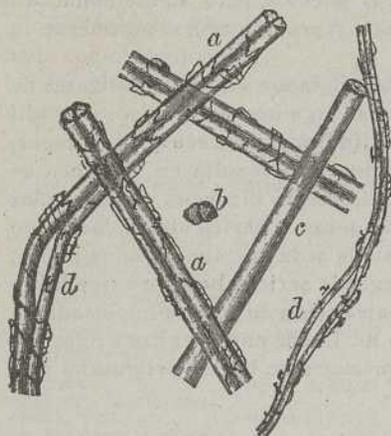


Fig. 120.—a, doble baba con escamas d; b, sección de la doble baba; c, baba aislada y lisa, después de la purga. Aumento: 120 a 180 veces.

gusano se vuelve blanco como un terrón de cal, y luego perece: ésta es debida a una criptógama o moho (*Botrytis Bassiana*, descubierta más tarde por *Balsamo Crivelli*), habiendo Bassi demostrado que no era hereditaria, sino contagiosa, y se pudo combatir con gran limpieza y desinfección de las gusaneras con anhídrido sulfuroso, quemando 10 g de azufre por m<sup>3</sup> de ambiente destinado a la cría del gusano. Estudios más recientes efectuados en Lión, en Padua y en el laboratorio de la Sociedad Cooperativa para el acondicionamiento de la seda en Milán, han demostrado que el uso del anhídrido sulfuroso hace más difícil el devanado de los capullos en las cubetas y da más desechos (también la desinfección con un gramo de solución de aldehído fórmico por m<sup>3</sup> de gusanera daña la seda).—En 1846 en Francia aparecía una nueva y grave enfermedad del gusano, que se extendió rápidamente por Italia, desde 1856, y se llamó *pebrina*, *gatina* o *atrofia*: produce ésta la rápida y general mortalidad de los gusanos y es debida a microbios especiales de forma oval o corpuscular (descubiertos por *Emilio Cornalia* de Milán); propágase a la semilla, al gusano, a la mariposa y de nuevo a la semilla, de suerte que se trata de una enfermedad hereditaria, que se previene seleccionando la semilla, para lo cual se recogen en saquitos de gasa los huevecillos, y al morir la correspondiente pareja de



Fig. 121.—a mariposa macho; la otra es hembra; b gusano o larva; c gusano que empieza a formar el capullo; d capullo; e crisálida; f hoja de morera.

en Nápoles; durante la edad media floreció sucesivamente en Toscana, Emilia, el Véneto y la Lombardía. En el siglo XIII se inició la sericicultura

mariposas, se machacan éstas en un mortero y se examina al microscopio si presentan los corpúsculos brillantes de Cornalia; deséchanse las semillas de los saquitos infectos. Otra enfermedad del gusano es la *flacidez* o *negrone* que impide la formación del capullo.

Usando mucha limpieza, desinfectando las gusaneras y verificando ensayos microscópicos sobre las semillas, se ha logrado vencer en parte las numerosas enfermedades que hacían estragos, a todas las edades, entre los gusanos. También el cruzamiento de razas ha reportado utilidad, y en Lombardía es casi general el empleo del cruzamiento chino. Los gusanos de una onza de semillas consumen conjuntamente unos 12 quintales de hojas. Algunos han propuesto desinfectar las hojas con lisoforno, con taquiol, etc., pero sin gran éxito (tampoco lo ha tenido el empleo del ozono: *Molinari*, 1908).

Para obtener buena seda con el máximo rendimiento, no se permite a la mariposa salir del capullo, porque de los capullos agujereados (*piños*) no se puede devanar bien la seda, y se producen muchos desperdicios; en la vasija de hilar, los capullos agujereados, en vez de flotar, se hunden en el baño, rompiendo la baba durante la operación. Impídense la formación de las mariposas en los capullos *ahogando* (es decir, matando) las crisálidas mediante el caldeo de los capullos en estufas especiales, donde pierden  $\frac{2}{3}$  de su peso. De este modo el sericicultor tiene también la ventaja de poder vender los capullos en la época en que los precios son más remuneradores. De 10-11 Kg de capullos frescos se obtienen 4 Kg de capullos secos, y éstos dan 1 Kg de seda. (Lámase *ahogada* la seda obtenida de estos capullos y *verde* la de los capullos con el gusano vivo.)

En Japón se crían los gusanos hasta 3 veces al año. De una onza de semillas de 25-30 g (y hasta de 40 g), se obtienen 50-60 Kg de capullos, que se venden purgados de desperdicios a precios variables de uno a otro año (de 2,50 a 4,50 ptas. el Kg antes de la guerra); se consideran como desechos o desperdicios los capullos *ocales*, *manchados*, *chapas*, *calcínados*, *incompletos*, *ligeros* y *blandos*, y los velos que los rodean y mediante los cuales están adheridos al bosque.

Los capullos ya ahogados en la estufa tienen un peso medio que varía más especialmente con la raza y oscila entre 0,5 y 0,8 g por cada capullo. La razón del peso entre crisálidas ahogadas y la seda oscila entre 1,4 : 1 y 1,6 : 1, y la longitud de la baba devanable por gramo oscila entre 900 y 1500 metros. El espesor de la baba varía entre 0,018 y 0,030 milímetros.

Los capullos se someten a la hilanza (*batido de la seda*) en las *hilanderías* poniéndolos en vasijas con agua casi hirviendo; se frotran con una brocha de hilos gruesos y duros (raíces secas) a los cuales se pegan los filamentos embrollados que cubren al capullo; entre estos filamentos existe el que luego se desarrolla regularmente y sin interrupción, hasta el fin del capullo; los otros filamentos se separan y forman el *adúcar* que se labora junto con los otros desperdicios en establecimientos especiales. Cinco a cinco (o más) se unen las babas a las devanaderas que girando producen el desenvolvimiento completo del capullo que flota en la vasija, cuya agua, muy caliente, reblandece y disuelve en parte la goma que unió los hilos, permitiendo así su desarrollo, y la goma restante, secándose de nuevo sobre la seda desarrollada, une las 5 babas en un solo hilo que constituye la seda en bruto o seda cruda; cuando un capullo queda terminado, se reemplaza por otro, de manera que se siga obteniendo un hilo homogéneo. Los capullos defectuosos se empapan y llenan de agua, y hundiéndose en la cubeta, rompen la hebra: este desperdicio forma la *atanquia*. La crisálida restante forma el 70 % del peso del capullo fresco y aun conteniendo 22 a 26 % de aceite (tomo I), úsase generalmente, una vez desengrasado, como buen abono nitrogenado (para cáñamo, etc.), a 16-18 pesetas el quintal. Los capullos que no se desenvuelven regular y completamente pasan también a los desechos y forman el *cadarzo* o *maraña*.

Los buenos capullos dan hasta 800 metros de hebra buena y el título de ésta varía de 1  $\frac{1}{2}$  hasta 4 dineros, según las variedades de las razas; la tenacidad de la hebra varía entre 5 y 12 gramos y la elasticidad entre 80 y 150 milímetros. Los hilos de 5 babas tienen tenacidad y resistencia quintupla.

en Francia, importada por emigrantes italianos. En España la habían importado ya en 740 los árabes (v. nota de la pág. 531).

Los capullos blancos y amariloverdosos dan seda blanca o casi blanca (china); los de raza amarilla dan seda amarillodorada.—En el comercio se distinguen especialmente el tipo de seda europeo, el japonés, el chino, el de Cantón, el de Bengala, el *tussah* (o seda silvestre china) y el *tussur indico* (o Perny y Milita); de cada seda existen varias calidades. Las antiguas denominaciones españolas de las diversas calidades de la seda eran: *seda joyante*, *conchal*, *medio conchal*, *de todo capullo*, *azache*, etc.

En el comercio de la seda cruda se indican las oscilaciones del título (p. ej., la seda de primera calidad de 8 a 10 dineros se indica  $\frac{8}{10}$ ; la seda *tussah* de primera, de 40-50 dineros se indica  $\frac{40}{50}$ ); el precio de la seda *tussah* (20-30 pesetas el Kg) es inferior en una mitad aproximadamente al precio de la seda fina del país; pero los precios varían mucho de uno a otro año.

Para las sedas asiáticas se indica siempre si están hiladas a la europea o a la indígena; estas últimas, al trasecanado y a la torcedura, dan muchos más desperdicios.

Con los hilos de seda cruda se preparan raramente tejidos, y los verdaderos *hilados de seda* se obtienen uniendo dos o más hilos de seda cruda y sometiéndolos a conveniente torsión para formar la *trama* y el *sirgo* u *organcin* (*urdimbre*) usados en las tejedurías.

A tal fin, la seda cruda se hace pasar de las madejas a los rodetes (*devanado*) y de éstos se hace pasar a través de horquillas de fieltro para purgar al hilo del vello, recogiénolo sobre otros rodetes (*trasecanado*).

Entonces queda el hilo pronto para sufrir la *torcedura* (impropiamente llamada filatura), que se lleva a cabo de diverso modo para la *urdimbre* y para la *trama*. Para la *urdimbre* se usan las mejores sedas y se hace sufrir primero al hilo una torsión de derecha a izquierda: se llama *hilado*, si por cada metro se han dado de 244 a 440 vueltas; *extrahilado*, si las vueltas del hilo son 440-488; y *extrahiladísimo*, si son 488-610; de estos hilos retorcidos se unen luego dos, o tres, o cuatro, y dos hilos así preparados se tuercen de izquierda a derecha con 380-450 vueltas por metro para tejidos de tafetán, 320-360 para rasos, 550-560 para terciopelos y 2200-3000 para crespones chinos; los sirgos muy torcidos se llaman *extratorcidos*. El sirgo u organcin (amarillo o blanquecino), antes de la tintura o del blanqueo, se purga (*desgomado*) sometiéndolo por media hora a baños hirvientes de jabón neutro (25-30 % de jabón sobre el peso del hilado); para eliminar completamente la goma y obtener el máximo brillo, se hace hervir en un segundo baño, menos concentrado, de jabón (cochura) y eventualmente en un tercer baño; el sirgo cocido (o *seda cocida*) en estas operaciones ha perdido aproximadamente 25 % en peso. Cuando el sirgo se tiñe en colores claros y delicados, sufre un tratamiento especial, *azufrándolo* o tratándolo con agua oxigenada *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 379); el sirgo de *tussah* (pardusco) se blanquea solamente con el agua oxigenada.

Para preparar la *trama*, el hilo crudo no se tuerce, sino que se unen de 5 a 10 hebras, y aun más, y después se tuerce, pero sólo con 80 a 125 vueltas. La purga con jabón se lleva a cabo a 35° y la materia colorante se destruye fácilmente en un baño de agua regia (formando por dilución una solución acuosa de 2 1/2 a 3° Bé), durante 1/4 de hora a 20-25°, lavando después con agua. La trama blanca (llamada *suavizada*) ha perdido en estas operaciones sólo 5 % del peso, y si está destinada a tintes claros, delicados, también se somete al azufrado. Si se desea una trama muy brillante para efectos especiales en los diseños de los tejidos, se somete como el sirgo a la cocción.

Los *desperdicios*, es decir, los *capullos ocales* (formados por dos larvas encerradas en la misma envoltura y cuya seda no se desenvuelve con los tratamientos ordinarios), los capullos desmariposados (agujereados o *pitos*, y agujereados por ambas partes u *horadados*), la *estopa* o desecho de las torceduras, que se eleva a

En 1443 Florencia contaba 84 grandes manufacturas séricas, y en 1580 Milán empezaba a adquirir la supremacía, aunque más tarde decayó para resurgir en la segunda mitad del siglo XIX; en Como existían en 1804 920 telares, y en 1858, 2800, mientras Lión poseía en 1685, 10000, en 1834, 40000 y en 1852, 65000 (1). Sólo en el siglo XX, después de diversos frac-

2 1/2 % en las sedas italianas y a 8 % en las asiáticas, la atañquia, etc., los capullos manchados, los *calcinados*, los capullos débiles o incompletos (de gusanos inertes, llamados *vacas*), los trapos de seda, los desperdicios de las torceduras, etc., formando todos juntos del 25 al 35 % de la cosecha de capullos y pasando generalmente con el nombre genérico de borras (a 5 u 8 pesetas el Kg antes de 1914; pero el verdadero adúcar costaba a 8 ó 9 pesetas, mientras los ocales y los *filadiz* costaban la mitad), se elaboran de manera parecida al algodón y a los trapos de lana (exceptuando los ocales, que se elaboran a la cubeta con títulos gruesos: 80-250 dineros), obteniendo por medio de máquinas especiales, de cardas y de peñadoras, primero una especie de seda en rama y después en mechas y cordoncitos de fibras paralelizadas que se prestan, como en la filatura del algodón, a ser transformadas en hilados llamados *hiladillos* o *schappes* (organcín *schappe* cocido, trama *schappe* suavizada), de los cuales se hace gran consumo porque cuestan sólo la mitad de lo que cuesta la seda pura, y substituyen muy bien a ésta en ciertos tejidos (terciopelos). En la cardadura y en el peinado de la *schappe* se obtienen desperdicios que se hilan también. En Italia, una gran sociedad, con 7 establecimientos, ejerce una especie de monopolio en esta industria: elabora desperdicios extranjeros y parte de los italianos, para los cuales ha conseguido que el gobierno estableciera un pequeño impuesto de exportación, en perjuicio de los hilanderos, así como un derecho de entrada protector sobre los hilados extranjeros de desperdicios.

(1) En España la industria sericícola había tenido en otros tiempos la mayor importancia. *San Isidoro* de Sevilla da cuenta de lo arraigada que estaba en su época dicha industria. En los siglos XI, XII y XIII los árabes fomentaron el cultivo de la morera y la cría del gusano de seda y dieron un gran impulso a las industrias derivadas. En el siglo XIV Cataluña, Granada, Toledo y Valencia producían grandes cantidades (el nombre de «*Lonja de la seda*» con que todavía se conoce la Lonja de Valencia atestigua el antiguo desarrollo del mercado sericícola valenciano). En los siglos XV y XVI un millón de habitantes de Andalucía se ocupaba en la elaboración de hilados y tejidos de seda. En 1519 se contaban en Sevilla 16000 telares de seda y en su provincia llegaron a contarse 120000. Durante el siglo XVII los principales centros españoles de exportación fueron Córdoba, Málaga, Almería, Valencia y Barcelona. Bajo el reinado de la casa de Austria decayó la producción española y hasta Carlos III no se encuentra un impulso que tienda a renovar su antiguo esplendor. Durante el siglo XIX las vicisitudes políticas dejaron sentir su pernicioso acción sobre la producción y el trabajo de la seda, y habiéndose presentado hacia la mitad del mismo siglo la enfermedad llamada en provenzal y en catalán *pebrina* (producida por el *Nosema bombycis*, plaga que se pudo vencer, gracias a los estudios de *Pasteur*, mediante el empleo de simiente seleccionada; véase también lo expuesto acerca de esta enfermedad en la página 528), desalentáronse los productores, y para atajar radicalmente el mal abandonaron la cría del gusano y el cultivo de la morera. A fines del siglo XIX y principios del XX los gobernantes dedicaron alguna atención a este importante ramo de la producción nacional, y con la creación de estaciones sericícolas (Murcia) se ha logrado fomentar un poco el cultivo de la morera, la cría del gusano y el mejoramiento del precio del capullo. Desde el punto de vista industrial merecen citarse los notables esfuerzos del «*Colegio del Arte Mayor de la Seda*» de Barcelona.

Desde 1917 viene ejerciendo en la región valenciana un fervoroso y meritísimo apostolado el *Colegio del Arte Mayor de la Seda* de Valencia. No ha dejado resorte por tocar para el fomento de la cría del gusano y de las plantaciones de la morera: artículos periodísticos, sesiones cinematográficas, enseñanza ambulante, ofrecimientos gratuitos de semillas de gusano y plantas de morera, presio-

sos, se extendió la sericicultura por Austria, Hungría, Rusia meridional y asiática. Floreció hasta nuestros días en el Trentino, Istria y Dalmacia. Inseguro es el éxito en Baviera (de 1832 a 1836 cultivando como morera el *morus alba* no injertado, pero luego decayó). En estos últimos años se trata de introducir la sericicultura en la América meridional. En Tripolitania se conocía desde la época de la dominación árabe, y hoy todavía se desarrolla allí muy bien la morera, pero sólo se aprovecha de ella el fruto; los ensayos realizados desde 1915 en la Tripolitania italiana dieron resultados muy satisfactorios.

En Francia se abandonó y estorbó la sericicultura durante la gran revolución, porque su florecimiento se debía al lujo de las clases ricas, pero más tarde prosiguió su desarrollo.

La seda cruda está formada por 60-70 % de *fibroína* (principal componente de la seda pura), 25-35 % de *sericina*, que es la goma que reviste y mantiene unidas las babas y se puede eliminar con baños calientes de jabón y sólo en parte con agua caliente. Atribuyéronse a la fibroína varias fórmulas químicas:  $C_{15}H_{20}N_5O_8$  (*Schützenberger*) o  $C_{74}H_{107}N_{24}O_{25}$  (*Bourgeois* 1875). Del punto de vista químico tintóreo, la seda tiene el carácter de un aminoácido (o del correspondiente anhídrido interno), pero el carácter ácido está más marcado que en la lana. El desdoble de la fibroína mediante ácido clorhídrico da glicocola, ácido aminopropiónico, tirosina, l-leucina, l-fenilamina y otros aminoácidos (*E. Fischer*).

A la *sericina* se atribuye la fórmula  $C_{19}H_{15}N_5O_8$  y es muy semejante a la fibroína, pero contiene muchos diaminoácidos; algunos creen que el gusano contiene sólo fibroína, pero que en el momento de la producción del hilo, bajo la acción del aire y de la humedad, ésa se transforma superficialmente en sericina. El color amarillo de ciertas sedas crudas es debido a una materia colorante natural, la *carotina* (hidrocarburo de *Dubois*).

Al microscopio, la seda cruda se presenta en hilos cilíndricos, de superficie no muy lisa, formados por dos babas unidas por la sericina, que se percibe distinta de la porción interna (fibroína) y cubierta ligeramente por una substancia adherente soluble en agua caliente, a diferencia de la sericina que sólo se disuelve en una solución acuosa caliente de jabón.

La *tintura de la seda* en muchos casos es semejante a la de la lana, especialmente en el caso de colorantes sobre mordente. Pero en todo caso

---

nes sobre los terratenientes, autoridades, compañías de ferrocarriles, a todo ha acudido, para lograr su objetivo, con un celo ejemplar. Así ha llegado a distribuir en un quinquenio (1917-1921) hasta 86137 plantas de morera, consiguiendo además que los alcaldes las hicieran plantar en los paseos, los ingenieros de Obras públicas en las carreteras, la Compañía de ferrocarriles del Norte en los terraplenes de las vías férreas; ha instalado una cámara regional de invernación de semillas de gusanos de seda en Requena, donde pueden conservarse 5000 onzas de semillas; ha procedido a muchos millares de análisis microscópicos de semillas, etc. Ante tan perseverante esfuerzo, cabe esperar que pronto resurjan con todo su esplendor la sericicultura y la industria sedera valencianas.

No estará de más señalar aquí que en otras localidades, entusiasmos esporádicos no organizados como los del Colegio de Valencia, han despertado efímeras aficiones a la cría del gusano, cuyo resultado inmediato ha sido el exterminio radical de las moreras existentes, vestigio de antiguas plantaciones de las épocas en que la sericicultura había constituido una fuente de riqueza para el país.

la seda debe estar bien purgada antes de la tintura, y como en las filaturas y tejedurías se baña la seda con algún apresto (emulsiones jabonosas, emulsiones con aceite de vaselina, féculas solubles, etc.) para facilitar el trabajo y hasta alguna vez para aumentar un poco el peso de la seda, tanto los hilados como los tejidos, aun siendo blancos, se someten si conviene a una nueva y rápida purga con soluciones calientes (80-85°) de jabón y un poco de carbonato sódico y después se enjuagan bien con agua tibia (1). Si el género debe quedar blanco, se pasa a los azufra-dores o a los baños de agua oxigenada, y por último se comunica el crujido característico de la seda pasándola por un baño con 1-2 % de ácido sulfúrico o acético, centrifugando y dejando secar sin previo enjuague.

La tintura se hace, en general, en baños jabonosos, empleando  $\frac{1}{3}$  a  $\frac{1}{4}$  del baño de jabón que queda después de la purga de la seda cruda, acidulando con ácido sulfúrico, hirviendo y agitando; en esta emulsión se inmerge y manipula un poco la seda, luego se extrae, se diluye el baño con agua, se agrega el colorante (ácido o básico) y se inicia la tintura a 35-40° y se va subiendo lentamente hasta casi la ebullición.

Los colorantes ácidos se fijan sobre la seda también en simple solución acuosa acidulada caliente, pero los tintes son menos nutridos. Terminada la tintura, se pasa al baño de avivamiento ácido para dar el crujido a la seda; este crujido es tanto más marcado cuanto más fuertemente ácido y más caliente ha estado el baño de avivamiento, pero el ácido que queda en la fibra seca la ataca lentamente en menoscabo de la tenacidad y de la elasticidad.

En la actualidad la seda de ordinario se *carga*, es decir, se impregna de sustancias heterogéneas (orgánicas e inorgánicas) para aumentar su peso (del 30 al 40 %, y a veces para el negro hasta 300 % y más). La seda tiene en efecto la propiedad de absorber de las soluciones grandes cantidades de tanino; éste puede ser fijado mediante sales y entonces puede la seda absorber nuevamente tanino, y así sucesivamente; se pueden también precipitar repetidamente sobre la seda sales metálicas insolubles (sales de estaño, fosfatos, silicatos, etc.). Para obtener p. ej. seda blanca cargada, se inmerge por una hora la seda purgada en un baño de 25 a 30° Bé de cloruro estánnico (habíase usado en otro tiempo el *pinksalz*  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ , *Quím. inorg.*, tomo II, pág. 396, pero hoy se usa en preponderancia la sal de estaño cristalizada  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), luego se manipula durante 30-40

(1) Es generalmente necesario establecer antes de la tintura cuál será la pérdida de peso de la seda por la operación del desgomado o purga. Se sabe que las sedas italianas blancas pierden 21,5 % por término medio, las japonesas 20 %, las de Cantón y chinas 24 %, la seda cruda amarilla italiana 24 %, la seda *schappe* 4 %, y para determinar esta pérdida, que comprende también las posibles cargas de los hilados con vaselina, jabones, aceites, glicerina, etc., se procede del modo siguiente: en 1 litro de agua común caliente se disuelven 15 g de buen jabón de Marsella viejo, se manipulan 50 g de seda, se deja hervir débilmente durante media hora, luego se extrae, se exprime o se centrifuga, se hace hervir nuevamente por media hora en otro baño jabonoso nuevo igual al primero y después se lava a fondo con agua hasta que este líquido queda límpido; se centrifuga y se deseca en estufa hasta peso constante. La pérdida de peso al desgomado se refiere a 100 g de seda seca (por lo tanto, se debe tener en cuenta que la *humedad normal* de la seda es de 11 %).

minutos en un baño caliente de fosfato bisódico a 4-5° Bé, se lava un poco con agua, se pasa a otro baño de silicato sódico a 3-4° Bé, se lava otra vez y se vuelve a comenzar la misma serie de baños (cloruro estánnico, fosfato y silicato) varias veces, según el grado de carga que se desea alcanzar; repitiendo la operación 5 veces se obtiene una carga de 100-120 % (duplicación del peso) (1). La seda cargada puede ser teñida, y en la pre-

(1) El fenómeno de la carga se explica, según Sisley (1911), considerando la seda como un *coloide* (*Quím. inorg.*: tomo I, págs. 148 y 155) que adsorbe establemente los hidrogeles (p. ej. los estánnicos) con diversas sales de ácidos polibásicos. Muchas substancias, aun dando precipitados y sales insolubles, no sirven como carga, porque no son retenidas establemente por la fibra de la seda, y por el lavado y la tintura se eliminan, o no quedan teñidos. Las cargas que han dado mejores resultados prácticos son: 1.º las de hidrato de estaño (usado ya en 1869 en una tintorería de Lión); 2.º de fosfato de Sn; 3.º de silicofosfato de Sn; 4.º de silicofosfato de Sn y de Al. Sisley (1896) demostró, y Fränchel y Fasal (1897) y Severini (1906) confirmaron, que la carga era debida a un fenómeno estrictamente físico y no químico, porque el baño de carga no sufre ninguna modificación química ni ninguna concentración. Cuando se lava con agua la seda impregnada de cloruro estánnico, el precipitado de hidrato de estaño que se forma abundantemente por hidrólisis no es fijado por la seda, y procede del cloruro que se hallaba en la superficie del hilo, mientras que el *adsorbido* queda inalterado como una especie de solución coloidal de hidrato de estaño en ácido clorhídrico: el ácido se difunde en la fibra y es retenido por ella, mientras el hidrato de estaño queda fijado como gel que no influye en el tacto y en el brillo de la seda. Puede evitarse la adsorción del cloruro estánnico si la seda precedentemente ha absorbido tanino. Una madeja de seda que haya absorbido 11 % de tanino fija durante 12 horas en un baño de cloruro estánnico a 30° Bé, sólo 1,25 % de SnO<sub>2</sub>, mientras una madeja sin tanino, en el mismo baño, fija aproximadamente 12 % de SnO<sub>2</sub>, y respecto a la tintura, absorbe distinta cantidad de colorante. El hidrato de estaño que por el lavado se forma sobre la fibra es Sn(OH)<sub>2</sub>, es decir, SnO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, que retiene pequeñas cantidades de HCl, y por esto la seda lavada se pasa por un baño de carbonato sódico, con el cual el óxido de estaño forma un compuesto inestable de CO<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, que se descompone con los ácidos regenerando un hidrato de estaño insoluble en los ácidos y en los sucesivos baños de SnCl<sub>4</sub>.

Cuando se hace hervir la seda lavada que retiene SnO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, o se trata con los baños de jabón, separa, establemente fijado, el hidrato SnO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, o sea OSn(OH)<sub>2</sub>, el cual empero tiene poca afinidad para fosfatos y silicatos (*Gianoli*, 1907). Con la carga al cloruro estánnico se tiene un aumento regular de 10-12 % en peso por cada operación repetida sobre la misma seda. En la carga con fosfato de estaño (después del baño de cloruro se pasa la seda a un baño de fosfato bisódico caliente y luego se lava a fondo y se repite si conviene la operación), por la primera operación se obtiene un aumento de peso, p. ej. de 20 %, pero luego aumenta la proporción, y a la tercera operación el aumento de peso puede ser de 35 %, etc. La seda de por sí no tiene afinidad para las sales de ácidos polibásicos (fosfórico, wolfrámico, etc.), pero si primero se ha pasado por los baños de sal de estaño, las fija p. ej. en forma de SnO<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> o SnO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>HNa<sub>2</sub> (fosfoestannato sódico insoluble en agua, soluble en soluciones concentradas de fosfato sódico), y sólo los fosfatos que contienen grupos OH se fijan con el estaño, mientras el fosfato trisódico y el profosfato sódico no se fijan. Los arseniatos se comportan como los fosfatos. Si al baño de cloruro se hace seguir el de carbonato sódico, se fija luego menos fosfato sódico. Con el avivamiento de la seda en baños ácidos, todo o gran parte del sodio es expulsado. Cuando la seda ha sufrido el primer baño de carga al fosfoestannato de sodio, se lava y se pasa otra vez por el baño de cloruro estánnico, y entonces ocurre una doble descomposición, fijándose sobre la fibra fosfato de estaño insoluble y pasando al baño cloruro de sodio soluble, mientras la seda se impregna con nuevo SnCl<sub>4</sub> que fija hidrato de estaño sobre la fibra mediante el lavado; este hidrato de estaño forma nuevo fosfoestannato

paración del negro se puede aumentar aún notablemente la carga pasando primero la seda cargada blanca (y lavada con un poco de sosa) por un baño frío de *orin* o *herrumbre* (solución ligeramente ácida de sulfato férrico básico, obtenida calentando una solución de sulfato ferroso con ácido sulfúrico y nítrico), lavando un poco la seda así revestida de óxido de hierro y pasándola después a un baño de ferrocianuro potásico (acidulado con HCl) que la tiñe de azul; después se sumerge en un baño tánico casi hirviendo (p. ej., extracto de castaño), luego en un baño estánnico para fijar el tanino, y finalmente en un baño caliente de extracto de campeche, para obtener un hermoso *tinte negro* intenso; por último, se enjuaga en una solución jabonosa o en una emulsión

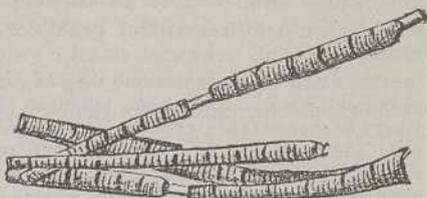


Fig. 122

aceitosa acidificada, se aviva en baño de ácido sulfúrico, se centrifuga y se deseca. Repitiendo 10 ó 15 veces los baños tánicos y metálicos, se obtienen sobrecargas hasta de 300 y 400 %. La seda negra cargada al 400 % y en parte atacada, vista al microscopio presenta una fuerte incrustación alrededor del hilo (fig. 122); además pierde gran parte de su resistencia y bajo la acción de la luz solar es rápidamente corroída (los paraguas negros de seda muy cargada, se cortan aun sin usarlos). O. Meister, de Zurich (1902), y luego independientemente G. Gianoli, de Milán (1904

nato sódico cuando se pasa a otro baño de fosfato bisódico, mientras el fosfato de estaño, antes formado sobre la fibra, fija el sodio del baño de fosfato bisódico para formar también fosfoestannato sódico, y el baño, empobrecido en sodio, va volviéndose cada vez más ácido y la carga de la seda va aumentando en los baños sucesivos.

Obtiénese aún una carga más elevada si la seda al fosfoestannato sódico se pasa a uno o más baños de silicato sódico más o menos concentrados y más o menos calientes; de este modo, parte del residuo fosfático unido al óxido de estaño es substituído por sílice y se forma el compuesto  $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{OSnO}_3$ ; el baño de silicato se vuelve ácido y después contiene fosfato trisódico. Con el avivamiento ácido esta seda pierde fácilmente el sodio, porque se forma trisilicato de estaño insoluble. Esta carga fué patentada por Neuhaus en 1893, pero ya se había usado en Francia.

Las cargas más elevadas sobre seda se obtienen haciendo suceder a los repetidos baños de fosfato, un baño de una sal de alúmina, como propuso Puller, de Crefeld (pat. franc. 254659 del 1906); de este modo la alúmina se fija en estado de fosfato y pasa a la solución poco sodio; después del lavado esta seda se pasa al baño de silicato sódico y entonces adquiere la propiedad de fijar mucha más sílice que en el caso antes descrito de Neuhaus, y con el avivamiento ácido la seda casi nada pierde, porque la alúmina ha substituído al sodio del silicofosfato de estaño.—Nicolle y Sisley (1911) hallaron que en vez de alúmina se pueden usar otras varias sales, de las cuales, sin embargo, sólo las de zinc dieron resultados prácticos.

Esa teoría general de Sisley sobre el fenómeno de la carga no es aceptada unánimemente, y así P. Heermann (1904-1911) sostiene que durante el baño de la seda en la solución de cloruro estánnico, ésta disminuye su concentración y parte del estaño se fija también cuando luego se lava la seda con agua; también se cree que la fórmula de las sales que se fijan sobre la seda es distinta de la dada por Sisley.

D. R. P. 163622), han hallado el modo de eliminar en gran parte este inconveniente de la corrosión, pasando la seda por baños de sulfocianato. En 1906 la «Società della stagionatura della seta» de Milán, a consecuencia de los estudios de *Sisley*, de Lión, y de *Gianoli* y *Colombo*, pidió una patente en América para preservar la seda cargada, haciéndola pasar por un baño de tiourea ligeramente acidulado con ácido nítrico; la patente americana núm. 873902 se concedió en febrero de 1908 y parece que ha dado magníficos resultados prácticos (1). *O. Meister* (1910) propuso pre-

(1) Para la *determinación de la carga de la seda* se hacen hervir 2 g de seda por 2 horas en un baño jabonoso (30 g de jabón por litro), y después por 1 hora al menos (para expulsar el amoníaco) se hace hervir en un baño de carbonato sódico a 1°5 Bé, substituyendo paulatinamente al agua evaporada; se enjuaga bien con agua, se deseca y se emplea 0,6 a 0,8 g para una determinación de nitrógeno (como propuso *Sainte Claire Deville* en 1878) por el método de *Kjeldahl* (tomo I, pág. 16; pero basta calentar pocos minutos, sin espesar la decoloración del ácido sulfúrico, como demostró *G. Colombo* en 1920) para deducir la cantidad de verdadera fibroína, sabiendo que a una parte de nitrógeno corresponden 5,455 partes de fibroína. En el caso de seda negra que contenga cianuros (azul de Prusia), éstos deben ser previamente eliminados. *P. Sisley* (1907), para atacar lo menos posible a la fibroína, la separa del siguiente modo: 2 g de tejido se hacen hervir por 10 minutos en ácido acético al 25 %, se lavan y se escaldan por 10 minutos a 50° en una solución al 3 % de fosfato sódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ), se lava otra vez y se hace hervir por 20 minutos en un baño al 3 % de jabón y 0,2 % de sosa; se repite este último tratamiento, se lava, se deseca y se determina el nitrógeno. El tanto por ciento de carga *p* (aumento de peso sobre el peso de la seda antes de la purga y de la tintura) se calcula así:  $p = \frac{g-c}{c} \times 100$ , indicando *g* el peso de la seda teñida, *c* el peso de la seda en bruto (es decir, fibroína + sericina + 11 % de humedad, o bien fibroína + pérdida normal al desgomado, 21,5 ó 24 %). Se dice que una seda está cargada al 50 %, cuando de 1000 g de seda en bruto se obtienen 1500 g de seda teñida.

En estos últimos años se ha aplicado otro método semejante para determinar las cargas ordinarias de silicofosfatos de estaño: 2 g de seda cargada, con grado de humedad conocido (p. ej. 10 %) se tratan durante una hora en cápsula de platino con 100 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa fría de ácido fluorhídrico al 2 %; después se separa el líquido y se agregan otros 100 cm<sup>3</sup> de la misma solución fluorhídrica; que queda en contacto con la seda durante otra hora, se lava siete veces con 150 cm<sup>3</sup> de agua destilada cada vez, se exprime y se deseca a 100-105° hasta peso constante. Si este peso resulta, p. ej., de 0,95 g, la diferencia con el peso seco de que se ha partido indica la cantidad de carga que se encuentra en la seda y se calcula así: 2 g de seda húmeda = 1,8 g de seda seca, y 1,8 - 0,95 = 0,85 (carga); si para la seda bruta se calcula 24 % de pérdida al desgomado, la carga sobre la par será 0,95 : 0,85 = 76 : *x* (76 es el % de seda que queda después de la purga) y *x* = 68; por lo tanto la seda seca teñida o cargada contiene 76 partes de seda purgada seca, ó 100 partes de seda bruta y 68 partes de carga, total 144, o sea la seda estaba cargada con 44 % sobre la par.—No obstante, *Gianoli* y *Colombo* (1907) demostraron que en algunos casos, cuando se ha formado sobre la fibra ácido metaestánnico, fijando p. ej. las sales de estaño con carbonato sódico, el ácido fluorhídrico, aunque vaya seguido de un baño de HCl, no elimina toda la carga; más seguro sería por lo tanto el antiguo método, o bien usar primero sosa y después bioxalato potásico. *P. Heermann* (1909) propone modificar el tratamiento alternado de ácido clorhídrico y potasa cáustica (*Ristempart*, 1908) del negro sobre sal de estaño y cachú, usando en vez de potasa cáustica una solución en partes iguales de potasa cáustica normal y glicerina concentrada (28° Bé), pues esta última preserva bien a la seda, y disuelve también fácilmente al azul de Prusia (tratando por una hora en frío y por 10 minutos a 80°) dejando inalterado el óxido y el tanato de hierro.

servar de corrosión la seda cargada mediante aldehído fórmico bisulfítico (baño al 1-5 %) y *Berg y Janhoff* (1911) prefieren usar hidroxilamina. También se ha propuesto un baño de *diastofor* (tomo I pág. 212) después de la tintura. Las sedas cargadas con  $ZnCl_2$  se preservan con baños de tiosulfatos (*Herzig* 1908).

**ESTADÍSTICA.** La importancia de la industria sericícola no se debe apreciar solamente por el valor de los hilados y tejidos que produce, sino que hay que tener en cuenta que sólo en Italia dependen de ella los intereses de decenas de millares de aldeanos que con un trabajo extraordinariamente intenso y cuidadoso en pocas semanas crean una riqueza nacional de más de 100 millones de liras de capullos, que por otros millares de obreros, en las hilanderías, filaturas, telares y tintorerías es quintuplicada. Millares de obreros están también ocupados en los establecimientos para la selección de las semillas de gusano y para la elaboración de los desechos de seda.

La producción de capullos en diversas naciones corresponde a las siguientes cifras:

	1907	1910	1913	1914	1916	1920
Austria . . . Kg	2556 447	2095 390	1 645 623	1 945 000	—	—
Hungría . . . »	1 407 155	1 876 859	—	—	—	—
Bulgaria . . . »	1 931 519	1 828 748	1 000 000	—	—	—
España (1). . . »	1 210 610	1 413 360	1 175 000	1 534 000	—	—
Francia . . . »	8 396 201	3 269 709	4 417 426	5 067 892	2 820 037	—
Italia (2) . . . »	57 058 000	43 327 000	32 000 000	46 180 000	25 830 000	20 600 000
Rumania . . . »	436 058	215 120	—	—	—	—
Rusia . . . »	—	11 966 565	—	—	—	—
Serbia . . . »	143 692	362 016	—	—	—	—
Turquía . . . »	18 000 000	17 086 330	—	—	—	—
Japón (3) . . . »	129 634 533	146 284 124	171 967 580	165 456 756	214 061 500	—
Corea . . . »	—	522 400	—	1 732 300	—	—

La producción mundial de seda bruta (excluido el consumo local del Extremo Oriente, que está evaluado en unos 55 000 quintales para China, y 47 000 quintales para el Japón, en 1906, y  $\frac{1}{3}$  más en 1907) corresponde a

(1) La simiente de gusano de seda importada por España fué 1 984 Kg en 1911, 2 659 Kg en 1912, 2 406 Kg en 1913 por 651 544 ptas.; 3 417 Kg en 1916; 1 910 Kg en 1917; 2 695 Kg en 1918; 2 695 Kg en 1919; 2 655 Kg en 1920 por 718 566 ptas., proveniente toda de Francia. La exportación, generalmente nula, fué de 13 Kg en 1918 y de 34 Kg en 1920 por 8 500 ptas. En 1921 la importación fué sólo de 75 Kg (de Francia) y la exportación fué nula.

(2) En Italia la producción fué dada por unas 12 000 000 onzas de simiente (1 onza = aprox. 30 g, contiene unos 40 000 huevos) y está distribuida entre las diversas provincias como sigue: 38 % a la Lombardía, 19 % al Piamonte, 21 % al Véneto, 7 % a la Emilia, 5 % a las Marcas y Umbría, 5 % a Toscana y Lacio y 5 % a la Italia meridional e insular. El precio por kilogramo de capullos puros oscilaba en la anteguerra entre 2,50 y 4 liras; en 1920 llegó a 25 liras; en 1921 bajó a 12-15 liras.

(3) En el Japón se hace una segunda cría de gusanos en verano y aun una tercera en otoño (gusanos bivoltinos y trivoltinos). La producción de capullos viene dada por 60 % en primavera, 12 % en verano y 28 % en otoño.

El Japón produce también mucha seda silvestre verde, del *Bombyx Yama-mai*, que se nutre de hojas de castaño y roble. El gusano de seda silvestre de la India se alimenta de hojas de ricino.

las siguientes cifras, pudiéndose calcular el valor en 40-45 liras el Kg para la seda en bruto italiana (antes de 1914):

PAÍS	1886-890	1896-900	1901-905	1906	1909	1913
	med. an.	med. an.	med. an.			
Italia . . . . . Q.	33 110	42 150	43 260	47 450	42 500	35 400
Francia . . . . . »	6 920	6 500	5 910	6 050	6 740	3 500
España . . . . . »	720	830	800	560	800	820
Austria-Hungría . . . . . »	2 650	2 720	3 150	3 420	3 800	2 600
Anatolia (Brusa) . . . . . »	1 860	4 020	5 180	5 540		
Siria y Chipre . . . . . »	3 030	4 560	4 870	4 700	15 700	11 300
Salónica-Adrianópolis . . . . . »	1 340	1 620	2 350	2 570		
Estados Balcánicos . . . . . »	—	470	1 410	1 850	3 150	1 250
Grecia y Creta . . . . . »	21	410	640	750	700	2 100
Cáucaso . . . . . »	—	2 760	3 910	4 550	5 400	3 850
Turkestán . . . . . »	94	1 680	4 680	6 280		2 250
China: Exportación de Shanghai . . . . . »	27 570	45 080	42 270	42 620		58 000
» » Canton . . . . . »	1 277	20 210	21 280	19 620	157 200	27 000
Japón: Exportación de Yokohama . . . . . »	20 560	34 590	48 650	59 920		118 500
India: Exp. de Calcuta y Bombay . . . . . »	4 360	2 930	2 560	325		1 000
Total mundial. . . . . »	116 000	170 530	190 920	209 130	242 000	270 000

En China, mientras tiende a disminuir la exportación de la seda real, aumenta la de la *seda silvestre* (o *tussah*), producida por el *Anteraea mylitta*, y fácilmente reconocible por el examen microscópico (fig. 123). China exportaba en 1900, 1260 000 Kg; en 1903, 1325 000 Kg, y en 1904, 2 000 000 Kg.

A la cantidad de seda producida por Italia con los capullos indígenas, debe agregarse la seda en bruto producida con capullos importados de otros países, que se eleva a 3 000 quintales de seda en 1893, 7 320 quintales en 1898, 11 000 quintales en 1903 y 13 000 quintales en 1906. La importación anual media, de 1901 a 1905, de capullos, calculada en peso seco, fué de 37736 quintales (46 000 quintales en 1906), con un rendimiento medio de 1 Kg de seda por 4 Kg de capullos secos (a 9-12 liras el Kg) o por 11,5 Kg de capullos verdes.



Fig. 123

A los 60 000 quintales de hilados en bruto producidos por Italia, se agregan 24 000 quintales de seda floja importada del Extremo Oriente para ser hilada y retorcida en Italia; pero sólo 10 000 quintales de hilados son tejidos en Italia, exportándose los restantes (50 000 quintales de seda floja y 39 000 quintales de seda retorcida).

Calcúlase que en Italia, en 1903, debían existir más de 61 000 vasijas (en 1901, 54 000), encargadas a 95 000 obreros, para el batido de la seda, (100 vasijas requieren 10-12 quintales de combustible por día), más de 1 667 000 husos, de los cuales 962 000 para hilados y 705 000 para el retorcido (en 1891, un total de 1 500 000 husos) con 54 000 operarios, y 20 000 telares (la mitad de ellos mecánicos, que baten de 100 a 160 pasadas por minuto, y otros tantos a mano, que baten 50-60 pasadas por minuto) con 30 000 operarios (en 1891, 10 000 telares), casi todos en la provincia de Como y países limítrofes. Las  $\frac{8}{10}$  de los operarios empleados en la industria sericícola son mujeres.

La textura sérica italiana podría recibir un incremento mucho mayor, porque mientras Italia produce sólo 80 millones de liras de tejidos de seda, Suiza produce 140 millones con 35000 telares (1), Francia 490 millones con 140000 telares (2), Inglaterra unos 340 millones (e importa por 220 millones) con 87000 telares, y otros tantos posee Alemania. Debe observarse que si Italia tejiese los 200 millones de hilados que exporta,

(1) *Suiza* tiene dos centros importantísimos, en Zurich y en Basilea, en continuo incremento para la elaboración de artículos séricos; pero su producción en capullos ha ido siempre decreciendo. En el cantón del Tesino, donde se cría el gusano de seda, la producción de capullos ha bajado de 187500 Kg en 1872, a 58000 Kg en 1904, pero a estas cifras ha correspondido un aumento en la importación de seda en bruto de China, Japón e Italia. De 514400 Kg en 1893, la importación ha pasado a 637000 Kg en 1902 por valor de 24 millones de pesetas; pero aproximadamente  $\frac{1}{3}$ , después de haber pasado por la torcedura en los establecimientos suizos, se exportó a Alemania, Rusia e Italia. En el solo cantón de Zurich funcionaban en 1900 unos 21000 telares de mano y 13330 telares mecánicos para telas todas en seda o mixtas.

La exportación suiza de tejidos de seda pura en 1903 era de 966700 Kg por valor de 62652000 pesetas, a los cuales se agregan 14  $\frac{1}{2}$  millones por tejidos mixtos, mientras que en 1903 la exportación de tejidos de seda fué de 1760300 Kg por valor de 94  $\frac{1}{2}$  millones de pesetas (comprendidos 4  $\frac{1}{2}$  millones de gasas para cedazos, a los cuales se agregan 12  $\frac{1}{2}$  millones de tejidos mixtos); la importación total de Suiza en el mismo año fué de 149000 Kg por 8270000 pesetas de tejidos de seda, y 2800000 pesetas de tejidos mixtos. La mitad de la exportación se dirige a Inglaterra.

Para Suiza se debe tener en cuenta también la industria de las cintas y de los recamos de seda, que está en continuo desarrollo. En efecto, la exportación registra las siguientes cifras:

	<i>Cintas de seda</i>	<i>Cintas mixtas</i>	<i>Recamos de seda</i>
1900	257000 Kg por 16800000 ptas.	282800 Kg por 14998000 ptas.	40000 Kg por 7019000 ptas.
1902	353400 > > 20069000 >	245600 > > 13248000 >	59600 > > 9559000 >

*Alemania* era una gran importadora de seda en bruto (unos 3 millones de Kg, en gran parte procedentes de Italia), y además de cubrir su consumo interior, exportaba gran cantidad de artículos elaborados.

*Rusia* consumía unos 1500000 Kg de seda en bruto.

(2) No son menos interesantes las condiciones de la industria sericícola de *Francia*, a pesar de que la producción de capullos frescos es sólo de 8 millones de Kg (1905). La importación de seda en bruto se calcula en 9 millones de Kg, y la industria de la seda (casi toda concentrada en Lión) ocupa uno de los primeros rangos entre las industrias francesas. En el departamento de Lión se cuentan más de 25000 telares mecánicos destinados a la confección de tejidos de seda, a los cuales se agregan un número mayor de telares de mano. El gobierno francés, para fomentar la hilatura directa de los capullos y disminuir la importación de la seda en bruto, aumentando la de capullos, tiene establecido desde 1892 un premio de 400 francos por cada nueva vasija de 4 cabos en las hilanderías. Pero el efecto ha sido inferior a las esperanzas que se habían alimentado.

Mientras en 1893 la producción de los artículos de seda estaba evaluada en 379 millones de francos, en 1902 llegó a 445 millones. La exportación francesa de sederías de toda clase era en 1896 de 4220000 Kg por valor de unos 250 millones de francos, y en 1904 subió a 5700000 Kg por valor de 330 millones (comprendidos unos 30 millones de expediciones por paquetes postales).

En el Liónez la textura produjo en 1904, 409 millones de francos, en 1905, 391 millones, y en 1906, 426 millones; en el departamento de Saint-Etienne, la producción de las *cintas* de seda en 1906 fué de 94 millones de francos, de los cuales 31 millones fueron destinados a la exportación.

El consumo nacional francés en sederías está evaluado en unos 4 millones de Kg, y contribuye notablemente a la actividad de esta industria.

IMPORTACIÓN Y EXPORTACIÓN DE ITALIA EN SEDA Y SUS MANUFACTURAS

540

		1908	1910	1913		1916	1919	1920	1921 1.er semestre
				Cantidad	Valor L.				
Simiente de gusano . . . . .	import. Kg	18925	5 612	6 178	1 019 370	3 428	4 797	7 457	1 257
	export. »	9 258	3 330	2 389	549 470	1 328	729	1 732	285
Capullos vivos . . . . .	import. Q.	2 445	3 211	1 881	601 920	62	2	94	62
	export. »	1 167	1 649	1 489	491 870	—	—	52	50
Capullos secos . . . . .	import. »	42 679	40 625	48 661	46 227 950	9 470	11 021	13 655	21 90
	export. »	1 167	1 649	2 149	2 106 020	163	—	67	61
Seda hilada bruta sencilla . . . . .	import. »	250 38	25 683	26 688	91 385 000	12 430	10 482	9 675	902
	export. »	48 025	40 629	45 264	109 161 600	22 868	20 391	13 571	9 848
Seda hilada bruta torcida . . . . .	import. »	1 037	2 160	1 764	7 761 600	322	599	688	258
	export. »	32 429	39 522	28 331	133 155 700	30 684	28 325	27 561	15 862
Seda hilada teñida . . . . .	import. »	29 125	25 635	33 594	1 545 324	44 887	47 706	87 352	33 555
	export. »	87 277	122 200	139 759	6 708 432	126 744	23 679	50 123	25 197
Desechos brutos, peinados, hilados	import. »	6 292	6 804	5 845	3 643 025	12 588	5 058	6 520	502
	export. »	37 314	38 594	27 644	16 743 000	65 939	23 572	23 320	10 922
Hilados cosederos . . . . .	import. Kg	2 129	5 074	4 910	220 950	297	1 052	688	901
	export. »	42 810	38 804	31 358	1 567 900	36 972	19 835	50 292	20 799
Tejidos seda varios teñidos . . . . .	import. »	58 455	108 449	117 296	8 114 838	45 261	85 216	163 690	40 154
	export. »	855 851	960 636	907 167	62 026 550	1 162 011	823 897	775 989	323 419
Tejidos seda graticulados . . . . .	import. »	29 590	22 744	18 731	14 510 183	15 034	13 845	17 395	2 522
	export. »	2 050	771	1 284	100 622	1 413	1 965	5 086	3 779
Tejidos mixtos con seda . . . . .	import. »	54 870	77 064	55 050	2 258 710	5 152	9 225	29 475	7 110
	export. »	251 906	523 310	543 565	21 491 400	1 138 975	387 820	492 065	252 898
Terciopelos de seda y mixtos. . . . .	import. »	73 910	96 255	92 080	7 205 145	29 255	60 780	81 473	13 949
	export. »	955	1 370	8 730	649 975	66 245	23 470	53 218	5 149
Mallas de seda y mixtas. . . . .	import. »	3 490	4 405	11 740	882 905	4 425	86 490	73 845	19 915
	export. »	145	174	328	23 740	3 575	17 110	17 571	3 665
Blondas y tules . . . . .	import. »	46 900	66 145	49 200	6 087 960	28 175	57 940	70 395	21 750
	export. »	315	615	2 660	324 330	53 030	153 570	126 134	78 310
Galones y cintas de seda y mixtos	import. »	67 545	117 630	66 185	4 223 845	16 415	23 855	62 488	10 065
	export. »	54 620	92 265	140 135	8 390 445	228 100	180 570	80 090	30 768
Tejidos mixtos y galones, pasa- manos, etc., con hilos metal . . . . .	import. »	12 960	18 845	7 900	1 485 875	1 600	13 325	13 815	3 196
	export. »	947	1 220	2 040	315 975	7 914	5 300	6 845	3 468
Objetos cosidos, chales, etc. . . . .	import. »	1 375	1 990	3 925	505 705	565	405	585	14
	export. »	75 185	80 713	84 270	12 043 700	101 970	89 380	117 290	34 600
Valor total. import. L.		194 905 020	219 675 755	200 292 308	86 997 569	373 117 124	481 269 211	1 488 161 730	180 340 795
export. »		528 265 303	577 827 249	497 062 894	489 239 286	1 589 158 232	1 433 415 464		

FIBRAS TEXTILES

podría darles un valor de 400 millones de liras (1 Kg de tejido cuesta aproximadamente doble que un Kg de hilado), y ocuparía además a otros 200000 obreros.

El movimiento general de importación y exportación en artículos de seda para Italia figura en la pág. 540.

Italia tiene siempre un fuerte movimiento de exportación de hilados de seda, mandados a teñir en Francia (Lión) y en Suiza (Zurich), donde, especialmente el artículo negro, parece que lo tiñen mejor que en Italia; esta seda, reimportada teñida, ha sufrido las siguientes oscilaciones:

Año	1899	1900	1901	1902	1903	1904	1905
Quintales	6540	6910	8490	9670	7860	5680	7666

Preséntase ahora una tendencia a la disminución, principalmente debida al mejoramiento del trabajo en las tintorerías italianas y a que en 1905 la gran tintorería *Gillet*, de Lión, estableció en Como la importante *Tintoria Comense*, donde actualmente se tiñe gran parte del material que antes se exportaba.

La industria sérica italiana ha atravesado diversas crisis y no por exceso de producción, ya que en general no se forman almacenamientos y la demanda del consumo es a veces superior a la producción, sino por otras varias circunstancias, no siendo la última de ellas las malas condiciones arancelarias creadas por otras naciones para Italia, en represalias de los aranceles italianos de 14 de julio de 1887, que establecieron una privilegiada protección para muchas otras industrias. Francia elevó el derecho de entrada sobre urdimbres y tramas italianas hasta 3 francos el Kg. Las crisis más agudas de la industria sérica italiana fueron la de 1893 y la de 1903, que ocasionaron numerosos desastres financieros, y la de 1907-08 surgida como repercusión de la gran crisis americana y agravada en estos últimos tiempos por la competencia francesa y japonesa. Los precios medios quinquenales de las sedas brutas italianas descendieron de 77,65 liras el Kg en 1876-80, gradualmente a 47,65 liras en 1901-05, especialmente a causa del aumento de producción mundial, pero en 1906 y 1907 los precios se realzaron; y p. ej. los organcines sublimes (título  $^{18}/_{20}$ ) de 50 liras el Kg a fines de 1905, se elevaron a 62 hacia fines de 1906, para aumentar gradualmente hasta 76 en agosto de 1907, pero luego los precios volvieron a bajar a consecuencia de la crisis americana. Después de la guerra de 1914-1918 las crisis y prosperidades de la industria sedera italiana experimentaron las más diversas alternativas.

La *torcedura de la seda* en Italia disponía en 1910 de 800000 husos ( $^{4}/_5$  en Lombardía y  $^{1}/_5$  en Piemonte) que producían anualmente casi 4500000 Kg entre urdimbres y tramas, y de ellos casi la mitad procedentes de sedas en bruto importadas, y la mitad de sedas hiladas en Italia.

La producción de *desechos de seda* en Italia, de los cuales  $^{2}/_5$  son exportados y  $^{3}/_4$  laborados en el país, fué la siguiente en 1910: ocales 300000 Kg (a 3 liras el Kg); adúcares 1900000 Kg a 7,22 liras; cadarzos 1500000 Kg a 1,50 liras; atanquía 100000 Kg a 2 liras; borras 150000 Kg a 7 liras; pitos y horadados 120000 Kg a 6 liras; carcomidos etc., 100000 a 3,50; pelusa 20000 Kg a 1,50 liras; incompletos o falopas 21000 Kg a 2 liras. En total 5300000 Kg por valor de unos 12  $^{1}/_2$  millones de liras.

El cardado y peinado en Italia es de unos 1500000 Kg; el hilado de *schappe* producido en Italia es de casi 900000 Kg, de los cuales 200000 Kg son consumidos en Italia, siendo exportado el resto. Los 10 establecimientos que laboran los desechos en Italia debían de contar en 1912 unos 80000 husos. El trabajo de los desechos ocupa en Italia más de 6000 obreros.

La industria de los tejidos de seda ha adquirido una extraordinaria importancia en los últimos 35 años en los Estados Unidos de América, los cuales dejando exentas o casi exentas de derechos de entrada las sedas crudas batidas importadas, recargaron en cambio exageradamente todos los productos elaborados de seda (tejidos e hilados), contribuyendo así al rápido desenvolvimiento de las filaturas y tejedurías americanas, que cubren actualmente en gran parte la demanda del pueblo más rico y por lo tanto también el más consumidor del mundo (1). La importación de seda bruta en los Estados Unidos va aumentando continuamente, como muestran los promedios anuales de los siguientes períodos: 1881-1885, 15300 quintales; 1886-1890, 23100 quintales; 1891-1895, 31300 quintales; 1896-1900, 43500 quintales; 1901-1905, 65300 quintales, es decir, casi el tercio de la producción mundial (excluido el consumo local del extremo Oriente).

No siempre los países grandes productores de capullos son también grandes consumidores de seda, pues en general los mayores consumidores no son los productores. Italia tiene un consumo total interior de artículos de seda de sólo 6500 a 7500 quintales y el consumo interno y exportación en 1899 de algunas de las principales naciones era el siguiente:

	Consumo interno	Exportación		Consumo interno	Exportación
Francia	61 %	39 %	Suiza	5 %	95 %
Alemania	60 »	40 »	EE. UU.	95-100 »	0-5 »
Austria	88,5 »	12,5 »	China aprox.	50 »	aprox. 50 »
Italia	20 »	80 »	Japón	» 50 »	» 50 »

(1) Los aranceles protectores que en 1883 gravaban al género importado en el 50 % de su valor, se elevaron en 1897 al 75 %, y más tarde hasta el 90 %. En 1882 contábanse en los Estados Unidos sólo 8000 telares mecánicos (comprendidos 2500 telares para cintas) y 3100 telares de mano, para producir artículos de seda; en 1901 los telares mecánicos eran 52000 (comprendidos 7000 para cintas) y los de mano se habían reducido a 800.—Al mismo tiempo las filaturas y torcedurías elevaban el número de husos de 450000 a 1900000. La producción de guantes de seda era en 1887 de 2000 docenas, y en 1901 excedió de 180000 docenas, por valor de 5 millones de pesetas. De 1850 a 1900 la producción de artículos de seda aumentó en la proporción de 1 : 60.

Con todo esto el consumo yankee aún no queda cubierto por la industria nacional, puesto que la producción de tejidos de seda forma sólo 67,3 % del consumo, la de cintas el 85 % y la de terciopelos el 53 %. En 1901 los Estados Unidos importaban todavía por 144 millones de pesetas de diversos artículos de seda, pero en 1913 sólo por 80 millones, procedentes por 43 % de Francia, 18 % del Japón, 17 % de Alemania y 16 % de Suiza.—El gobierno yankee ha intentado varias veces estimular el cultivo del moral y la cría del gusano de seda, pero hasta hoy día con escasísimo éxito, quizás por falta de personal agrícola idóneo, no siendo fácil formarlos rápidamente, y también por ser excesivamente cara la mano de obra.

En la *Argentina*, donde se han hecho las mismas tentativas, los resultados son algo mejores, aunque no enteramente satisfactorios. Se ha intensificado la plantación de moreras, y se ha incrementado cuantiosamente la producción de capullos.

Los dos grandes mercados séricos mundiales, por lo que se refiere a la cantidad de seda en bruto pasada por los establecimientos de acondicionamiento, son Li6n y Milán, que conjuntamente reciben casi  $\frac{2}{3}$  de toda la seda acondicionada en Europa. Durante algunos años, las dos ciudades se disputaban la primacía, pero en 1900 Milán tomó la ventaja, como demuestran estas cifras:

Año	1881	Milán	36652 quintales,	Li6n	53480 quintales
»	1890	»	43477	»	»
»	1900	»	72335	»	»
»	1903	»	83725	»	»
»	1905	»	94391	»	»
»	1906	»	101484	»	»
»	1908	»	95293	»	»

De estas cantidades, en 1908 llegaban a Li6n 13186 quintales de Europa, 7564 de Levante y 50000 del Extremo Oriente; a Milán en cambio llegaban 67187 quintales de Europa, 1477 quintales de Levante y 36530 quintales del Extremo Oriente. En estos últimos años Milán ha perdido terreno con respecto a Li6n.

Cada vez que una partida de seda se contrata, debe pasar por el acondicionamiento para determinar el peso, y por lo tanto en la estadística de estos establecimientos puede figurar más de una vez la misma partida de seda (1).

(1) España ha importado las siguientes cantidades de seda en bruto y manufacturada:

ARTÍCULOS	1911	1913		1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Ptas.	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Seda en capullos y desperdicios y borra de seda en rama . . . . .	14746	11688	115701	—	378	8308	87914 (a)
Seda cruda o hilada sin torcer . . . . .	112551	113739	4920587	103536	124643	113680	4883028 (b)
Seda torcida, en crudo o cocida, blanqueada o teñida . . . . .	36688	41082	2410098	31586	20879	38401	2209716 (c)
Borra de seda y seda química hiladas, sin torcer ni teñir . . . . .	218064	306900	4913120	245133	262314	389229	6325365 (d)
Id. torcidas a dos o más cabos, sin teñir y teñidas . . . . .	45759	42869	1274800	81324	66466	74495	2475554 (e)
Tejidos de seda cruda sin teñir e teñidos y estampados . . . . .	3698	6580	438807	3466	4685	2233	145532 (f)
Tejidos de seda cocida . . . . .	29430	30343	3254310	45252	28007	75005	7837435 (g)
Id. con mezcla de borra de seda y tejidos de borra de seda . . . . .	7290	11472	890631	11370	17309	13541	1138746 (h)
Terciopelos y felpas de seda o borra	1669	2361	291226	2741	4513	1205	146519 (i)
Tules, encajes y puntillas de seda o borra y tejidos de seda bordados	5458	10723	1525920	5378	8804	4768	672048 (j)
Tejidos de punto de mallá de seda, de borra de seda y de seda química, en piezas y manufacturados	1569	3629	472485	4078	8988	23448	3051360 (k)
Terciopelos, felpas y tejidos de seda o borra con mezcla de otras fibras . . . . .	63073	49762	2164205	56767	52188	54349	2376692 (l)
Pasamanería de seda, incluso felpillas, galones y cintas hasta 5 cm ancho, con y sin mezcla . . . . .	32191	31855	1750886	31280	33582	32726	1779136 (m)

(a) Principalmente procedente de Francia.—(b) Principalmente de Francia e Italia menos de China y Alemania.—(c) Procedente de Francia, Italia y Suiza.—(d) Principalmente de Suiza, Bélgica, Francia e Italia.—(e) Principalmente de Francia, Inglaterra Italia y Suiza.—(f) Principalmente de Francia y Suiza; los teñidos de Alemania.—(g) En

**Seda marina.** Hállase en mechones que salen de las valvas de una concha (*Pinna nobilis*); este molusco, de 30 a 40 cm de longitud y 15 a 20 cm de anchura, se adhiere a los escollos del Mar Rojo y a los del Mediterráneo en Italia (Sicilia, Cerdeña), Baleares e isla de Elba. Tiene color rubio dorado más o menos pardusco, y a veces con reflejos verdosos. Una vez lavada con jabón, con agua y desecada a la sombra, se peina y se hila como las otras fibras textiles. Aunque algunos creen que se trata de un producto abundante, es en realidad bastante raro, por lo menos en Italia, y figura más en los museos que en los mercados.

## Seda artificial

La *seda artificial* es una nueva conquista de la Química, que conviene registrar. El nombre no es adecuado al producto que se encuentra en el comercio en competencia con la seda natural; en efecto, ninguna relación química existe entre ambos productos; en vez de la fibroína y sericina producidas por el *Bombyx mori*, en el nuevo hilo argentino tenemos simplemente celulosa, como en tantos otros productos vegetales. Pero tiene el aspecto brillante como la seda natural, y sólo por esta propiedad puede entrar en competencia con el precioso filamento que desde hace más de 2600 años ha servido para producir los tejidos espléndidos que ya

especial de Francia, Suiza, Inglaterra, China y Alemania.—(h) Especialmente de Francia; en segundo lugar de Suiza, Inglaterra y Alemania.—(i) En especial de Francia; además de Inglaterra y Suiza.—(j) En especial de Francia; en segundo lugar de Inglaterra y Suiza; menos de Alemania.—(k) Preponderantemente de los Estados Unidos y Alemania; menos de Francia, Gran Bretaña y Suiza.—(l) Francia, Inglaterra, Estados Unidos, Alemania y Suiza.—(m) En especial de Francia, Suiza y Alemania; menos de Inglaterra.

El valor total de la importación en España, de seda y sus manufacturas, fué: 25 484 754 ptas. en 1916; 25 667 594 ptas. en 1917; 26 135 522 ptas. en 1918; 18 147 310 ptas. en 1919; 33 847 611 ptas. en 1920; 17 468 262 ptas. en 1921. Las únicas partidas que en 1921 experimentaron aumento son: borra de seda en rama (8 433 Kg contra 869 Kg en 1920) y tejidos de seda cruda sin teñir ni estampar (1 084 Kg contra 206 Kg en 1920).

En los mismos años la exportación española fué:

ARTÍCULOS	1911	1913		1916	1918	1920	
	Kg	Kg	Ptas.	Kg	Kg	Kg	Ptas.
Capullo de seda. . . . .	62 358	88 369	1 287 166	86 904	78 916	54 557	763 798 (a)
Desperdicios de seda. . . . .	51 644	54 119	3 788 893	23 769	37 047	41 460	290 220 (b)
Seda cruda . . . . .	59 684	54 740	2 463 300	40 469	22 908	31 022	1 395 990 (c)
Seda para coser . . . . .	910	5 521	331 240	4 290	3 198	4 268	256 080 (d)
Tejidos lisos de seda pura o con mezcla . . . . .	12 935	10 721	964 890	6 087	48 205	76 815	6 913 350 (e)
Id. labrados . . . . .	257	543	65 160	181	493	67	8 040
Terciopelos labrados de seda pura o con mezcla . . . . .	197	7	1 015	—	26	30	4 350
Blondas. . . . .	2	—	—	1	1	—	—
Pasamanería de seda . . . . .	921	248	14 880	4 183	15	230	13 800
Tejidos de punto . . . . .	—	—	—	1 810	130	572	62 920 (f)

(a) A Francia e Italia.—(b) A Francia.—(c) A Francia.—(d) A diversos países.—(e) Principalmente a Argentina; menos a Cuba, Chile, Portugal, Filipinas, etc.—(f) En 1919, 2 876 Kg por 316 360 ptas.

El importe total de lo exportado por España en seda y sus manufacturas fué de 4 481 924 ptas. en 1916; 4 739 219 ptas. en 1917; 7 007 482 ptas. en 1918; 6 660 292 ptas. en 1919; 9 717 048 ptas. en 1920; 7 883 715 ptas. en 1921.

entre los chinos y los romanos y hasta en nuestros días han causado siempre la admiración de los hombres (1).

La competencia que la seda artificial hace ya victoriosamente a la seda natural en ciertos artículos, a pesar de faltar a la primera muchas de las cualidades de la segunda (v. más adelante), ha contribuido a volver en parte a la industria sedera a sus sanos orígenes, y quizás en un porvenir no lejano se abandonarán los ilícitos y deplorables hábitos de estropear aquel precioso producto con cargas excesivas que apartaron a los consumidores del uso de los malísimos tejidos de seda introducidos en el comercio. La seda natural no cargada podrá siempre servir sin temor de competencia, para fabricar lujosos artículos que no pueden obtenerse con la seda artificial, y así ambas industrias podrán desarrollarse paralelamente y aun auxiliarse mutuamente, sin perjudicarse, pero dividiéndose racionalmente el campo de su actividad.

La materia prima que sirve para la preparación de la seda artificial es la celulosa: esta maravillosa substancia de composición tan sencilla—carbono, oxígeno e hidrógeno—pero de molécula tan compleja y fuertemente polimerizada (tomo I, pág. 851) y que tan importantísimos productos artificiales nos ha dado: desde el algodón mercerizado al celuloide y al pegamoide; del algodón fulminante al colodión; de las gelatinas explosivas sin humo al alcohol, y finalmente a la seda artificial (2).

De los diversos tipos de seda artificial que en los últimos 20 años han llegado al mercado, después de alternadas vicisitudes de éxitos y decadencias, la victoria ha correspondido en el momento actual a la *seda viscosa*, que especialmente por su bajo precio ha reemplazado a todos los otros tipos, y por esto nos ocuparemos en ella con mayor detalle.

(1) La seda artificial, aunque de preparación reciente, tiene ya una historia muy interesante. En 1734 había previsto *Réaumur* la posibilidad de preparar hilos brillantes, semejantes a seda, con substancias gomosas o pegajosas, y en 1885 *Audemars*, en Lausana, ensayaba, con desgraciado éxito, poner en práctica el sueño de *Réaumur*.

Sólo más tarde se pudo renovar la esperanza de resolver este interesante problema, cuando se logró preparar hilos delgados de colodión para obtener los filamentos de carbón de las lámparas eléctricas de incandescencia. El conde *Hilaire de Chardonnet*, de Besançon, ex alumno de la Escuela Politécnica de París, fué quien en 1885 tomó una patente para la fabricación de la seda artificial, hilando soluciones de colodión; y en la Exposición Universal de París de 1889 hizo funcionar ante los asombrados visitantes su primera máquina, que debía ser el núcleo de una futura industria. *Swan* en Londres, en 1883-1884, preparando filamentos de carbón para lámparas eléctricas de incandescencia, de una solución de nitrocelulosa en ácido acético, obtuvo filamentos delgados a través de una matriz que se solidificaban en alcohol al 75 %, y así resultaban hilos brillantes con los cuales preparó unas muestras de tejidos que figuraron en la Exposición de Londres de 1885; pero no tuvo consecuencia alguna industrial, a pesar de que *Swan* hubiese desde entonces eliminado la inflamabilidad de tales tejidos desnitrándolos con soluciones de sulfuro amónico.

(2) Cuando la celulosa está en forma de leña para combustible, un m<sup>3</sup> de la misma costaba antes de 1914 unas 8 pesetas; el mismo m<sup>3</sup> de leña hervida con cal, sosa y sulfito, da una pasta para la fabricación del papel, de valor 40 pesetas aproximadamente; y de esta pasta se pueden obtener 70 y más pesetas de papel; y si esa pasta se transforma en seda artificial podrá alcanzar un valor de 2000 a 6000 pesetas, según los artículos que se preparen (crines y sedas artificiales, acetato de celulosa).

Para las diversas clases de seda artificial se trata siempre de llegar a obtener una solución densa de celulosa, pero como esta última es de por sí insoluble, conviene hacerle sufrir varias reacciones químicas y entonces por diversos caminos resulta posible obtener las soluciones densas, hilables, las cuales luego, por otros tratamientos químicos, regeneran la celulosa en estado más o menos hidratado, pero en forma de filamentos brillantes, menos resistentes que los filamentos de seda natural y que los hilados de algodón obtenidos directamente por elaboración mecánica de la fibra del algodón en rama.

Aquí no es posible ocuparnos en los centenares de patentes que con procesos más o menos ingeniosos permiten preparar seda artificial de la celulosa; la mayor parte de ellos carecen de importancia práctica. En la nota mencionaremos algunas (1).

---

(1) 1.º La obtenida por la desnitrificación del algodón colodión previamente disuelto en una mezcla de alcohol y éter y reducido luego a filamentos mediante hileras especiales (*de Chardonnet, Lehner, Viviers*).

En 1891, *de Chardonnet* fundaba en Besançon una Sociedad anónima con un capital de 6 millones, para preparar en vasta escala ese nuevo producto.

Pero durante varios años debía aún luchar para eliminar el grandísimo inconveniente de la inflamabilidad, que impedía en absoluto su uso práctico, porque habría bastado una chispa o una cerilla encendida para inflamar instantáneamente aquellos productos de nitrocelulosa.

Después de numerosas, pero inútiles tentativas para obviar aquel grave inconveniente, en 1893 pudo obtenerse seda artificial no inflamable (o más precisamente: no más inflamable que el algodón ordinario) eliminando químicamente los grupos nítricos de la nitrocelulosa por la acción de sulfhidratos alcalinos, sin hacer perder el brillo del filamento, pero disminuyendo su resistencia en un tercio y hasta más, especialmente en estado húmedo. Después de la desnitración queda oxixelulosa hidratada.

Para obtener la seda Chardonnet se parte de desechos de algodón purificados y se prepara algodón colodión del mismo modo que fué descrito en el capítulo de los explosivos (págs. 132 y siguientes), y una vez eliminado el ácido con un lavado a fondo, se exprime fuertemente con prensas hidráulicas o con centrifugas hasta reducir la humedad a 25-30%; en estas condiciones se disuelve en 5-10 veces su peso de una mezcla de 3 partes de éter y 2 partes de alcohol, agitando por un par de horas el conjunto en tambores de hierro cerrados, giratorios (*de Chardonnet* preparaba primero las soluciones de colodión con nitrocelulosa desecada), pero más tarde (*D. R. P. 81599 de 1895*) halló que también la nitrocelulosa húmeda se disuelve en alcohol y éter, evitando así todo peligro durante la desecación y obteniendo un filamento más homogéneo. Agregando a la solución de colodión un poco de ácido mineral, *Lehner* obtuvo una masa mucho más fluida que requiere menos presión para ser hilada (según la patente inglesa 16932 de 1910); un óptimo disolvente no inflamable para la nitrocelulosa es el tetracloruro de acetileno (tomo I, pág. 185). Las densas soluciones de colodión se pasan después a través de un filtro de algodón bajo presión y se dejan en reposo por un par de días para separar las burbujas de aire; y después, a la presión de 60-80 atmósferas (o mucho menos con las soluciones más fluidas de *Lehner*) se hilan mediante tubitos de vidrio capilares de 0,2 a 0,08 mm de diámetro. Las babas sutilísimas que salen de los tubos capilares se desecan con una corriente de aire que expulsa los vapores de alcohol y de éter (recuperables como se expuso en la nota de la pág. 350 del tomo I), se juntan en número de 6 a 20, y bajo un chorro de agua se enrollan sobre devanaderas de vidrio a las que llega el hilo ya coagulado, pero aun algo adhesivo por la humedad dejada en la nitrocelulosa. Con algún reposo, sobre estas devanaderas el hilo se solidifica completamente, y ya se puede manipular sin el peligro de que los filamentos se adhieran entre sí. Entonces se pasa al

**Seda viscosa.** En 1892 (pat. ingl. N. 8700 y D. R. P. 70999 de 13-1-1893)

acoplamiento y a la retorcedura con las máquinas ordinariamente empleadas para la seda, y después se devana para ser puesto en madejas.

La desnitración se obtiene poniendo las madejas húmedas en una solución al 0,4-0,5 % de sulfhidrato de calcio o de magnesio, o mejor de sulfuro de sodio diluido, durante 3 a 4 horas en frío. Prácticamente se debe desnitrar hasta dejar sólo 0,05 % de nitrógeno en el filamento; este vestigio de nitrógeno nítrico (si fuese mayor daría tinturas poco homogéneas) se puede revelar por la reacción de la difenilamina (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 329, nota: reconocimiento de los nitratos en el agua), y por lo tanto se puede distinguir la seda artificial derivada de la nitrocelulosa de las restantes sedas artificiales y de la natural. También al microscopio se pueden distinguir las diversas sedas, y las figuras 124 y 125 muestran el aspecto microscópico de la seda Chardonnet y de la Pauly, por el proceso cuproamoniacal (v. en pág. 528, fig. 120, la seda natural).

En 1921 la fábrica más importante de seda tipo Chardonnet que aún estaba funcionando en Europa era la de Tubize (Bélgica), con una producción de más de

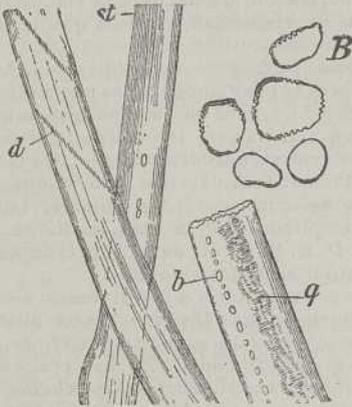


Fig. 124. — Seda Pauly; *d*, señales de cruzamiento de los hilos; *st*, estriás; *b*, burbujitas de aire; *q*, fino estriado transversal; *B*, secciones transversales de los hilos.

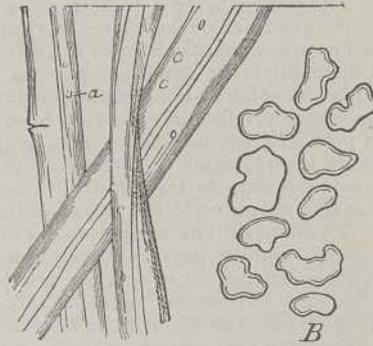


Fig. 125. — Seda Chardonnet; *a*, burbujitas de aire; *B*, secciones transversales de los hilos.

3000 Kg diarios, y si puede persistir es porque produce seda de óptima calidad, especialmente para ser tejida, obtiene títulos finos (hasta 50 dineros, cuando con la viscosa se produce corrientemente sólo el título de 120 dineros), porque tiene amortizadas todas las instalaciones, alcohol y éter poco costosos y puede todavía disfrutar de los precios elevados de la post-guerra (80-90 ptas. el Kg); pero quizás no podría resistir una rebaja en los precios.

2.º *Seda brillante (Glanzstoff)*. Es la preparada haciendo pasar la hidrocélulosa (algodón mercerizado) disuelta en óxido de cobre amoniacal, a través de tubos de vidrio de orificio capilar pequeñísimo, con objeto de obtener por coagulación completa, en baños de ácido sulfúrico a 16-20º Bé o sosa cáustica al 5 %, filamentos tan sutiles que no bastan 225000 metros de ellos para pesar 1 Kg (también se llama *Pauly* o *Fremery-Urban*).

La primera patente para este procedimiento fué tomada por *Despeissis* en 1890, pero no fué renovada al cabo de un año; el proceso fué luego perfeccionado y hecho práctico por *Pauly, Bronnert, Fremery* y *Urban*, y la fabricación en diversos establecimientos fué emprendida por las «*Vereinigten-Glanzstoff-Fabriken*» de Elberfeld. Se parte de los desperdicios de algodón, bien desengrasados y lexiviados con carbonato sódico y sosa cáustica en autoclaves por

*E. J. Bevan, F. Cross y C. Beadle*, tratando la celulosa común para papel (v. más adelante: Fabricación del papel) con sosa cáustica (que produce

3-4 horas y luego se enjuagan con agua, se blanquean con soluciones frías de hipocloritos, se lavan bien, se centrifugan, se tratan con sosa cáustica concentrada para mercerizar y convertir el algodón en sodiocelulosa, que es más soluble que la celulosa en el líquido cupro-amoniaco (6-7 Kg de algodón por 100 litros de solución). Este líquido cupro-amoniaco se prepara previamente en grandes recipientes (instalados en bodegas) en los cuales se encuentran los retazos de cobre y la solución concentrada de amoníaco, mantenida en circulación mediante una bomba que también inyecta aire, hasta que cada litro de solución contiene unos 15 g de cobre disuelto. La sodiocelulosa se disuelve en 6-8 días, debiéndose removerla de vez en cuando; pero la solubilidad es tanto mayor cuanto más cobre contiene la solución y cuanto más baja es la temperatura de ésta (entre 0° y 4°). En cuanto el algodón está disuelto y la masa se ha vuelto densa e hilante, conviene pasarla inmediatamente a los filtros a presión, porque si se retarda dos o tres días se inicia un fenómeno de despolimerización de la celulosa (facilitado por un ambiente caliente) y la masa pierde su viscosidad y la seda que de ella resulta después es mala, irregular y poco resistente.

Debe procederse a la filatura inmediatamente después de la filtración. Las hebras que salen de los tubitos de vidrio capilares se coagulan antes haciéndolos pasar a una cubeta con ácido sulfúrico a unos 20° Bé, pero había el peligro de que el filamento fuese debilitado por una excesiva hidratación, la cual es facilitada por la elevación de temperatura debida a la neutralización del amoníaco. Por tales razones se prefiere hoy producir la coagulación con sosa cáustica al 5%, que da un producto más mórbido y más brillante, y del cual se pueden eliminar fácilmente los vestigios de hidrato de cobre precipitados por la sosa, mediante un baño debilísimo de ácido sulfúrico. Según la D. R. P. 221 041 de 1908, parece ventajosa la coagulación con soluciones de sulfitos o bisulfitos alcalinos.

La Glanzstoff ha competido durante algunos años sería y decisivamente con la seda obtenida de la nitrocelulosa y algunas de las fábricas de esta última debieron abandonar el antiguo proceso para obtener la glanzstoff más económica. Pero hoy día casi todas las fábricas de glanzstoff han debido a su vez ceder a la poderosa competencia de la seda viscosa, que resulta mucho más económica y de calidad quizás superior.

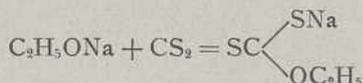
3.º Superior a todas por la extraordinaria resistencia, semejante a la de la seda natural, y exenta de los defectos expuestos, parece ser la seda preparada con acetato de celulosa por *Cross y Bevan*, y cuya fabricación fué emprendida hace pocos años por el conde *Donnersmark*, empleando anhídrido acético y cloroformo; pero da un producto demasiado caro para sostener la competencia con las otras sedas, y sólo se tiñe en soluciones de alcohol diluido (D. R. P. 152 432). Un disolvente óptimo para el acetato de celulosa se ha encontrado en el tetraclor-etano y en el ácido fórmico (D. R. P. 237 718 de 1907).

4.º *Seda Vandura* de *Miller* y de *Hummel*, obtenida con soluciones de gelatina, y hoy con caseína: no tiene aplicaciones.

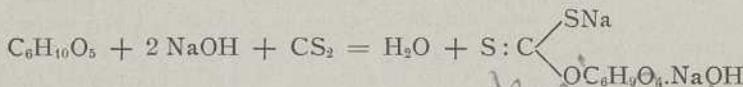
5.º *K. Hofmann* (D. R. P. 227 198 de 1909) obtuvo seda artificial, crines, films, etc., disolviendo la celulosa a 220° en una mezcla de ácido fosfórico concentrado y ácido acético concentrado, precipitando luego con agua, con soluciones de sales o con álcalis.

6.º Según una patente holandesa de 1911 (n. 431 052), se ha llegado a obtener de la leche una porción de la caseína apropiada para la fabricación de la seda artificial, y precisamente precipitando de la leche magra la caseína inconveniente (porque da productos frágiles) mediante una solución de pirofosfato sódico (3 g de sal por 1 litro de leche), luego del líquido decantado se precipita la parte de caseína soluble mediante ácidos diluidos; este precipitado se exprime, se disuelve en un poco de amoníaco y agua, se filtra, se reprecipita con ácidos, se exprime otra vez, se vuelve plástico con amoníaco y se hila; el hilo se insolubiliza con soluciones diluidas de aldehído fórmico.

sodiocelulosa) (1) y disolviendo luego en sulfuro de carbono obtuvieron una solución densa, viscosa, amarillo-naranja de *sodioxantogenato de celulosa* o *xantogenato de sodiocelulosa*, o *ditiocarbonato de sodiocelulosa*, de composición análoga al *xantogenato sódico* que se forma cuando se trata el alcoholato sódico con  $\text{CS}_2$ ; en efecto:

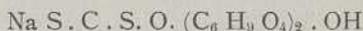


por lo que se tiene:

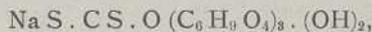


siendo esta última fórmula la del *xantogenato de sodiocelulosa*, representando la celulosa, por comodidad, con la fórmula mínima  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

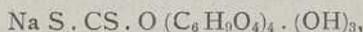
Esta substancia, en solución alcalina, constituye la llamada *viscosa* (o *viscoide*), pero con el tiempo aquella molécula se polimeriza y se vuelve cada vez más pobre en azufre, porque se van separando complejos  $\text{S} : \text{CSNa}$  mientras se forman moléculas cada vez más condensadas:



y luego



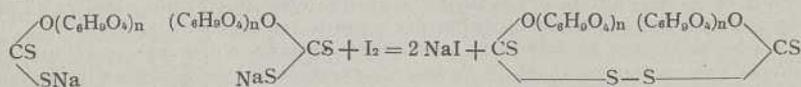
y también



o con ulterior polimerización (D. R. P. 187369 de 1904; D. R. P. 92590 de 1896 y pat. franc. 334636 de 1904). Este es el llamado *proceso de maduración* de la viscosa (2). Después de 24 horas a  $15^\circ$  se tiene el complejo celulósico  $\text{C}_{12} \dots$  y la viscosa es soluble en agua; y al cabo de 6 a 7 días el complejo llega a  $\text{C}_{24} \dots$  y entonces la viscosa ~~ya no~~ es soluble en agua, sino sólo en un exceso de álcali, y es fácilmente coagulable mediante neutralización con ácidos diluidos; con ácidos menos diluidos y con más tiempo la viscosa se descompone fácilmente formando hidrato de celulosa insoluble. Estas últimas transformaciones ocurren fácilmente y rápi-

(1) Si se trata la celulosa con una solución de sosa cáustica que contenga más de 12% de  $\text{NaOH}$  se forma *sodiocelulosa* en la proporción de  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2 \cdot 2 \text{NaOH}$  que con mucha agua se descompone formando hidrato de celulosa y regenerando la sosa cáustica; si la sodiocelulosa se trata con alcohol absoluto se separa una sola molécula de sosa y queda la *semisodiocelulosa*  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)_2 \text{NaOH}$ .

(2) La prueba de que en la formación de la viscosa toman también parte en la reacción los átomos de sodio de la sodiocelulosa, resulta del hecho de que es posible hacer reaccionar los átomos de sodio de la viscosa, hasta eliminarlos, tratándola con una solución de yodo, y entonces se tiene:



y la proporción entre azufre y yodo corresponde realmente a esta ecuación.

damente durante el proceso de filatura y así queda al fin el filamento delgado de hidrato de celulosa, brillantísimo, algo resistente y bastante elástico. Durante la coagulación (v. más adelante) del filamento las impurezas quedan disueltas y se eliminan.

El problema más difícil en la fabricación de la seda viscosa, y que retardó su aplicación práctica hasta 1908 fué el de la exacta maduración, y más todavía el del baño que debe provocar primero la coagulación y después la insolubilización en agua del filamento de viscosa, y su rápida transformación en hidrato de celulosa brillantísimo.

Al principio *H. Stearn* (D. R. P. 108511 de 1898) usó como baño de filatura (coagulación) una solución de sales amoniacales, y especialmente de cloruro amónico; y luego siguieron numerosas patentes con las más variadas mezclas de sales, pero finalmente el problema fué felizmente resuelto con el empleo de soluciones más o menos ácidas de sulfato y bisulfato sódico, que *M. Müller* (D. R. P. 187947 de 1905) fué el primero en proponer. Sucesivas patentes perfeccionaron la solución de Müller, que siendo demasiado ácida (hasta 20 % de acidez libre) daba una seda poco brillante. Basta una acidez de 1 a 5 % para producir la coagulación, y depende de la cantidad de sulfato, de la duración de la acción y de la temperatura, la más o menos rápida insolubilización en agua, de modo que los hilos cuando se enrollan sobre una devanadera dejen de pegarse mutuamente y conserven el brillo máximo (v. D. R. P. 267731 de 1911; 287955 de 1912; pat. francesa 449563 de 1912, etc. etc.). En general la acidez debe ser siempre inferior a la que vendría dada por el bisulfato y por lo tanto debe haber siempre un exceso de sulfato sódico. También la presencia de glucosa favorece el baño de filatura.

La fabricación industrial de la seda viscosa se practica hoy día aproximadamente como sigue: la materia prima es la celulosa en hojas, igual a la empleada en las fábricas de papel) (v. más adelante, Fabricación del papel) (1); las hojas o cartones se desecan primero a 50°, luego se sumergen en una cuba que contenga una solución de sosa cáustica a aprox. 18 % de concentración (por 15 Kg de celulosa se emplean unos 45 Kg de solución de sosa cáustica y aun más). Al cabo de 8-10 horas las hojas hinchadas e impregnadas se exprimen con prensas hidráulicas para eliminar el exceso de sosa y son luego rasgadas y elaboradas en una amasadera de dientes hasta formar una masa grumosa que se encierra en cajas cilíndricas y se mantiene así, fuera del contacto del aire, durante 4-5 días para la completa transformación de la celulosa en sodiocelulosa, a la temperatura constante de 26-28°.

La ditiocarbonatación con sulfuro de carbono se lleva a cabo en las amasaderas tipo *Werner-Pfleiderer* (tomo I, pág. 596) de hierro o niqueladas interiormente, bien cerradas con tapa y con doble camisa para la circula-

---

(1) La celulosa para las fábricas de seda artificial debe contener lo menos posible de hemicelulosa (menos de 18 %), porque ésta en solución alcalina no es coagulada por los baños ácidos de filatura y por lo tanto se pierde.

La hemicelulosa se determina calentando al baño maría por una hora la celulosa con una solución al 18 % de sosa cáustica, lavando luego a fondo con agua caliente, secando y repesando la celulosa restante; la pérdida de peso se debe especialmente a la hemicelulosa.

ción de agua fría y a las cuales se envía por tuberías apropiadas el sulfuro de carbono medido.

Amásase lentamente por 2-3 horas. Para los 15 Kg de celulosa de que se ha partido, se necesitan 10-11 Kg de sulfuro de carbono (puro, lavado) y la masa grumosa y esponjosa, de color amarillo naranja, que se obtiene, se pasa a los cilindros verticales provistos de agitadores de espátulas; luego se hacen entrar otros 45 Kg aprox. de solución de sosa cáustica al 15 %, se agita hasta formar una solución densa, homogénea, de color naranja, se agita lentamente y se agrega el agua necesaria para obtener una solución final de densidad aprox. 1,13 correspondiente a unos 7 1/2 % de celulosa con una alcalinidad aprox. de 12 % expresada a Na OH.

En estos recipientes de maduración (1) la masa (previa filtración si es caso a través de filtros prensas con los bastidores llenos de uata) se deja a la temperatura ordinaria de 14-15° constantes por 3-4 días (a veces hasta 6 días); las burbujitas de aire y el exceso de vapores de sulfuro se eliminan haciendo el vacío prolongado en aquellos cilindros de maduración. La solución de viscosa madura se filtra, y así límpida y exenta de burbujitas de aire, se envía a los recipientes que alimentan las máquinas de filatura, a las cuales llega mediante un tubo A envuelto con otro concéntrico para regular y mantener constante la temperatura (fig. 126 sección transversal vertical y fig. 127 alzado). El tubo A recorre horizontalmente todo el doble banco que lleva las dos largas cubetas D y D' que contienen el baño de coagulación, de densidad aprox. 1,38 (a 20°) formado por una solución de sulfato y bisulfato sódico más o menos caliente (máximo 55°) cuya composición varía según las numerosas patentes (p. ej. sirve bien una solución

(1) El grado de maduración deseado se puede determinar con ensayos de laboratorio variadísimos, y V. Hottenroth (1915) propuso basarse en la rapidez de coagulación de la viscosa, porque usando un coagulante dado se necesitará tanto menos tiempo, o bien tanto menos coagulante cuando más madura es la viscosa. Como coagulante se puede emplear una solución al 5 % de ácido acético, o mejor una solución al 10 % de cloruro amónico, y entonces diluyendo 20 g de viscosa con 30 cm<sup>3</sup> de agua destilada y agregando la solución coagulante y agitando hasta coagularse, se tienen, p. ej. los siguientes resultados:

Días de maduración	cm <sup>3</sup> necesarios para coagular	
	de ácido acético	de cloruro amónico
1	26,5	13,1
3	22,8	11,2
4	19,5	10,1
5	18,2	9,6
7	11,5	7,8
9	8,5	5,2
11	6,1	3,8
12 ya coagulada		

De ensayos prácticos en cierta fábrica resultaba que el justo grado de maduración era el obtenido al 6.º día, es decir, con el empleo de 16 cm<sup>3</sup> de ácido acético al 5 %, o con 9 cm<sup>3</sup> de solución de cloruro amónico al 10 %. Claro está que tales datos varían de una a otra fábrica y con los diversos sistemas de elaboración; cada fábrica fija su propio optimum, y verifica día por día la marcha del proceso, trabajando siempre a la misma temperatura, hasta lograr el grado de maduración deseado.

que contenga por litro 150 gr de ácido sulfúrico y 320 g de sulfato sódico, de modo que tenga una acidez libre de 7-8 ‰, a veces 11 ‰, o aun sólo 3-4 ‰; si es demasiado ácida la seda resulta menos brillante). Si en la cubeta la temperatura se mantiene entre 50 y 55°, el filamento de viscosa se coagula, y luego se insolubiliza en el recorrido desde la boca del tubo capilar *C* a la bobina de devanado *G*, que penetra también en parte en otra

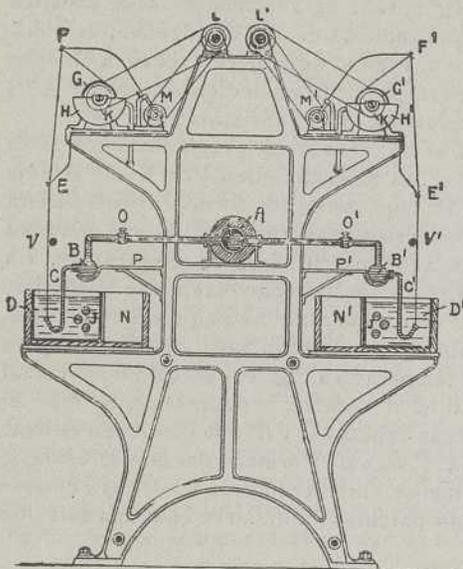


Fig. 126

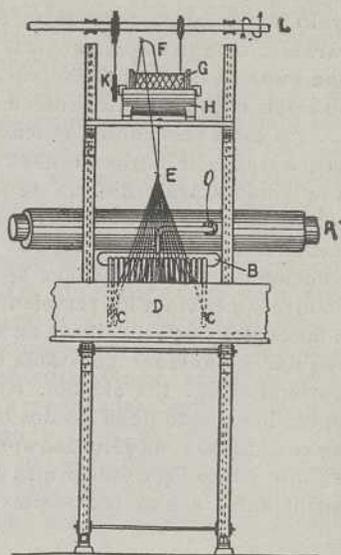


Fig. 127

cubeta *H* que contiene una solución de bisulfito de densidad aprox. 1,15 y acidez de 8 ‰ a 15°.

Por la tubería principal *A* la solución de viscosa se envía mediante pequeñas bombas de engranaje a los tubos *B* y *B'* que llevan los tubos de vidrio grueso *C* terminados en unas puntas sobre las cuales están sujetos pequeños discos de platino con orificios capilares (fig. 128), por los cuales salen en número de 18 las babas delgadas (que aún adelgazarán mucho más al secarse) para ser reunidas en un hilo único, que pasa por el ojete *E* a la velocidad de 40 a 50 m por minuto (1).

Los desechos de los hilos y los grumos que se forman a la salida de los capilares cuando el hilo se rompe, se vierten en las cubetas *N* y *N'*. Los hilos se purgan de una parte de la solución ácida arrastrada, apoyándose muy tensos en una varilla fija de vidrio (*V* y *V'*). Como la solución en las

(1) Hoy día, la maquinaria para la hilanza de la seda artificial ha experimentado ulteriores perfeccionamientos, que permiten producir de una sola vez haces de babas que durante su desarrollo se someten a una rapidísima rotación, lo cual permite obtener en una sola operación el hilo completo retorcido.—Existen máquinas que dan también dos haces de babas que giran en sentidos opuestos y al mismo tiempo comunican a los dos haces un movimiento recíprocamente envolvente, de manera que producen en una sola vez el organcín de dos hilos completamente terminado.

cubetas tendería a perder acidez porque la viscosa es fuertemente alcalina, se compensa aquella pérdida haciendo circular el líquido y reforzándolo continuamente con nueva solución, de modo que se mantengan constantes la concentración y la temperatura. Las bobinas son movidas por las transmisiones *L L'* que hacen girar las poleitas *K* montadas directamente sobre el eje de la bobina, con el ganchito *F* que se corre continuamente a derecha y a izquierda mediante el mecanismo *M*, y así se obtiene sobre la bobina el devanado cruzado que impide la adherencia de los hilos.

Las bobinas con el hilo de seda se lavan en agua corriente por dos o tres días, se desecan luego en cámaras por las cuales circula aire a 65-70°

y así se puede pasar el hilo de las bobinas a los carretes mediante máquinas devanadoras especiales, sufriendo durante el paso cierta torsión. Sucesivamente se someten los carretes a la vaporización en cámaras con 80-85% de humedad, con lo que queda fijada la torcedura y la seda se desenrolla mejor de los carretes y se enrolla en las devanaderas, para obtenerla en madejas, las cuales se pasan por baños diluidos de sulfuro de sodio, a fin de que se disuelvan los vestigios de azufre que quedaron adheridos al hilo en los baños de coagulación. Finalmente las madejas se lavan

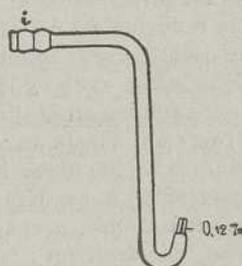


Fig. 128

con agua corriente, se blanquean en baños tibios diluidos de hipoclorito de calcio (p. ej. al 0,15%) se vuelven mórvidas y completamente brillantes en un último baño diluido de sulforcinato, después de lo cual se centrifugan y se desecan en corriente de aire a 50-60°. Las madejas desecadas se someten al batido a mano, y luego pasan al cernido, donde se seleccionan las madejas del mismo peso, que tienen por lo tanto el mismo título, separando como desecho las que dan diferencias superiores en 8-10 g por cada 250 g. Las fábricas que trabajan bien tienen un desecho inferior a 7-8%; las que trabajan mal lo tienen superior a 20%.

**Propiedades, cualidades y defectos de la seda artificial.** La seda desnitrada es menos resistente, y como en las otras clases de seda artificial, la resistencia disminuye muchísimo cuando aquélla está húmeda; pero en tales condiciones aun puede rivalizar con las sedas naturales fuertemente cargadas (1).

(1) Las resistencias, según *Hassack*, son las siguientes:

	Elasticidad	Resistencia en Kg por mm	
		Seca	Húmeda
Seda natural purgada y avivada . . . . .	20	37,5	35
» » roja poco cargada . . . . .	—	20,0	15,6
» » negra azul, carga 100% . . . . .	—	12,1	8,0
» » negra » 140% . . . . .	—	7,9	6,3
» » » 500% . . . . .	—	2,2	—
» al acetato de celulosa . . . . .	17	10,2	5,8
» Chardonnet blanca . . . . .	9	14,1	1,7
» Lehner (Francfort) . . . . .	9	17,1	4,3
» Pauly (Elberfeld) . . . . .	14	19,1	3,2
» viscosa . . . . .	—	21,5	—
Hilo de algodón . . . . .	—	11,5	10,6

En general se puede distinguir un hilo de seda artificial de uno natural, por la poca resistencia que tiene el primero a la tracción, cuando se comparan en estado húmedo. Se ha logrado hacer resistente la seda artificial a la humedad y al agua por el proceso de *estenosaje*, o sea por tratamiento con aldehído fórmico, pero así disminuyen algo la morbidez y la elasticidad.

Otro inconveniente de la seda artificial consiste en su peso específico, superior al de la seda natural, es decir, con el mismo peso y el mismo grueso de hilo, se puede preparar mayor número de metros de tejido con la seda natural. Pero así como la diferencia de pesos específicos se elevaba en las primeras sedas a 15 o 20 %, hoy se preparan tipos con una diferencia reducida a 7 u 8 %, y no son improbables ulteriores progresos en este sentido. La seda natural tiene un peso específico de 1,36; la seda al acetato de celulosa el de 1,251; y las otras exceden de 1,50.

También en el título de los hilados se han llevado a cabo importantes progresos. Hasta hace pocos años, no se fabricaba más que hilo de 120 dineros (75000 m por Kg): hoy se prepara corrientemente hilo de 80 dineros (112000 m por Kg), y en algunos casos especiales se ha logrado, con la seda *Lehner*, preparar hilo de 40 dineros (225000 m por Kg). Lejos estamos todavía de los títulos finísimos de la seda natural (10-20 dineros), pero no se puede negar el enorme progreso realizado en este campo.

La seda viscosa se hila corrientemente al título de 160 y aun de 120 dineros.

En los primeros tiempos se encontraron no pequeñas dificultades en la *tintura* de la seda artificial, pero hoy se tiñe corrientemente por los sistemas usuales en tintorería (1).

---

La *elasticidad* es el alargamiento que sufren 100 cm de hilo antes de romperse por tracción; la *tenacidad* o *resistencia* en la seda natural es de 3 a 13 g por cada simple filamento. *Echallier* de Lión aumentó la resistencia de la viscosa en estado húmedo, haciéndola pasar por un baño con 15 % de formaldehído, 5 % de alumbre y 5 % de ácido láctico.

(1) Cuando las fábricas de seda artificial suministran un producto *homogéneo*, la tintura se hace actualmente sin ninguna dificultad, sobre el hilado en madejas, como para el algodón o para la seda. Los procedimientos de tintura son los mismos que sirven para el algodón mercerizado, porque también aquí se trata de celulosa, y por lo tanto se puede teñir directamente, sin mordentes especiales, cuando se usan colores substantivos (diamina, benzopurpurina, rojocongo, etc.) en baño de sulfato sódico y un poco de carbonato sódico, a la temperatura de 50-60°, adoptando algunas precauciones en la manipulación.

Para colorantes básicos se mordenta, como si se tratara del algodón, con tanino y tártaro emético, y después se tiñe en frío, terminando en tibio con adición de 2 a 3 % de ácido acético. Algunos colores básicos tiñen la seda Chardonnet aun sin mordentadura. Tiñese corrientemente también con los nuevos colores al azufre, como se hace con el algodón.

Puede darse a la seda artificial el crujido (*craquant*) de la seda natural pasándola por baños de glicerina y glucosa y después por baños de ácido acético o tartárico.—Se purga de los polisulfuros con baños de tiosulfato sódico.

Obtiénense con estos diversos procedimientos todas las tintas, desde las claras más delicadas a las oscuras, hasta el negro, con todos los matices deseados. Y merece ser recordada aquí una gran ventaja de la seda artificial: la de no poderse *cargar* tan fuertemente y tan fácilmente como la seda natural. Sólo con el negro se puede llegar a una carga relativamente fuerte.

La seda al acetato de celulosa no se tiñe fácilmente con soluciones acuosas

La seda artificial de hidrato de celulosa es algo higroscópica y expuesta al aire absorbe 11 % de humedad, mientras que la que tiene los hidroxilos esterificados (nitrocelulosa, acetato de celulosa), como también la seda natural, absorbe sólo 3-5 % de humedad.

La seda artificial se comporta a la luz polarizada como birrefringente. Con una solución roja de oxiclورو amoniacal de rutenio al microscopio, aparece teñida en rojo vivo la seda Chardonnet desnitrada, mientras la no desnitrada no toma color, la seda al óxido de cobre amoniacal tampoco lo toma y la viscosa se tiñe en rosa (G. Beltzer, 1911).

Calentando en tubo cerrado la seda artificial y la natural hasta 200°, aquélla se carboniza, ésta no se altera mucho.

**Usos de la seda artificial.** La principal ventaja de la seda artificial es su gran brillo, que excede al de la seda natural y le permite un amplio empleo en los más variados artículos; se obtienen realmente magníficos efectos, jamás alcanzados antes, introduciéndola como trama en los tejidos con diseños, con urdimbre de seda natural; y así se presentan nuevas aplicaciones para la misma seda natural. Entra también con ventaja, como trama, en las cintas de seda, donde ha de adquirir grandísima importancia. Desde hace algunos años ha conquistado ya casi completamente la industria de la pasamanería. Las trenzas y los cordoncillos para adornos, blondas, recamos, etc., se hacen hoy en gran parte con seda artificial. Fabricanse también artículos especiales que no se pueden obtener con la seda natural. Actualmente se hace, en efecto, un gran consumo de *crines artificiales* preparadas con seda artificial, soldando entre sí varios hilos finos con objeto de formar un hilo único grueso, compacto, con una resistencia y una flexibilidad que no se podrían obtener nunca sacando de la hilera un solo hilo grueso. Estas crines artificiales blancas, que se pueden teñir con los más variados colores, son muy buscadas en substitución de la crin de caballo, de difícil blanqueo y algo cara a causa de las compras, siempre crecientes, de caballos para el ejército. Esta crin se emplea en diversos adornos, pero más que en nada para fabricar sombreros de señora y para cerdas artificiales.

Aplicación no menos interesante es la de la preparación de redcillas o manguitos *Auer* según la patente *Plaissetty* (1).

de materia colorante, pero como fija fácilmente los fenoles, aun en soluciones diluídas, se puede obtener un hermoso rojo de paranitranilina pasando la seda por un baño caliente de 0,5 % de  $\beta$ -naftol y después por un baño al 1 1/2 % de clorhidrato de paranitranilina y acetato sódico.

El acetato de celulosa adquiere mayor afinidad para las materias colorantes si se trata con sulfocianato amónico.

(1) El procedimiento *Plaissetty* (1902 y 1904) consistía primero en mezclar nitrato de torio y de cerio a una solución etereoalcohólica de nitrocelulosa, exprimiendo luego la masa a través de tubos capilares para obtener hilos continuos. El proceso se hizo industrial a partir de 1904 cuando *Plaissetty* preparó primero las redcillas o manguitos de seda artificial, para sumergirlas luego en la solución de los nitratos de cerio y de torio (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 719); de tal modo la masa coloide de seda artificial se hincha y absorbe 50 % en peso de solución (es decir, más de lo que absorbería un filamento de algodón o de ramio, que tienen constitución tubular). Si el filamento se reseca recobra el volumen primitivo, pero si se enciende para eliminar la substancia orgánica, la combustión

Es también de gran consumo un nuevo producto obtenido con la viscosa: una especie de *ebonita* que se presta ventajosamente a la fabricación de puños de sombrilla artísticamente trabajados y coloreados, de mangos de cuchillo con tintes y diseños bellísimos y resistentes a la acción de los álcalis y de los ácidos, con los cuales pueden ponerse ordinariamente en contacto.

Los productos de la *caseína* que se quisieron emplear para los mismos usos no pueden competir con la *ebonita* de la viscosa, la cual presenta notables ventajas, hasta en la preparación de cepillos, en comparación con el hueso y el cuerno, porque se trabaja más fácilmente y se deja taladrar mejor para la fijación de las cerdas.

Como adornos de los sombreros de señora, se usaron en vasta escala las llamadas *lamas*, constituidas por laminillas o cintitas delgadísimas, con colores y brillo espléndidos, obtenidas en una sola vez mediante hileras especiales. En cantidad notable se usa la seda artificial para preparar telas de tapicería, muebles, corbatas, forros de sombreros, etc., donde no se requiere ninguna resistencia al agua. Con las sales de zinc de la viscosa, extendidas sobre papel o tejidos, se obtienen bellos efectos sedáceos, y también se obtienen hermosísimos efectos con polvo de bronce amasado con viscosa y aplicado sobre diversos tejidos.

Nuevas aplicaciones, fáciles e importantísimas, tendrá la seda artificial cuando se pueda mejorar su resistencia al agua; este es el problema más importante que ocupa y preocupa hoy a los investigadores y a los técnicos. Trátase de saturar de diversos modos los grupos oxhidrúlicos de la hidrocélulosa, a fin de volverla estable a la acción del agua; la tentativa que presenta mayor probabilidad de éxito es la del acetato de celulosa, con el cual se obtiene una seda muy resistente, pero en verdad hasta ahora demasiado cara para los usos prácticos, porque en su preparación ha de emplearse el anhídrido acético, bastante caro, y el acetato de celulosa se debe disolver en cloroformo para ser hilado. El uso de este nuevo producto se ha difundido en América solamente como buen aislante de las conducciones eléctricas; tiene una *constante dieléctrica* de 4 y la viscosa de 7, siendo la de la porcelana 5,6. Otros usos del acetato de celulosa se han descrito en tomo I, pág. 853.

---

es tan violenta, por la formación de óxidos de nitrógeno por los nitratos, que la masa incinerada se reduce a polvo. Este inconveniente fué obviado tratando previamente el manguito con amoníaco, para precipitar los óxidos de torio y de cerio. Sin embargo, no era posible que estas redecillas resistieran al transporte con la solución de colodión usual, y por lo tanto convenía expedirlas en estado húmedo, para endurecerlas a la llegada o al ir a usarlas.

Las redecillas Auer de seda artificial tienen diversas ventajas sobre las de filamentos vegetales comunes (algodón, ramio, etc.), pues están constituidas por substancia homogénea y pura (los filamentos naturales contienen impurezas nocivas de sílice, hierro, alúmina, etc.), son más resistentes a la tracción y a la manipulación, aun después de quemadas, y se usan con ventaja en el alumbrado de los trenes, mantienen casi constante la luminosidad por más de 1000 horas, cuando las usuales pierden hasta 35 % de la luminosidad; no se agrietan y por lo tanto no pierden en superficie iluminante, como tan a menudo sucede con las redecillas comunes de mala calidad (mejor resisten las de ramio) y no se vuelven frágiles con el tiempo, pues conservan durante más de 1000 horas cierta elasticidad.

Numerosísimas son las patentes concedidas en estos últimos años para preparar *films cinematográficos* con acetilcelulosa primero (demasiado elástica) y con viscosa después, que tienen la ventaja de la menor inflamabilidad, con respecto a las comunes películas de celuloide, los cuales son hasta ahora casi las únicamente empleadas.

Una extensa aplicación de la viscosa se ha encontrado en estos últimos años para preparar la *celofana* que se obtiene insolubilizando con cloruro amónico las soluciones de xantogenato sódico y formando películas delgadísimas (de 0,02 mm de espesor y hasta 2 Km de longitud) transparentes e incoloras como el agua aun superpuestas en estratos formando hojas que pesan de 15 g a 1600 g por m<sup>2</sup>. La celofana se fabrica en gran cantidad en la Blanchisserie et Teinturerie de Thaon; es muy elástica, y su elasticidad, tenacidad e impermeabilidad aumentan pasándola por baños de glicerina; entonces se puede hasta imprimir con dibujos y grabados finísimos formando objetos artísticos de gran efecto. Usase mucho para envolver objetos, dulces, substancias perfumadas, que así se conservan gracias a la impermeabilidad para el agua, las grasas y los gases de estas hojas delgadas y transparentes. Resiste al alcohol y al agua hasta a la temperatura de 100° y se ha propuesto usarla también para películas cinematográficas; además superponiéndola a tejidos los hace impermeables.

**Estadística.** La *producción mundial* de seda artificial en 1905 era de unos 2500000 Kg, y en 1911 pasó de 6000000 Kg: de éstos eran 2500000 de seda a base de nitrocelulosa, unos 2500000 de seda al óxido de cobre amoniacal, y casi 1500000 de seda viscosa. En 1913 la producción mundial fué de 7000000 Kg, en 1914 de 9000000 Kg (2 millones en Francia) y en 1921 pasó quizás de 12000000 Kg. Francia exportó 63700 Kg de 1908, 78500 Kg en 1909, 161700 Kg en 1910 y 179200 Kg en 1911.

Italia consume notables cantidades de seda artificial. Las tres grandes fábricas italianas (Padua, Pavía y Turín) funcionaban penosamente antes de la guerra por haber sido gravadas por excesivos gastos de patentes y por la gran competencia extranjera. En 1920 y 1921 instaláronse en Italia otras dos fábricas de seda viscosa (y las fábricas antiguas también producen hoy sólo viscosa): una en Chatillon (Valle de Aosta) de potencialidad 3000 Kg diarios y una en Cesano Maderno (Milán) de potencialidad 2000 Kg diarios. Para 1922 estaban proyectadas otras tres fábricas de seda viscosa: una en Nápoles, una en Roma y una también en Césano Maderno (1).

Los *Estados Unidos de América* han iniciado una intensa exportación de artículos de seda artificial. En 1919 esa exportación fué por 4300000 dollars hacia Inglaterra, por 750000 dollars a Dinamarca y por 5865000 dollars a la Argentina.

(1) La importación de seda artificial en Italia ha sido la siguiente:

	1907	1908	1909	1910	1912	1913	1914	1915	1918	1919	1920
blanca Kg	25500	38250	68822	203000	315358	340727	319723	113494	3663	78024	370458
teñida	10920	2762	1080	1560	15064	16617	25222	26349	1313	640	8662

la exportación fué

blanca Kg	572	18890	82472	83942	253866	147594	204110	313588	84149	214362	364794
teñida	5238	1187	5299	5422	14351	5094	11230	9497	8851	16071	31570

Los Estados Unidos comenzaron a producir seda artificial en 1911 (150000 Kg) y antes de la guerra europea todavía importaban mucha seda artificial de Europa. Durante la guerra y después de ella surgieron nuevas fábricas, que en 1920 produjeron 4500000 Kg de seda artificial y hállanse en construcción nuevas instalaciones para duplicar la producción: tal es la seguridad de que el consumo interior y extranjero aumentará todavía notablemente.

El *Japón* importó por 42334 yen (1 yen = 2,50 pesetas) en 1906, por 198071 yen en 1908, por 417104 yen en 1909, por 157845 yen en 1911 y por 317337 yen en 1912.

La seda artificial, que en 1903 y 1904 se vendía a 35 y 40 ptas. el Kg, se vendió a 25 ptas. en 1905, y el precio se redujo a 20 ptas. en 1906, a 17 en 1908 y en 15 a 1910, y las clases inferiores se vendían ya a 8-10 ptas. el Kg. Cuando se introdujo en el mercado la seda viscosa, después de 1910, el precio siguió descendiendo hasta 10 ptas. en 1913.

Durante la guerra europea el precio de la seda artificial se elevó notablemente, hasta 80 ptas. el Kg y después de la guerra, en 1919 y 1920, llegó a 160 ptas. el Kg, para bajar a 70-80 ptas. en 1921. Con tales precios puede todavía subsistir la fabricación de la seda Chardonnet en Tubize (Bélgica) (pág. 547) influyendo también en ello la recuperación de gran parte del alcohol y del éter; pero al normalizarse los tiempos, la seda viscosa vencerá, como hemos dicho, en la competencia, a todos los restantes tipos de seda artificial.

Ya antes de la guerra muchas fábricas de seda artificial habían realizado ganancias fabulosas (durante muchos años los dividendos fueron de 30 a 60 %) influyendo las concesiones de patentes con primas elevadísimas. Habiendo ahora caducado casi todas las patentes más importantes, es probable que esta industria llegue a un desarrollo mayor todavía. Antes de la guerra europea funcionaban en el mundo unas 35 fábricas de seda artificial, y en 1921 había casi 50: en *Italia* 5 en actividad y 2 en construcción, capaces de dar anualmente más de 2 millones de Kg de seda, de los que se consumen en Italia los  $\frac{2}{3}$  y se exporta  $\frac{1}{3}$ ; *Francia* tenía 8 fábricas; *Alemania* 7; los *Estados Unidos* de América 4; *Bélgica* 4; *España* 2; *Suiza* 3, *Polonia* 2; *Rusia* 3; *Suecia* 1; *Japón* 3; *Checoslovaquia* y *Bohemia* 2; *Inglaterra* 3; etc.

## Ensayos químicos para reconocer las diversas fibras textiles (1)

### Ensayos cualitativos

Generalmente conocido es el ensayo para distinguir las fibras animales de las vegetales, que consiste en quemar un filamento: las primeras arden lentamente, esparciendo olor a cuerno quemado y formando un gránulo redondeado de carbón en el punto del hilo en que la combustión ha

(1) V. también *Villavecchia*, Química analítica aplicada, tomo II.

cesado, mientras que las fibras vegetales arden rápidamente, incinerándose y despidiendo un poco de olor que se asemeja más bien al del papel quemado. Respecto a otros reactivos, tenemos las siguientes reacciones:

*Potasa cáustica al 10 % hirviendo.* Cáñamo, yute, lino, algodón y seda artificial: son insolubles y no se coloran (excepto el yute, que se vuelve amarillo). Lana, seda, seda artificial de gelatina: se disuelven a los pocos minutos.

*Ácido sulfúrico concentrado frío (al cabo de dos horas).* Cáñamo, lino, yute, algodón, seda no cargada, seda artificial: son solubles o casi solubles, pero el cáñamo se tiñe de amarillo pardusco, el yute de negro pardusco, el algodón mercerizado de amarillo y los demás se mantienen incoloros. Lana y seda cargada no se disuelven.

*Cloruro de zinc a 60° Bé hirviendo.* Lino, cáñamo, yute y algodón: son insolubles y sólo el yute se colora ligeramente de pardo. La lana, la seda y la seda artificial son solubles.

*Reactivo de Schweitzer (tomo I, pág. 852).* En frío, al cabo de dos horas, disuelve más o menos completamente, y mejor si está recién preparado: cáñamo, lino, yute, algodón, seda no cargada en menos de una hora, seda artificial. La lana es insoluble.

*Reactivo de Millon (solución de igual peso de mercurio y de ácido nítrico (p. esp. 1,41), primero en frío, luego calentando ligeramente, diluido con doble volumen de agua y decantado una vez reposado).* El algodón, el lino, el cáñamo, y la seda artificial Chardonnet-Lehner no se coloran; el yute se colora de amarillo; la lana y la seda pura se coloran de rojo violáceo; la seda cargada y la seda tussah se coloran de rojo ocre.

*Solución acuosa concentrada de fucsina (exactamente decolorada con sosa cáustica).* La lana y la seda se coloran de rojo; el algodón y el lino quedan incoloros.

*Solución de nitrato de plata.* La lana se tiñe de violeta hasta negro; la seda, el algodón y el lino no se tiñen.

*Solución de cloruro de zinc yodurada (1 parte de yodo + 5 de KI + 30 de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  fundido + 14 de agua) en frío.* Lino, cáñamo, algodón y seda artificial se coloran de pardo violáceo (algodón mercerizado casi negro); el yute, la lana y la seda tussah se tiñen de amarillento y con el tiempo se decoloran; la seda verdadera no se colora.

*Reactivo de Löwe (preparado con 10 gr de sulfato de cobre + 100  $\text{cm}^3$  de agua + 5 gr de glicerina pura; se agita y se agrega la cantidad de potasa cáustica apenas suficiente para disolver el precipitado formado).* En frío, se disuelve sólo la seda natural, y se usa este reactivo para separar cuantitativamente la seda natural de la seda artificial.

*Sulfato de difenilamina (1 gr en 100  $\text{cm}^3$  de ácido sulfúrico concentrado) en frío.* El cáñamo, el lino, el yute y la seda tussah se disuelven colorándose de pardo más o menos intensamente (el lino se disuelve difícilmente y se colora menos); el algodón y la lana se disuelven colorándose de amarillo; la seda se disuelve incolora o ligeramente parda; la seda artificial toma una coloración azul intensa característica.

*Reactivo de Molisch (obtenido disolviendo 15 gr de  $\alpha$ -naftol en 100  $\text{cm}^3$  de alcohol).* La reacción se produce sobre la fibra previamente purificada por ebullición con una solución de 2 % de carbonato sódico y lavada a

fondo con agua; no importa que la fibra esté colorada. En un tubo de ensayo se pone 1 cg de fibra, se agrega 1 cm<sup>3</sup> de agua, 2 gotas de reactivo de Molisch y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico concentrado: todas las fibras vegetales, comprendida la seda artificial, se disuelven colorándose de azul violáceo; la lana es insoluble y se colora de rojizo; la seda se disuelve, tiñéndose de rojizo (la cargada, de rojo intenso); la seda tussah se disuelve tiñéndose de amarillento.

*Solución de yodo* (obtenida con 1 gr de KI + 100 cm<sup>3</sup> de agua + exceso de yodo de modo que quede algo sin disolver). La reacción se produce sobre 0,1 gr de fibra blanca y purificada con carbonato sódico, como se ha dicho; se trata en una cápsula con unas gotas de solución de yodo y se elimina el exceso de solución con papel de filtro. El lino, el cáñamo, el algodón y la seda artificial se coloran de pardo negruzco (el lino más intensamente que el cáñamo, y el algodón no mercerizado de pardo rojizo); la lana y la seda de amarillo anaranjado, y el yute de amarillo rojizo.

### Ensayos cuantitativos

Desde los puntos de vista comercial y aduanero, tiene a menudo importancia la determinación cuantitativa de las substancias extrañas a las fibras textiles para obtener el llamado *peso mercantil*. Este se establece mediante el llamado acondicionamiento.

En el *acondicionamiento*, que se practica hoy día en grandes establecimientos especiales (1) se determina la *humedad* en estufas de regulación automática que indican directamente, con mucha exactitud, la cantidad de fibra seca (peso absoluto) resultante después de calentar a 120° para la seda, o a 105-110° para la lana y para el algodón. Para obtener el peso mercantil se agrega al peso absoluto la humedad normal que la fibra recobra higroscópicamente expuesta al aire; este recobro (recuperación o *reprise*) de humedad ha sido fijado en 12 % para el lino y el cáñamo, en 13,75 % para el yute, en 8,5 % para el algodón, en 18,25 % para la lana peinada, 17 % para la lana hilada o cardada, y en 11 % para la seda (120°). Con esta corrección, y una vez restada la cantidad de apresto que se halla en las fibras, se tiene el *peso mercantil*. Pero debe observarse que ordinariamente la lana tiene solamente 11 %, la seda 8,50 % y el algodón 7,5 % de humedad, cuando se encuentra en nuestros ambientes ordinarios.

*Apresto.* 5 gr de tejido se lavan bien con agua, se exprimen y se hacen hervir por 15 minutos en 150 cm<sup>3</sup> de solución de carbonato sódico al 1 ‰, se lava con agua restregando el tejido, teniendo recogidas todas las fibras, se lleva luego a la ebullición con 150 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico al 1 % manteniendo por 15 minutos en baño maría, se lava de nuevo frotando el tejido, se hierva por 15 minutos con agua destilada, se lava otra vez con agua fría, se exprime en un trapo, se lava dos o tres veces con

(1) En *España* los acondicionamientos oficiales están sujetos al R. D. de 18 julio de 1917 y en la R. O. publicada en la *Gaceta* de 23 de julio de 1920.

alcohol y dos o tres veces con éter, y se deseca primero en el aire y después en estufa hasta peso constante.

La pérdida de peso, una vez restada la humedad, representa el apresto y la materia colorante, la cual está casi siempre en cantidad despreciable y sólo para el negro se puede calcular aproximadamente en 3 % del peso de la fibra pura.

*Tejido mixto de algodón y lana.* Una vez determinado el apresto y la humedad, se puede determinar el algodón y por diferencia deducir la cantidad de lana, o viceversa. Para determinar el algodón se hacen hervir 3 gr de tejidos o hilados con 100 cm<sup>3</sup> de solución al 10 % de potasa cáustica; en poco tiempo la lana se disuelve, se lava bien a fondo con agua, se hierve por 15 minutos con agua destilada, se lava otra vez con agua, se exprime, se lava con alcohol y con éter, y finalmente se calienta en estufa a 100-105° hasta peso constante (pesando en pesafiltro) el algodón seco; en el cálculo del tanto por ciento se tiene en cuenta la humedad y el apresto correspondientes, y luego se calcula el % de lana. Si se quiere determinar directamente la lana y por diferencia el algodón, se hacen hervir los 3 gr del tejido por 15 minutos con solución de carbonato sódico al 1 %<sub>00</sub>, se enjuaga con agua, se exprime en un trapo y se deja sumergido el tejido por dos horas en ácido sulfúrico frío a 58° Bé; se lava después con mucha agua, evitando que la lana que ha quedado se caliente, se hace hervir por 15 minutos con agua destilada, se lava con agua fría, se exprime, se lava con alcohol y con éter y se deseca en estufa a 100-105° hasta peso constante: así se obtiene el peso de la lana seca.

*Tejido mixto de algodón y seda.* Una vez determinada la humedad y el apresto, el mismo pedazo de tejido secado se sumerge por un minuto en una solución hirviente de cloruro de zinc a 60° Bé, se lava con agua ligeramente acidulada con HNO<sub>3</sub> y luego con agua pura, hasta que en las aguas de lavado ya el sulfuro amónico no precipita zinc; entonces se exprime, se lava con alcohol y con éter, y se deseca el algodón restante en estufa a 100-105° hasta peso constante; por diferencia se calcula la seda. En el caso de seda tussah, se prolonga un poco la acción del cloruro de zinc. Pero si la seda está muy cargada, a fin de no tener pérdidas se elimina el apresto por el tratamiento estricto con carbonato sódico, suprimiendo el tratamiento con ácido clorhídrico.

*Tejido mixto de lana y seda.* Se determina la seda por diferencia disolviéndola en cloruro de zinc o como arriba hemos dicho y pesando la lana.

*Tejido de seda natural y seda artificial.* Se disuelve la seda natural en el reactivo de Löwe (pág. 559).

*Tejido de algodón y lino.* Generalmente se consigue separar a mano los hilos de una y otra materia, y en caso de imposibilidad, se disuelve el algodón (después de haber determinado la humedad y el apresto sobre el mismo pedazo de tejido) inmergiendo el tejido por 1 ó 2 minutos en ácido sulfúrico concentrado, lavando bien con agua y frotando la fibra durante el lavado; se lava con agua y amoníaco, después otra vez con agua, luego se deseca y se pesa el lino que ha quedado. Por diferencia se sabe la cantidad de algodón.

*Diversas sedas artificiales.* Las que proceden de la nitrocelulosa (*Char-donnet, Lehner, etc.*) con difenilamina y ácido sulfúrico dan la reacción

azul por los vestigios de nitroderivados que contienen; las otras sedas no dan esta reacción. P. Maschner (1910) distingue las diversas sedas tratándolas con ácido sulfúrico concentrado: la que procede de la nitrocelulosa colora ligeramente de amarillo el líquido sólo al cabo de 40 a 60 minutos; la seda al óxido de cobre amoniacal se tiñe en seguida de amarillo o de amarillo pardusco y el líquido se colora igualmente al cabo de 40 a 60 minutos; la viscosa se colora en seguida de rojo carmín, y el líquido de pardo al cabo de 40 a 60 minutos. Los filamentos se disuelven al cabo de unos 20 minutos y luego se carbonizan.

## Ensayos de tintura y estampado de fibras textiles

**Pruebas de tintura.** Son bastante importantes, en primer lugar, los ensayos destinados a poder clasificar las materias colorantes según su carácter básico, ácido, neutro o para mordientes: a este fin se practican pequeños ensayos de tintura sobre lana y sobre algodón (pág. 486 y siguientes). Para establecer luego la potencia colorante de cada producto comercial, en vez de los ensayos con los *colorímetros*, que tienen escaso valor práctico, por comparación de la intensidad de la coloración de las soluciones observadas en tubos o vasos de igual espesor, se efectúan pruebas de tintura de comparación con el color tipo que sirvió de base a contratos o suministros, pesando iguales cantidades de materias colorantes (0,1 a 1 gr en litro de agua) y tiñendo igual peso de tejido de lana, o de algodón, o de seda, con un volumen dado de solución más o menos diluída;

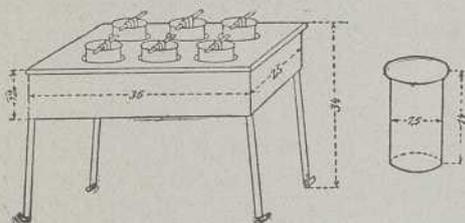


Fig. 129

la cantidad del colorante en los procedimientos de tintura se refiere siempre al peso del género, independientemente de la mayor o menor dilución del baño, especialmente tratándose de la lana (0,1 % de colorante para colores claros y 2 a 4 % para colores oscuros). Los ensayos de tintura se hacen sobre 1 a 2 gr de tejido o de hilado de lana o de algodón, en vasos de vidrio o porcelana de 150 a 250 cm<sup>3</sup>, calentados al baño maría con soluciones de sulfato de sosa concentrado o de glicerina para poder obtener 101 ó 102° en el baño (fig. 129).

Si el baño después de la tintura queda muy colorado, se tiñe una segunda porción de fibra textil sin agregar colorante nuevo. Si el algodón es bruto, conviene primero hacerlo hervir por una hora en una solución al 0,5 % de sosa cáustica y después enjuagarlo bien con agua; si se tiñen colores claros, el algodón se blanquea con una solución de hipoclorito de calcio a menos de 1° Bé y a la temperatura de 25-35° durante una hora, lavando luego con agua, pasándolo a un débil baño (1 %) de bisulfito sódico (*anticloro*) y enjuagándolo bien con agua. La lana, si es impura, se calienta por 10 minutos a 60° con una solución al 0,5 % de jabón y 0,1 %

de carbonato sódico y se aclara con agua. También la seda, si no está ya purgada, se lava con una solución caliente de jabón. Las pruebas de comparación de tintura deben efectuarse sobre iguales clases de fibras textiles, homogéneamente bañadas antes de introducirlas en el baño de tintura. —La tintura de la seda se hace como la de la lana, pero con baños menos ácidos y temperatura más baja. —La lana se tiñe en baño de agua, a la cual se agrega 10 a 15 % de sulfato sódico y 5 % de ácido sulfúrico (o bien 6 a 7 % de bisulfato sódico en lugar del ácido sulfúrico) referidos uno y otro al peso de la fibra que se va a teñir; se lleva lentamente a la ebullición, agitando continuamente con un agitador de vidrio y dejando hervir lentamente durante 20 a 30 minutos; se saca la lana, se enjuaga y se deja secar al aire libre o en estufa de agua. Así se procede para colores al ácido, pero para los básicos es suficiente la cuarta parte de ácido sulfúrico. Cuando se tiñe la lana con colorantes ácidos no basta agregar al baño de tintura la cantidad de ácido sulfúrico necesario para poner en libertad el residuo del ácido del colorante que luego se fijaría sobre la lana, sino que para que ésta se tiña bien e intensamente es necesario agregar 20 ó 30 veces la cantidad teórica de ácido sulfúrico (*E. Knecht* 1888). Si se trata de materias colorantes que sólo tiñan sobre mordiente, se procede a *mordentar la lana* con 3 % (respecto al peso de la lana) de bicromato potásico, 2,5 % de crémor tártaro y unas 100 veces el peso de agua, llevando lentamente a la ebullición, y manteniendo ésta por casi una hora, reponiendo de vez en cuando la cantidad de agua evaporada; se enjuaga, se tiñe en el baño de colorante con poquísimos ácido acético (1 % de la fibra), y se lleva lentamente a la ebullición, revolviendo siempre y dejando hervir durante una hora. —*Knecht* y *Hibbert* (1903-1905) determinan la riqueza en materias colorantes de las diversas soluciones mediante una solución reductora valorada de tricloruro de titanio. El violeta en cristales, p. ej., fija así 2H para formar el leucoderivado incoloro.

El algodón se tiñe con *colorantes substantivos* en baños más concentrados (50 partes de agua con respecto al peso del algodón) con 30-50 % de cloruro o sulfato sódico y 1-2 % de carbonato sódico (respecto al peso de la fibra); se calienta lentamente hasta casi la ebullición y se mantiene así por 30-40 minutos; en general los baños no se agotan y se puede teñir en el mismo baño otra porción de algodón. Para los *colores al azufre* se agrega también al baño 20-30 % de sulfuro de sodio, a veces 2-3 % de glucosa, y durante la tintura se evita que el algodón se ponga en contacto con el aire, manteniéndolo sumergido en el baño. Si se trata de *colorantes básicos* conviene previamente mordentar el algodón con 2-4 % de tanino disuelto en agua, y dejándolo en contacto por 6 ó 7 horas (durante la noche) a 50 ó 60° de temperatura (aunque más lentamente, el tanino se fija también en frío), después se exprime el algodón y se pasa durante 10 minutos por un baño a 40° con 2 % de tártaro emético (tartrato antimónico potásico), se enjuaga con agua y se tiñe este algodón con el baño de colorante ligeramente tibio (30-40°) durante 20 a 30 minutos.

Para la tintura en grande, industrial, se usan estas mismas proporciones, pero debe calcularse un tiempo mayor y emplear grandes precauciones para remover la fibra, y elevar la temperatura, a fin de obtener tintes homogéneos. Para tintes oscuros, se fija el tanino con nitrato de

hierro en vez de tártaro emético. Los aparatos industriales de tintura se describirán más adelante.

**Pruebas de estampado.** El estampado tiene por objeto teñir los tejidos o los hilados con determinados diseños o con varios colores, dejando a veces una porción de la fibra blanca inalterada. Con los primeros procedimientos rudimentarios se estampaban sobre el tejido *reservas* con resinas o con especies de cementos y después se teñía en los baños ordinarios de tintura la parte no preservada; una vez terminada esta operación se eliminaba el material preservador. Hoy día se prefiere generalmente estampar, es decir, imprimir sobre el tejido o sobre el hilado el colorante amasado con *espesantes* (goma, dextrina, goma tragacanto, etc.) mediante rodillos de metal, sobre los cuales están grabados los dibujos que se desea obtener; el rodillo recibe la pasta colorante girando sobre otro rodillo de goma o de paño continuamente sumergido por mitad en una cubeta que contiene el colorante espesado; un cuchillo rascador elimina el exceso de color del rodillo de metal, sobre el cual pasa a presión el tejido o el hilado, para recibir la impresión de color. Para fijar luego el colorante, sin que se esparza por la porción blanca, se somete durante  $\frac{1}{2}$  hora ó 1 hora a la acción del vapor de agua a unos  $105^{\circ}$  en una especie de autoclave, con o sin presión. De esta suerte el color se fija sin mojar la fibra estampada, con sólo humedecerla en caliente; después se lava abundantemente con agua fría (si conviene, con agua y jabón tibio) y así son eliminados todo el exceso de color y el espesante. En otros casos se obtienen efectos de estampado tiñendo homogéneamente por el método ordinario, con determinadas materias colorantes, y estampando luego sobre el tejido teñido reactivos que decoloran (corroen) la materia en los puntos con los cuales se ponen en contacto; a veces con los corrosivos se amasan otras materias colorantes, y así sobre el punto blanqueado se encuentra después un color más claro o más oscuro, y de todos modos distinto del fondo.—He aquí p. ej., cómo se puede obtener un Kg de colorante espesado para estampar en negro la lana, la cual no obstante debe ser sometida previamente a una ligera cloruración para aumentar su avidez para las materias colorantes, a cuyo efecto se pasa por un baño frío de hipoclorito de cal a  $\frac{1}{2}^{\circ}$  Bé, luego por un baño ligeramente acidulado con HCl, y por fin se lava y enjuga: En una cubeta adecuada, con doble fondo, se calienta con vapor indirecto y se mezcla continuamente  $\frac{3}{4}$  de litro de agua con 100 gr de goma común y 100 de *british-gum* (dextrina), luego se agregan 60 gr de negro antracita EG, 10 gr de amarillo batán O, y, si conviene, también 8 gr de pardo ácido de antraceno R. Cuando esa pasta está homogéneamente cocida se deja enfriar, y antes de su empleo se le agrega, mezclando bien, una solución formada por 80 cm<sup>3</sup> de agua, 120 cm<sup>3</sup> de ácido acético de  $6^{\circ}$  Bé. y 40 gr de clorato sódico.

Para el estampado de los tejidos de algodón se usan colorantes que forman lacas insolubles con el tanino o los óxidos metálicos; tales son los colorantes básicos y los colorantes sobre mordiente (alazarinas, etc.). Los primeros se disuelven en ácido acético y tánico (o en una solución de 50 partes de tanino, 50 partes de agua y 5 partes de ácido tartárico), y los

segundos (alizarina, etc.) en acetato de cromo (o de hierro o de alúmina, etc.), espesando en uno y otro caso con las acostumbradas sustancias (dextrina, goma, etc.) Las muestras tratadas con tanino, una vez vaporadas sin presión, antes de lavarlas se pasan por un baño a 60° que contiene 5-10 gr de tártaro emético por litro.

**Prueba de solidez o (resistencia) de los tintes.** El concepto de solidez de un tinte es muy relativo y ha de referirse a los fines a que la fibra teñida va destinada; sería, p. ej., superfluo exigir solidez para la luz en los tintes empleados en hilados o tejidos destinados a forros, medias, etc.). Sobre las muestras teñidas se practican, según las exigencias, las siguientes pruebas de solidez, después de haberlas trenzado con igual fibra textil blanca. Los colores sobre mordiente resisten bastante a los siguientes ensayos, mientras los restantes ceden más o menos colorante.

*Solidez al agua.* Se inmerge la muestra en 50 veces su peso de agua fría, por 12 horas, o por 1 hora en agua a 60-70°, y dejando enfriar en el baño, se deseca en estufa; se tiene en cuenta el color que toma el agua y la trenza blanca, especialmente en los puntos en que ésta se halla en contacto con la teñida.

*Solidez al jabón, a los álcalis y a la colada.* Se inmerge la trenza de fibra blanca y fibra teñida en 50 veces su peso de una solución acuosa que contiene en 1 litro 10 gr de jabón de Marsella y 10 gr de sosa. Se calienta a 60° por 30 minutos, se deja enfriar en el baño, se enjuaga y se deseca. Debe observarse la alteración del baño, de la fibra blanca y de la fibra teñida.

*Solidez a la batanadura.* Se hace el ensayo con una solución de sosa y jabón de doble concentración que la arriba citada, a la temperatura de 40°, restregando continuamente la trenza entre las manos durante media hora; luego se lava bien y se deseca en la estufa. Las tintas sólidas a la batanadura no deben manchar la parte blanca de la trenza ni deben ceder más que poquísimo color al baño.

*Solidez al blanqueo.* Si se trata de lana o seda, se inmerge en un baño al 2 % de bisulfito sódico acidulado en el momento del empleo con unas gotas de ácido clorhídrico. Al cabo de media hora se lava y se deseca. Si se trata de algodón, se hace el ensayo con un baño a 1/2° Bé de hipoclorito de calcio, durante media hora.

*Solidez al frote.* El indigo, el rojo turco y todos los colorantes básicos teñidos sobre algodón mordentado al tanino, ceden algo de color a un pañuelo blanco con el cual se frotan, aun en seco. Los otros colorantes no deben manchar el blanco por el frote.

*Solidez a los ácidos.* Se ensaya a 60-70° con una solución al 1 % de ácido sulfúrico durante una hora.

*Solidez al sudor.* Algunos verifican el ensayo con una solución de ácido acético al 1 % durante media hora a 40° y luego desecan la trenza a 60° bajo ligera presión, sin enjuagarla y después de haberla frotado bien. Otros llevan a cabo un ensayo en líquido alcalino, como el de la solidez para la colada, pero la trenza no enjuagada se frota al final y se deseca a 60° bajo ligera presión.

*Solidez a la plancha.* Se estira el tejido o hilado con una plancha bien

caliente (130 a 140°) y se observa si después de enfriado y expuesto al aire por  $\frac{1}{4}$  de hora recobra el primitivo tinte. Muchos tintes varían con el planchado, y luego en frío recobran el primitivo color.

*Solidez al decatisaje.* La trenza se introduce en un tubo de vidrio y por éste se hace pasar durante 2 ó 3 minutos un chorro de vapor calentado a 110°.

*Solidez a la luz.* Una madeja de hilado o una tira de tejido se oprime por mitad entre dos cartones, dejando colgar libre la otra mitad; luego, con un cordel, se suspende el conjunto al aire libre, en una azotea, expuesto al sol y a la intemperie. En verano la exposición se hace durar 2 días para los colores claros y 4 al menos para los oscuros. En invierno o en días nublados la exposición se duplica o se triplica. Después se observa la pérdida de color del tejido expuesto con respecto al protegido por los cartones.

*Solidez del apresto a la lluvia.* Sobre los tejidos, especialmente los ños de lana, de dejan caer unas gotas de agua, y después de dejarlos secar al aire se observa si donde estaban las gotas de agua se han formado ligeras sombras.—A veces se hace también la prueba con la uña: rascando con la uña el tejido no debe quedar una señal más clara. Esta prueba no se aplica a los tejidos de algodón con mucho apresto, porque con la uña se hace saltar a veces el mismo apresto.

### Teoría de la tintura

Habíase creído que el fenómeno de la tintura era debido a la porosidad y capilaridad de las fibras, las cuales podían así absorber e impregnarse de colorante. Excluíase la posibilidad de una combinación química entre el colorante y la fibra, porque se decía que en tal caso esta última se hallaría notablemente alterada. La diversa potencia colorante de las distintas substancias se pretendía explicar por la diversa magnitud molecular. Aun a principios del pasado siglo, en tiempos de Chevreul, dominaban esos conceptos; y sólo para los tintes sobre mordientes se admitía que podían en parte ser debidos a una fijación química del colorante. Más tarde, con *Bergmann*, *J. Persoz*, etc., se llegó a una concepción puramente química del fenómeno tintóreo, pero cuando en 1885 aparecieron los colorantes substantivos para algodón de carácter casi neutro, la teoría química, que entonces se basaba especialmente en el carácter básico o ácido del colorante, cedió un poco, y muchos aceptaron una nueva teoría, en armonía con los fenómenos osmóticos de las soluciones, contribuyendo a ello el no haberse podido nunca establecer una razón de combinación determinada y constante entre las fibras y el colorante. La teoría química estaba y está todavía sostenida por muchas autoridades en materia tintórea, pero especialmente por *Nölting*, *Knecht*, *Vignon*, quienes observaron que también las aleaciones forman compuestos bien caracterizados a pesar de no haber una razón química de combinación definida entre los componentes, y que por esto se consideran como verdaderas soluciones sólidas de una substancia en un exceso de otra; pero ellos pudieron demostrar además que la lana y la seda al combinarse con la materia colorante ponen

en libertad el ácido unido a la base colorante, ácido que se puede encontrar en el baño de tintura. *Knecht* y *Appelard* pudieron también demostrar para algunos colorantes ácidos (p. ej. el amarillo naftol) la constancia de proporción entre la fibra y el colorante.

*Jacquemin* observó además que si no se tratase de combinaciones químicas, el tejido teñido, una vez seco, tendría el color de la materia colorante seca, y en cambio presenta el color de la materia colorante disuelta. *Nietzki* halló que para ciertos colores fuertemente básicos (p. ej., verde metilo) la lana no puede por sí sola desalojar al ácido mineral de la base colorante, precisando la adición de amoníaco, mientras que para la misma materia colorante, la seda, que tiene carácter más ácido, se tiñe sin necesidad de adición alguna.

Es también interesante el hecho que viene en apoyo de la teoría química, de que la base de la rosanilina es incolora, y sólo cuando se salifica con HCl se colora de rojo (fucsina); pero el mismo fenómeno ocurre si se inmerge la lana en un baño incoloro de rosanilina (base), pues la lana se tiñe de rojo porque forma una sal. Si se tiñe directamente con el clorhidrato de rosanilina, después del tinte queda en el baño el HCl desalojado por el ácido de la fibra de lana (*Jacquemin* y *Knecht*, 1888).

Además, *Richard* (1888), *Vignon* (1890) y *Nietzki* (1890) demostraron que la lana y la seda son también simultáneamente activas, lo mismo respecto a los ácidos que respecto a las bases, y por lo tanto su naturaleza química se puede parangonar a la de los aminoácidos. La fibra se puede también substituir por albúmina, que se tiñe con los mismos colorantes que la lana, etc.

Según *W. Suida* (1907), en la tintura de la lana se pone en libertad la base de la materia colorante, que se combina (o salifica) con la fibra textil, funcionando ésta como ácido polibásico, con sus grupos guanidílicos e imidazólicos. *Vignon* demostró además que la lana y la seda, al teñirse con colores básicos o ácidos, desarrollan calor, y la tintura por lo tanto se podría considerar como una verdadera reacción química exotérmica. Según *Vignon*, el algodón no se tiñe directamente con colorantes básicos o ácidos (que son generalmente sales), porque no tiene fuerza de reacción para poderlos descomponer, pero si se oxida o amida previamente, fija en parte aquellos colorantes, desarrollando también calor. También la diferencia de solidez a la luz de la misma materia colorante (p. ej., azul de metileno) fijada sobre algodón (con tanino) o sobre seda o lana, hablaría en favor de la hipótesis química del fenómeno de tintura.

En 1889 *N. O. Witt* emitió otra teoría que permitía explicar también el fenómeno de tintura del algodón con colorantes substantivos y el de colorantes sobre mordiente. Según *Witt*, la tintura no sería más que un fenómeno de disolución de la materia colorante en la fibra, análogo al de la disolución de los óxidos metálicos colorados en el vidrio; tratándose, por lo tanto, de un paso del colorante de un disolvente líquido (baño de tintura) a un disolvente sólido (fibra textil) análogamente a cuanto sucede en las aleaciones metálicas o en la extracción con éter de una substancia disuelta ya en otro disolvente, pero en el cual es menos soluble que en el éter, sobreentendiéndose que los dos disolventes deben ser insolubles entre sí.

La tintura sobre mordiente se explicaría análogamente por la potencia

de disolución de las fibras para las sales metálicas, las cuales después en el baño de tintura fijarían el colorante. La tintura del algodón con colorantes substantivos se explicaría también por la gran potencia de disolución del algodón (celulosa) para aquellas materias colorantes. *Witt*, en apoyo de su teoría, cita el caso de la seda teñida con fucsina, la cual cede al alcohol el color, porque el alcohol sería para la fucsina mejor disolvente que la seda; pero si se diluye el alcohol en agua, el color vuelve a fijarse sobre la seda.

A esta observación contestó *Knecht* (1902) demostrando que el ácido lanuginico y el sericinico forman con los colorantes substantivos lacas insolubles, es decir, verdaderas combinaciones, y con la fucsina lacas solubles en alcohol, por lo que supone que la fucsina extraída por *Witt* con alcohol no es en realidad más que la laca soluble de la fucsina misma, formada con los componentes de la fibra. *Rosenstiehl* (1894), *Reisse* (1896) y *Gillet* (1908), después de varios experimentos cuantitativos de tintura, se decidieron también por la hipótesis química.

En 1894-1895, *Georgievics* sostuvo con mucha argumentación una teoría puramente mecánica de la tintura, ya en cierto modo formulada un siglo atrás por *Hellot* y *Le Pileur d' Apligny*, y más tarde por *Walter Crum*, *Spohn* y *Hwass*: comparó la tintura con el fenómeno de la oclusión de los gases en las substancias sólidas o el de la fijación mecánica de los colorantes sobre arena o sobre polvo de carbón, etc., y sostenía entonces que las substancias colorantes fijadas en las fibras tenían las mismas propiedades que las no fijadas y por lo tanto no se podía hablar de reacción química (pero recuérdese el experimento de *Knecht*) ya que algunas materias colorantes fijadas por las fibras se podían separar por simple sublimación, y en otros casos (para el azul de metileno y para el carmín de índigo) el coeficiente de distribución del colorante en la fibra y en la solución era constante. Según *Krafft* (1899) la tintura consistiría generalmente en una deposición, sobre la fibra o en la fibra, de sales colorantes adhesivas y resistentes, en estado coloide.

*Bilz* (1905) ha conseguido producir verdaderos fenómenos de tintura, substituyendo la fibra textil (algodón) por el simple hidrato de alúmina u otros hidratos que se comportan como *hidrogeles* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 149) respecto al colorante, que considera como coloide (benzopurpurina y colores al azufre). *Freundlich* y *Losev* (1907) han demostrado que el carbón no sólo fija las materias colorantes, sino que hasta descompone los colorantes básicos, fijando la base colorada en estado coloidal y dejando en disolución el ácido, como haría la lana o la seda, *Knecht* (1909) ha demostrado que el colorante fijado por el carbón está en proporción de la cantidad de substancias azoadas que quedan en el carbón aun después del encandecimiento, y se trata por lo tanto de verdadera reacción química; además ha demostrado que las materias colorantes no se pueden considerar como coloides, porque son electrólitos y se difunden a través de las membranas.

También en 1909, *Dreaper* y *Davis* demostraron en cambio que las materias básicas se fijan en cantidad constante sobre la arena calcinada, y en cantidad mayor si a la solución de colorante se agrega cloruro de sodio. *Rosenstiehl* cree que el fenómeno de la tintura se puede explicar por la

fuerza de cohesión entre la materia colorante y la fibra textil, cohesión que varía al variar el ambiente líquido o gaseoso en el cual la tintura se produce, y que depende o es producida por la presión osmótica de dicho ambiente.

Según *E. d. Mueller* (1909) la tintura se puede considerar como un fenómeno de *adsorción* de la materia colorante por parte del coloide, que es la fibra textil; no hay por lo tanto combinación química sino fijación en determinadas condiciones de humedad y temperatura.

El algodón mercerizado fija mejor los colorantes porque su estado coloidal es más marcado. El proceso de fijación o adsorción puede ser también reversible y todos los fenómenos de la tintura directa consisten en la *diversidad proporcional del coeficiente de adsorción del coloide (fibra) para la materia colorante a determinada temperatura*. *Freundlich y Losev y Pelet-Jolivet* atribuyen también la tintura a un fenómeno de *adsorción*, porque la fijación del colorante de la solución, por parte de cualquier fibra textil,

está regulada por la fórmula  $\frac{x}{m} = KC \frac{1}{n}$  (en la cual  $\frac{x}{m}$  indica la razón de la cantidad de colorante absorbido al peso de la fibra textil,  $K$  y  $\frac{1}{n}$  son

constantes y  $C$  es la concentración final de la solución del color), y esta fórmula es la misma que rige la absorción de los gases por las substancias sólidas, y la de las diversas substancias disueltas absorbidas por el carbón animal. Pero no hay que olvidar que algunos procesos químicos limitados corresponden también a esta fórmula y que muchos fenómenos durante la tintura tienen una explicación química más sencilla.

Así, *W. J. Müller y Slassarski* (1910), haciendo pruebas de tintura con seda artificial, demostraron que el color absorbido varía en cantidad al variar las propiedades químicas de la celulosa (bruta, oxixelulosa, hidrocelulosa).

Dado el variadísimo modo de interpretación del fenómeno de la tintura, y visto que toda hipótesis halla su justificación en algún hecho experimental, va generalizándose la convicción de que según la naturaleza de la fibra, de la materia colorante y del proceso de tintura, el fenómeno deberá explicarse con conceptos puramente físicos o químicos, pero más generalmente con unos y otros a la vez.

*O. Weber* (1891 y 1899) y *Gnehm* (1898) explican del modo siguiente los diversos fenómenos de tintura: 1.º La tintura sobre algodón mordentado sería debida a la formación de lacas entre el colorante y el mordiente precipitado mecánicamente sobre el algodón. 2.º Los colorantes azoicos formados directamente sobre la fibra (pág. 462) o los pigmentos retenidos (ultramar, cinabrio, ocre, verde Guinea, etc.), serían simples precipitados depositados mecánicamente en los poros de las fibras. 3.º La tintura directa del algodón con colorantes substantivos no sería más que la disolución de la sal colorante en el jugo celular, y la buena resistencia al lavado de estos tintes sobre algodón se explicaría por la mínima velocidad de difusión de aquel jugo (*Müller-Jacobs y Weber*). 4.º Las tinturas de colores básicos sobre algodón al tanino, o las de indigo, serían verdaderas oclusiones mecánicas. 5.º La tintura directa de la lana, de la seda y de las otras fibras animales con colorantes básicos o ácidos, sería en parte debida a absorción mecánica y en parte a combinación química de la fibra

con el colorante. 6.º La tintura de fibras animales *mordentadas* se explicaría por la formación de lacas insolubles debidas en parte al mordiente fijado químicamente a la fibra y en parte al fijado mecánicamente en la misma fibra, y nunca a combinaciones de la fibra inalterada con el colorante.

Hoy halla muchos prosélitos la *teoría coloidal del contacto eléctrico* de Pelet-Jolivet que se basa en la regla de Perrin de la electricidad de contacto. Según Pelet-Jolivet la fibra en baño alcalino está cargada negativamente y el colorante básico lo está positivamente; cuando las cargas se neutralizan ocurre la precipitación (adsorción) de un coloide sobre otro (admitiendo que también sea coloide el colorante). Para la tintura con colorantes ácidos, la fibra, por adición de ácido al baño de tintura, se carga positivamente y adsorbe el colorante ácido negativo.

Respecto al *mordentado* de la lana, está demostrado que cuando ésta se hace hervir con sales metálicas, fija no sólo la parte básica, sino también la parte ácida de la sal (sólo de las sales poco estables, p. ej. sulfato de Al, Cr, Cu, Fe y no sulfato sódico y NaCl), pero fija más establemente la parte básica, pudiéndose eliminar parcialmente, la ácida con baños de agua.

### Maquinaria usada en la tintura y acabado de las fibras textiles

Es imposible, dentro de los límites asignados a este tratado, describir toda la maquinaria usada en los establecimientos de tintura y acabado de las fibras textiles. Nos limitaremos a la simple enumeración y somera descripción de algunas de las principales máquinas de lavaje, tintura y aprestos.

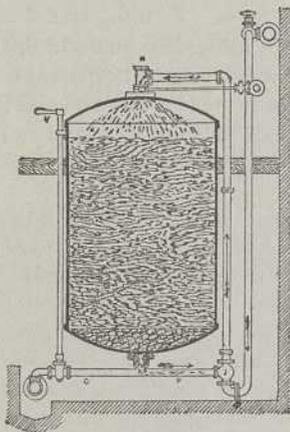


Fig. 130

**Lavaje y preparación.** A la tintorería llegan las fibras textiles en bruto (algodón y lana en rama) o peinadas (lana en cintas llamadas *tops*) o hiladas en madejas o en bobinas (lana, algodón, seda), o más comúnmente ya tejidas, en forma de piezas de 30 a 100 m de longitud y 60 a 140 cm de ancho (lana, algodón, seda o tejidos mixtos).

La lana llega en algunos casos a la tintorería ya purgada de la grasa natural, como se ha dicho en la página 504, pero en estado de tejido o de hilado contiene la grasa o el apresto de la filatura o de la textura.

El algodón es todavía bruto, y para que fije bien las materias colorantes debe someterse a un enérgico hervor, bajo ligera presión, con agua y sosa. Para el algodón, y así en rama como hilado en madejas, se lleva a cabo este tratamiento en grandes calderas cerradas o autoclaves de hierro o cobre (figura 130), provistos de bombas o inyectores de vapor para la circulación del líquido, mientras la fibra textil no se mueve y así no es deteriorada.

Generalmente, se hace el vacío en el autoclave, o se expulsa el aire con chorros de vapor, porque el aire daña a la fibra formando oxixelulosa y da lejtias oscuras; junto con la sosa cáustica se pone jabón de mucha espuma (p. ej. de aceite de ricino).

El lavaje de las piezas de algodón para librarlas de la fécula de que se han cargado en la urdidura, se hacía antiguamente calentándolas con lechada de cal; mejor resultado se obtuvo calentándolas con soluciones diluidas de sosa cáustica en autoclave con vapor a presión; hoy día en muchos casos se pasan por un baño tibio de *diamalta* o *diastofor* (extracto de cebada, rico en diastasas: tomo I, pág. 112) y dejándolas amontonadas durante la noche; así la fécula se transforma en dextrina y maltosa solubles y basta entonces enjuagarlas a fondo en una cuba continua, en la cual se hace entrar por dos partes dos largas cintas de centenares de metros de piezas unidas una a continuación de otra.

Las piezas, en la cuba (fig. 131), son atraídas por dos cilindros exprimidores *AB*, pasan bajo el rodillo *C* en el fondo de la cuba, vuelven a subir para volver a pasar entre los dos cilindros, bajan de nuevo, y así sucesivamente, desarrollándose en hélice, y salen luego lavadas en la dirección indicada por la flecha. El agua llega abundantemente a la cuba por el tubo *D* y sale por otro tubo.

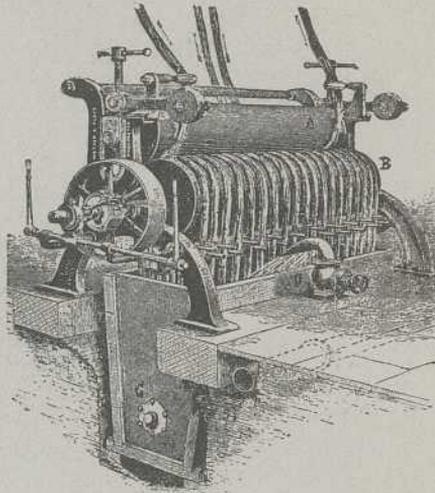


Fig. 131

Una vez lavadas, las piezas de algodón se disacidan con una solución de ácido sulfúrico a  $\frac{1}{2}^{\circ}$  Bé, en frío o en tibio, porque en tal caso, aun con ácido más diluido, se obtiene una *disacidación* más rápida, y se puede proceder también en esas cubas al paso continuo en cuerda (fig. 131). El blanqueo de las piezas disacidadas se hace en un baño de cloruro de cal (solución límpida a  $\frac{1}{2}$  o  $\frac{3}{4}^{\circ}$  Bé), durante algunas horas, o de un modo continuo, si el baño está tibio y se usa la cuba de paso continuo en cuerda.

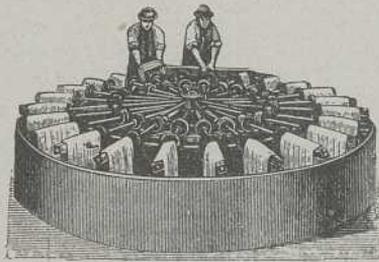


Fig. 132

Las piezas blanqueadas se aclaran a fondo en la misma cuba, pasándolas también por un baño de anticloro (bisulfito sódico).

El blanqueo del hilado de algodón en madejas con cloruro de cal se puede hacer también con aparatos de circulación automática del líquido, semejantes al de la figura 130, y el enjuague puede hacerse en máquinas

rotativas (fig. 132), donde las madejas giran sobre devanaderas y todas las devanaderas giran horizontalmente en una cuba circular, mientras son continuamente rociadas con agua.—Según *Pick* y *Erban* se puede blanquear algodón en frío, sin previo hervido con álcalis, usando una

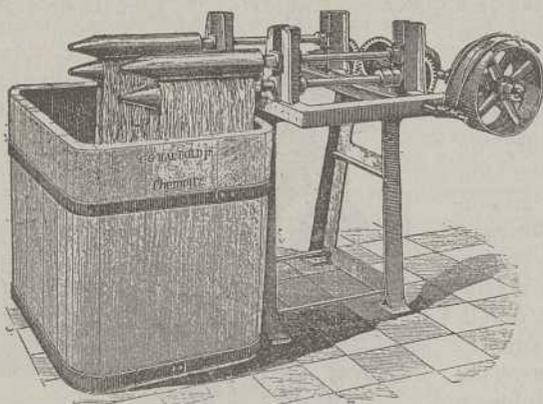


Fig. 133

solución de hipoclorito sódico mezclado con sulforricinato; así se preserva mucho mejor la resistencia de las fibras y se ahorra tiempo (D. R. P. 176609 de 1906). Puede blanquearse el algodón o los tejidos de algodón y lana pasándolos repetidamente por un baño de permanganato sódico (0,6 a 0,7 % de permanganato sobre el peso de la fibra) hasta que el baño queda casi decolorado y

la fibra obscurecida; se pasa luego a un baño de sulfito sódico o de nitrito sódico (0,6-0,7 % de nitrito sobre el peso del tejido), y por fin a un baño de ácido sulfúrico (4 % de ácido sobre el peso de la fibra).

El lavaje de los hilados de lana en madejas con un baño tibio (50-60°) se lleva a cabo en una cubeta, haciendo girar las madejas por un minuto entre dos rodillos prensadores, como se ve en la figura 133, retorciendo luego las madejas para exprimir las entre dos cilindros inmediatos a la cuba, en la cual cae de nuevo el baño jabonoso exprimido; un abundante lavado con agua, p. ej. en la cuba de la figura 132, deja las madejas de lana dispuestas para la tinte. En todas estas operaciones y en las sucesivas, los hilados de lana deben ser tratados con más cuidado que los de algodón, es decir, deben manipularse, exprimirse y frotarse lo menos posible y muy lentamente, para impedir la feltración, que adheriría unos a otros los hilos, estropeando el género.

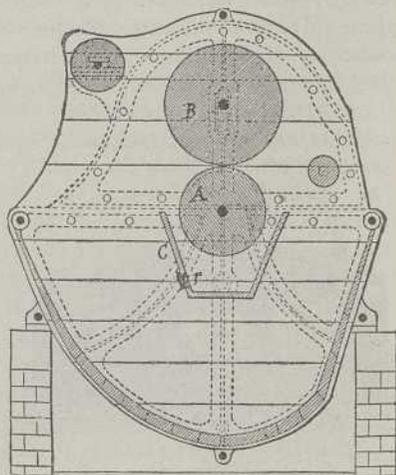


Fig. 134

El blanqueo mediante *sulfuración* o *azufrado* de los hilados o de los tejidos de lana lavados y homogéneamente exprimidos mediante centrifugas (semejantes a las del azúcar, tomo I, pág. 783), se verifica extendiéndolas sobre perchas en cámaras bien cerradas, en las cuales se quema azu-

fre, encendiéndolo previamente en una vasija puesta en un ángulo sobre un hornillo calentado desde el exterior hasta fusión del azufre. Déjase la lana durante la noche y a la mañana siguiente se abren las ventanas y se expone la lana al aire para desecarla y hacerle perder el olor de anhídrido sulfuroso. La cantidad de azufre que se quema en estos *sulfuradores* o *azufradores* es de 2 a 3 % del peso de la lana, o menos si el local es pequeño y con deficiencia de aire, para evitar que el azufre se sublime depositándose en forma de polvo amarillo sobre la lana.

El blanqueo con agua oxigenada se obtiene en frío o en tibio, para los hilados de lana, en cubas de madera parafinada o mejor de cemento. Para los tejidos de lana o de seda se practica el blanqueo haciendo girar el tejido en cuerda en una cuba semejante a la de tintura, o mejor en ancho sobre un jigger; el baño de agua oxigenada se prepara diluyendo 8 o 10 veces con agua el agua oxigenada del comercio a 10 o 12 vol., alcalinizándola con amoníaco, como se ha explicado en *Quím. inorg.* tomo I, pág. 379. Una vez usados, los baños se conservan acidulándolos con ácido sulfúrico. Más económico es el blanqueo con peróxido de sodio, pero debe efectuarse con mucha cautela (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 62) y mejor aún con perborato sódico (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 138) en un baño, p. ej., de 200 litros de agua + 600 gr de ácido sulfúrico a 66° Bé. + 1,800 Kg de silicato sódico a 40° Bé.

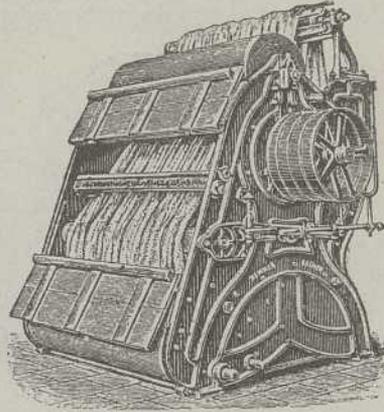


Fig. 135

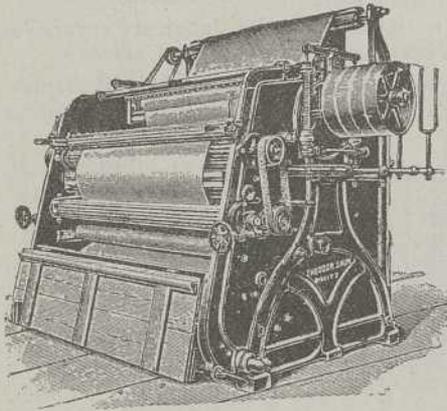


Fig. 136

El lavado de los tejidos de lana se hace de diversos modos: haciendo girar varias piezas en cuerda en una barca con dos cilindros prensadores *A* y *B* (figuras 134 y 135), cargada con el baño caliente de sosa y jabón y provista de una canal de madera *C* bajo el cilindro prensador inferior *A* para recoger al líquido exprimido, el cual durante cierto tiempo se deja volver a la cuba por la abertura *r*, y por último, cuando está sucio,

se conduce fuera del aparato; en la misma barca se puede proceder al enjuague con agua abundante. Obsérvese que en casi toda la maquinaria de lavado y tintura están siempre anexos mecanismos para obtener

diversas velocidades de las partes giratorias, tubos para el agua, tubos para el vapor, etc.

Los tejidos de lana muy pesados se lavan más fácilmente a lo ancho, en barcas (fig. 136) análogas a la precedente; los tejidos de lana ligeros se lavan mejor uniendo las piezas una a continuación de otra, formando millares de metros de tejido unidos como una sola pieza; úsanse a este fin

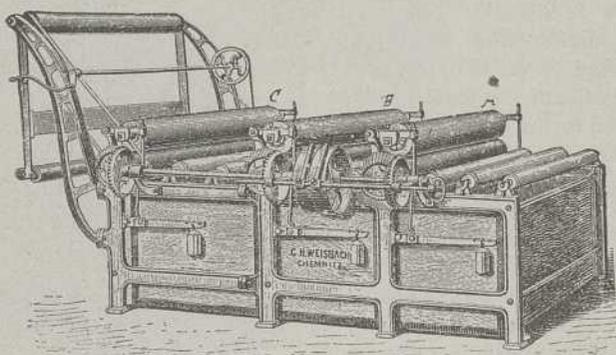


Fig. 137

máquinas semejantes a la de la figura 137 y a la representada en sección en la figura 138, donde existen tres pares de cilindros prensadores *A*, *B* y *C*, que tiran de las piezas y las exprimen en el paso de una a otra cuba, mientras lentamente penetra una corriente de agua pura por *R* y pasa a través de todas las cubas por los tubos comunicantes *r*, ora por arriba, ora por debajo, agregándose de vez en cuando un poco de solución de jabón y de sosa en las cubetas 1, 2, 3, que se calientan por tubos de vapor; por *S* se descarga continuamente el agua sucia.

Los tejidos de lana destinados a ciertos artículos deben ser *enfurtidos* para transformarlos en tejidos más tupidos o de más cuerpo.

Comprimiéndolos y restregándolos continuamente sobre sí mismos, cuando las piezas están en cuerda y humedecidas de solución jabonosa, la

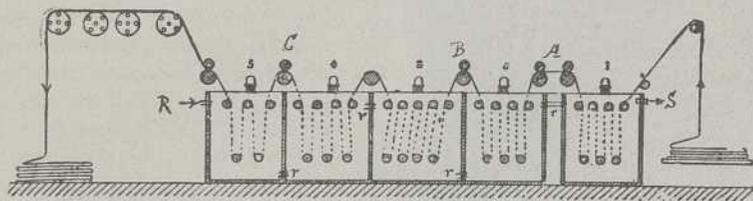


Fig. 138

lana se fielta y el paño se forma en pocas horas. Los *batanes* usados para esta operación están representados en las figuras 139 y 140; las piezas en cuerda son arrastradas por tres cilindros de madera *A*, *B*, *C*, que las comprimen y las empujan hacia una canal de madera *R S*, en la cual se puede aumentar la presión de la tabla *R* mediante el muelle *A*; el líquido exprimido se recoge en una canal *E* y al principio se vuelve al batán, pero

después se aparta. Si en las piezas se formaran nudos, éstos se detendrían en *P* haciendo levantar el resorte *T*, que detendría la correa de transmisión del movimiento. Es evidente que con el enfurtido se acortan y encogen los tejidos en la medida deseada. En ciertos tejidos pesados ya embebidos de oleína, el enfurtido se obtiene con la adición de un poco de sosa que saponifica al ácido oleico. Algunos enfurten los tejidos con ácido sulfúrico

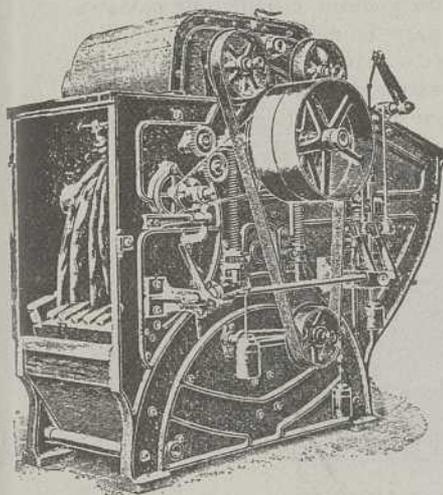


Fig. 139

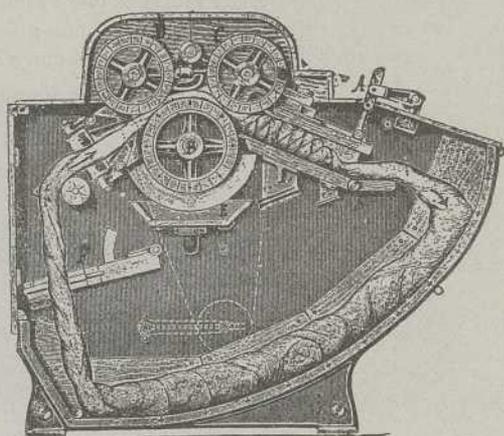


Fig. 140

diluido, pero parece dar mejores resultados una solución al 1 % de ácido láctico, porque conserva mayor brillo y elasticidad en la lana (*G. Ita D. R. P. 236153 de 1910*).

Ciertos tejidos que deben presentar diseños nítidos y superficie muy lisa y brillante (*raso, satén, etc.*) se purgan del vello que acompaña siempre a las fibras textiles, y en especial después de haber sufrido las operaciones de lavado, etc., pasándolos bien tensos y rápidamente por una fila de llamecillas de gas (o sobre una placa de cobre encandecida, o más racionalmente, calentando una plancha metálica por la corriente eléctrica) que queman el pelo en el derecho y aún en el envés del tejido. Esta chamuscadura del pelo se hace en máquinas de socarrar o sollamar, o chamuscadoras, de variadas formas; la figura 141 representa una en la cual los tubos con llamas de gas parten horizontalmente de *A* y de *B*.

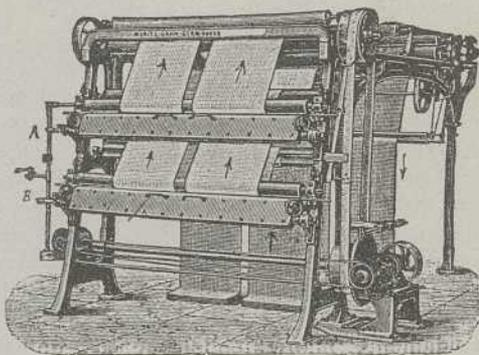


Fig. 141

Esta chamuscadura del pelo se hace en máquinas de socarrar o sollamar, o chamuscadoras, de variadas formas; la figura 141 representa una en la cual los tubos con llamas de gas parten horizontalmente de *A* y de *B*.

Los tejidos de lana que contuvieren fibras de algodón o pajas vegetales, resultarían con éstas visibles después de la tintura, depreciando el género; pero dichas fibras y pajas se pueden separar a mano mediante pinzas, aunque es más común destruirlas por *carbonización*: se baña homogéneamente el tejido en ácido sulfúrico a unos 4° Bé (o en baño de cloruro de aluminio), se exprime por centrifugación y se calienta a 125-135°, haciendo pasar el tejido por una serie de gruesos cilindros de palastro estañado o de cobre iguales a los usados para la desecación de las piezas después del tinte y calentados con vapor a 2 ó 3 atmósferas (fig. 166), o bien se pasa el tejido lentamente por una gran estufa calentada con aire caliente o con tubos de aletas alimentados con vapor a presión (fig. 142). Así resul-

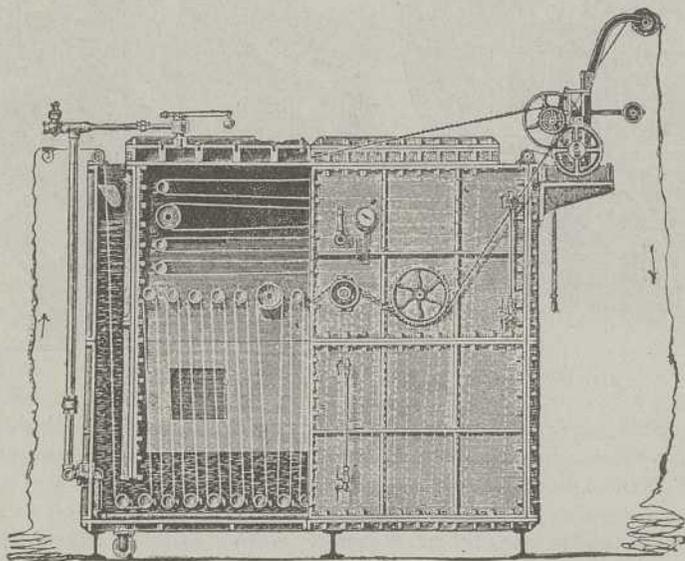


Fig. 142

tan incineradas o carbonizadas todas las fibras vegetales, y se eliminan en la siguiente operación, que tiene por objeto separar todo el ácido, la cual se lleva a cabo con abundante agua durante una hora en las cubas de lavaje ya descritas (figs. 134 y 135).

Como ya hemos dicho, los tejidos de lana tienen tendencia a fieltarse, a acortarse y encogerse, y esto puede ocurrir en proporciones notables durante el siguiente proceso de tintura, cuando las piezas deben girar en cuerda en cubas con líquidos hirvientes por dos o tres horas. Para evitar este inconveniente de encogimiento, que con frecuencia estropea también los diseños de los tejidos, éstos deben sufrir la  *fijación* , o sea escaldarse rápidamente, manteniéndolos tensos, en baños de agua en plena ebullición, es decir, a temperatura ligeramente superior a la que se someterán en las operaciones siguientes; las fibras así escaldadas pierden en parte su elasticidad o fuerza de contracción y el tejido se encoge menos y se acorta menos durante la tintura. Cuando se trata de fijar tejidos ligeros, se usa la máquina llamada de revólver (fig. 143), en la cual las piezas bien

tensas se envuelven en rollos bien compactos sobre las devanaderas sumergidas en una cuba de agua mantenida en viva ebullición; cada

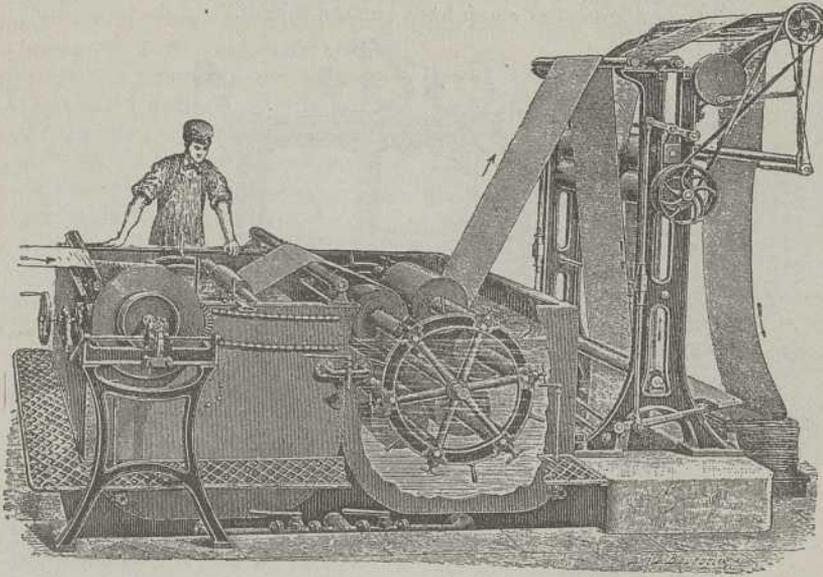


Fig. 143

devanadera puede llevar seis rollos, y existen dos devanaderas en dos cubas apareadas. El eje de cada rollo gira durante la envoltura, y cuando la primera devanadera ha recibido los seis primeros rollos, se comienza a desarrollar el primer rollo para formar otro sobre la segunda, de suerte

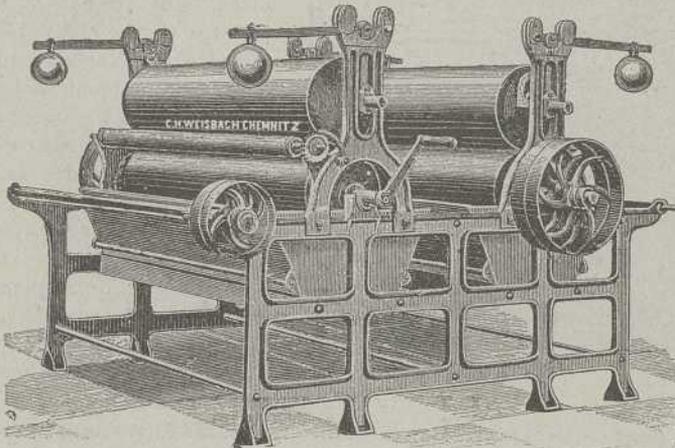


Fig. 144

que la porción de tejido que primero era periférica, se convierte en central en el rollo de la segunda devanadera, y así se evitarán después las des-

igualdades de tinte debidas a la más fácil y más intensa fijación de los colorantes sobre las porciones que han sufrido más enérgicamente la acción del agua hirviendo: cada rollo puede estar formado por 100-300 metros de tejido, que en cosa de una hora quedan *fijados*.

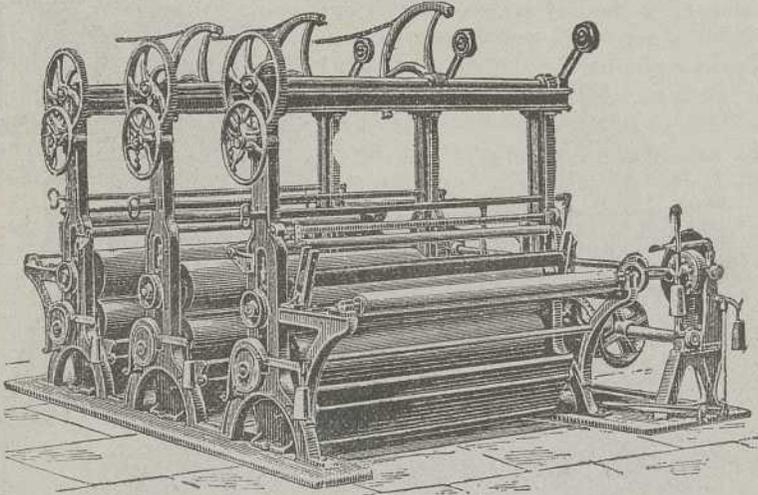


Fig. 145

Algunos artículos de lana pesados y de superficie satinada (o también tejidos mixtos de lana y algodón o de algodón de fondo raso) son fijados y simultáneamente reciben un lustre persistente aun a través de las operaciones de tintura, pasándolos a la llamada *crabbing*, que es una máquina

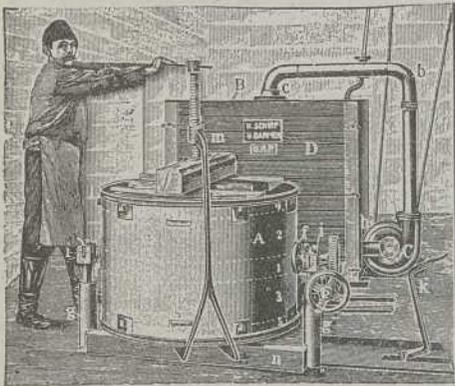


Fig. 146

constituída por dos o tres pares de cilindros de hierro macizos, muy pesados y superpuestos (figs. 144 y 145). El cilindro inferior de cada par está hundido por mitad en cubetas largas y estrechas, en las cuales se mantiene el agua hirviendo con tubos de vapor directo; el tejido, bien tenso, se envuelve en rollos compactos sobre el cilindro inferior y luego se deja girar por 30-40 minutos en la cubeta hirviendo, mientras sobre él gravita y gira libremente el cilindro superior sobre el

cual se puede ejercer presión mediante palancas superiores. El tejido pasa luego al cilindro inferior de la cubeta contigua, y así sucesivamente.

**Tintura.** La lana y el algodón en rama se teñían, en otros tiempos, envolviéndolos en telas o redes y sumergiéndolos en cubas de madera, abier-

tas, cargadas con el baño caliente de tintura. Luego se procedió a la tintura en aparatos mecánicos análogos al representado en la figura 130, en el cual la materia que se tiñe permanece quieta y una bomba hace circular siempre el mismo baño de tintura, aspirándolo por debajo del fondo tala-drado que sostiene la materia que se tiñe e impulsándolo por otro tubo hacia arriba, sobre la lana o el algodón, de manera que la masa que se tiñe, sujeta por un disco perforado, se mantenga siempre cubierta por el líquido.

Pero se ha observado con frecuencia que el líquido de tintura no pasa homogéneamente a través de toda la fibra, sino más fácilmente a través de la fibra menos comprimida y los canalitos que en ella se encuentran libres, produciendo así una tintura desigual. En la actualidad se tiñe casi en todas partes con aparatos mecánicos semejantes a los expresados, pero en los cuales la fibra es fuertemente comprimida (fig.146); en tal caso, la bomba, con un mayor esfuerzo, logra hacer penetrar el líquido de tintura en todos los puntos y la operación se

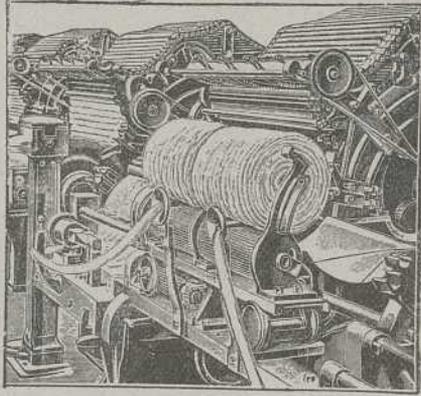


Fig. 147

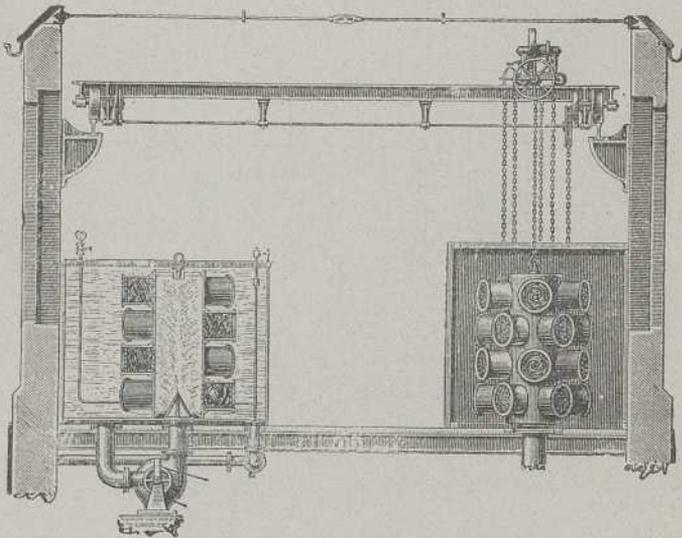


Fig. 148

verifica mucho mejor. En estos aparatos se pueden teñir hasta las madejas de hilados bien comprimidas. Una vez descargado el baño de tintura (conservándolo si conviene para otra operación), se puede lavar en el mismo aparato la fibra teñida.

Para teñir la lana en cintas (*tops*) preparada en bobinas mediante máquinas especiales (fig. 147), se emplean hoy casi generalmente los aparatos mecánicos de revólver tipo *Obermaier* en los cuales se cargan las bobinas de lana en sendos cajones cilíndricos horizontales, enchufados en un cilindro vertical, cerrado por arriba y comunicante por debajo y por el fondo de la cuba con el tubo de una bomba con el cual se enchufa, adaptándose exactamente (fig. 148); el modo de funcionar se comprende con

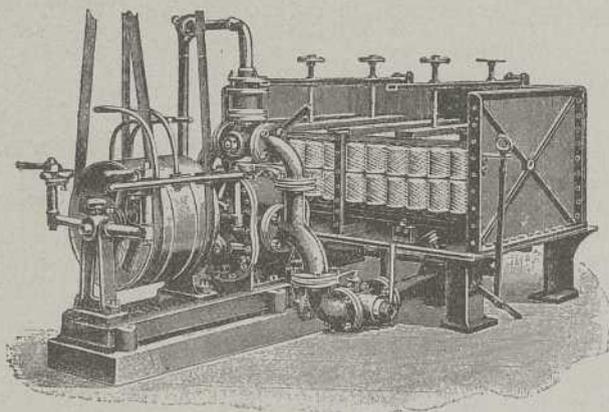


Fig. 149

sólo examinar la figura. Otro aparato más sencillo que permite cargas mayores y se usa mucho también para teñir los hilados sobre carretes de hilo cruzado, es el de sistema *Halle*, representada en la figura 149, donde se ve el doble fondo que sostiene las bobinas en la cuba provista de bomba para la circulación del baño de colorante y la tapa agujereada apretada por husillos verticales. En estos aparatos mecánicos es siempre posible invertir el sentido de la circulación del líquido con objeto de obtener más fácilmente un tinte homogéneo.

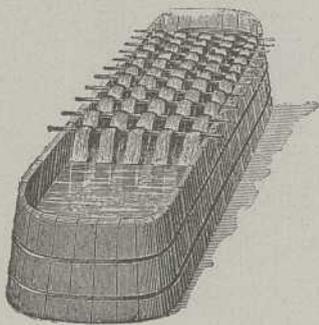


Fig. 150

La tintura de las fibras textiles cuando están hiladas y dispuestas en madejas, se puede hacer de diversos modos: por el antiguo método, todavía muy usado, ensartando las madejas en bastones o perchas de madera de superficie redondeada y lisa, inmergiendo las madejas hasta la mitad en el baño de tintura, removiendo y volteando de vez en cuando, a mano, madeja a madeja, sobre el palo (fig. 150); la forma de las tinajas de madera (o *barcas*) es hoy más sencilla,

como muestran las figuras 151 y 152, donde se observa también el falso fondo agujereado bajo el cual se desarrollan los serpentines de vapor directo o indirecto para la calefacción del baño, y la doble pared vertical agujereada *P*, tras la cual se hace la adición del colorante, de manera que éste no llega inmediatamente al contacto de las madejas próximas.

La figura 153 representa un aparato mecánico para la tintura de las madejas; éstas se hallan ensartadas en palos que se hacen girar mediante

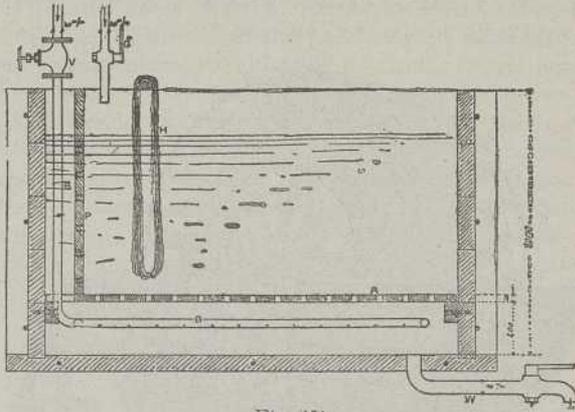


Fig. 151

ruedas dentadas, y todo el bastidor puede ser elevado o bajado en el baño por un movimiento de cremallera. Mejor todavía se presta la máquina rotativa de Klaunder - Weldon representada por las figs. 154 y 155; sobre una gran rueda de bronce, que se sumerge hasta la mitad en una barca y la otra mitad está cubierta, se fijan palos en la periferia y en el centro, y entre ellos se mantienen tensas las madejas ensartadas.

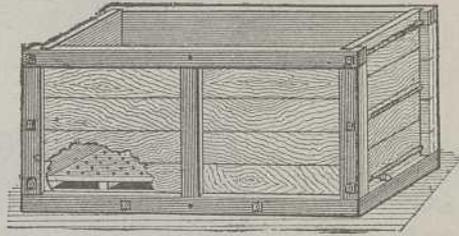


Fig. 152

La rueda gira lentamente en el baño de tintura y los palos de la periferia, chocando a cada vuelta por los travesaños de que están provistos

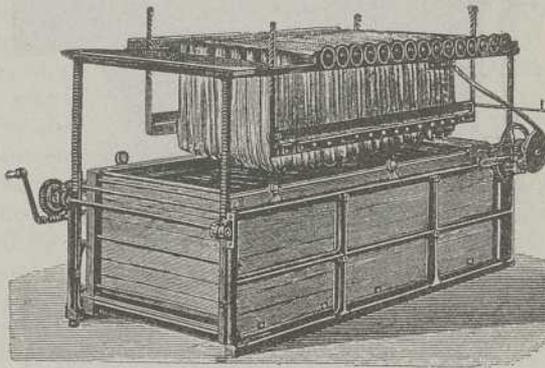


Fig. 153

sus extremos *b*, con un obstáculo de hierro que asoma en el interior, giran sobre sí mismos y hacen girar algunos centímetros a las madejas en ellos

ensartadas. Dos obreros bastan para la carga y descarga de 100 a 200 Kg de lana o de algodón, y durante la marcha de la tintura basta un obrero para atender a tres o cuatro de estas máquinas y agregar de vez en cuando el colorante necesario mediante el embudo de cobre A.

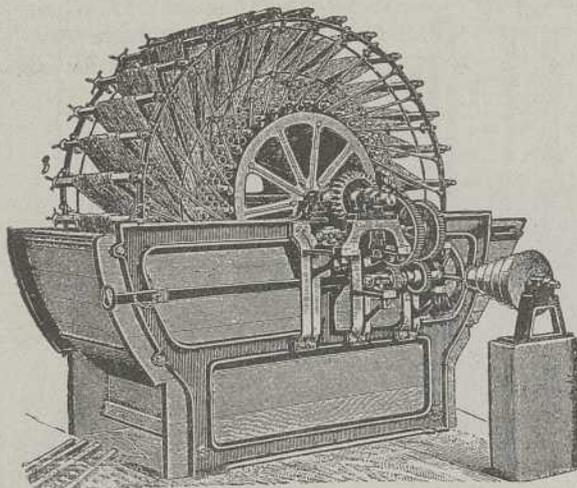


Fig. 154

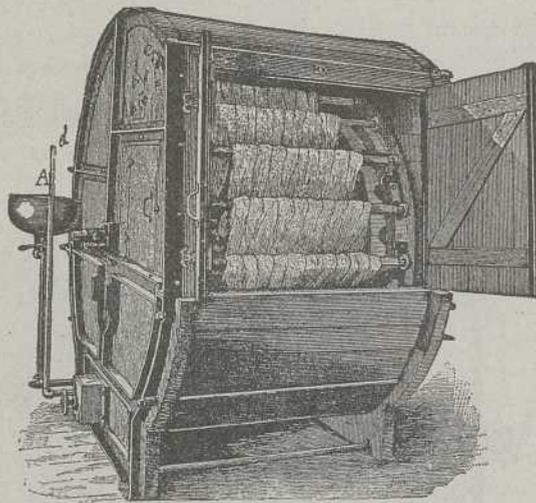


Fig. 155

El vapor destinado a calentar el baño llega al fondo de la barca por medio del tubo *d*. En el punto *e* existe un avisador automático que señala el atascamiento de algún palo periférico que no gira por haberse enmarañado las madejas. También con esta máquina se puede variar a voluntad la velocidad, pero en general se le da un movimiento lentísimo a fin de no fieltar la lana.

En estos últimos tiempos ha sido felizmente resuelto un problema práctico: el de la tintura de los hilos de algodón o de lana envueltos todavía sobre los tubitos de la filatura, formando husos, bobinas o canillas (*cops*); así se evita el desenvolvimiento en madejas y se preserva mejor la fibra. Primero se espetaban los tubitos de las bobinas sobre tambores giratorios en el baño, y desde el interior de los tambores con bombas se aspiraba aire o líquido, haciendo circular el baño de dentro a fuera en cada bobina y viceversa (figs. 156 y 157). Existen además otras variadísimas disposiciones, pero recientemente ha tenido en todas partes buena acogida un aparato ideado por *De Keukelaeres* de Bruselas, el cual comprime bien las madejas o las bobinas de los hilados en una caja cuadrada de hierro o de cobre, sobre un falso fondo agujereado, y antes de tapar la caja con una placa metálica agujereada, cubre el hilado con arena de playa, haciéndola penetrar en

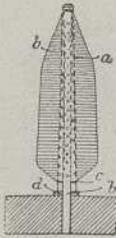


Fig. 156

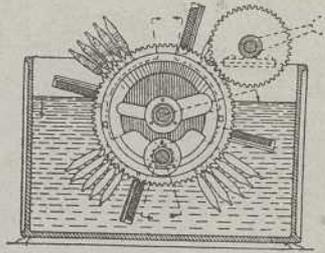


Fig. 157

todos los poros de la masa no ocupados por la fibra, mediante un chorro de agua; cuando está todo bien saturado de arena, se tapa, se comprime con palanca de husillo y se hace circular el baño a través de la masa de hilados mediante una bomba que da una buena presión; el líquido puede circular de abajo arriba y al contrario, y no hallando conductos libres está obligado a atravesar la fibra homogéneamente. Terminada la tintura, basta poner las bobinas en un cesto y sacudirlas en una cuba de agua para separar completamente la arena y recogerla en el fondo de la cuba de lavado para utilizarla en nuevas operaciones.

Para teñir el algodón en madejas con *rojo turco* o *rojo de Adrianópolis*, que es el rojo más sólido sobre algodón, es preciso preparar oportunamente y mordentar el algodón. Este no se blanquea con cloro, sino que se hace hervir con soluciones a  $\frac{3}{4}$  Bé de sosa cáustica, a la presión de 2 atmósferas, por 4 ó 5 horas. Una vez lavadas se pasan repetidamente las madejas de algodón por un baño de sulforricinato amónico (tomo I, pág. 495) neutralizado (20 Kg al 50 % por 100 litros de agua); esta operación se verifica hoy muy bien con máquinas especiales (fig. 158) provistas de ingeniosas disposiciones para exprimir, retorcer, desenvolver y sumergir repetida y automáticamente las madejas en el baño de sulforricinato. Estas madejas bien impregnadas se desecan después a 50-60°, y luego se vaporizan a la presión de  $\frac{1}{2}$  atmósfera sobre la normal, en un autoclave, durante una hora; se pasan después al baño de mordentar formado por una solución a 7° Bé de sulfato básico de alúmina a la temperatura de 45° (si se usan mordientes de hierro se obtiene en vez del color rojo un color violeta; con

mordiente de estaño, color anaranjado; y con mordiente de cromo, color rojo oscuro; pero estos mordientes sólo raramente se usan en la práctica); por fin, se deseca a 45°.

A menudo se hace seguir un baño tibio de un poco de carbonato de calcio en suspensión en el agua, o bien de arseniato sódico para eliminar el sulforricinato mal fijado y obtener un color más vivo. Después de esta preparación, se pasan las madejas al baño de tinte (10-15 % de alizarina en pasta sobre el peso de algodón) contenido en tinajas de madera calentadas con vapor que circula en serpentines de cobre estañado; primero se mantiene por una hora la temperatura de 25°, luego por 30 minutos la de 65-70°, y se manipula durante una hora. Las madejas teñidas se secan,

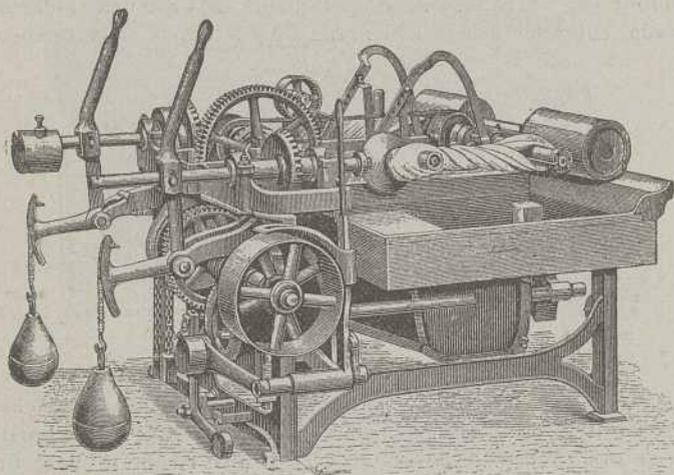


Fig. 158

aun sin lavarlas, y se pasan con frecuencia a un segundo baño de sulforricinato, luego se vaporiza durante una hora en un autoclave a + 1 atmósfera, y el tinte adquirido, no muy vivo, se aviva pasándolas por media hora a una solución al  $\frac{1}{2}$  % de jabón, calentada bajo ligera presión ( $\frac{1}{2}$ - $\frac{1}{4}$  atm.). En cuanto la tinte queda terminada, se lava con agua y se seca en local tibio. Aun cuando el rojo turco destiña al frotar ligeramente con tejido blanco, no deja de ser el rojo más sólido a la colada y a la luz que hoy se prepara sobre algodón. Kornfeld (1910) cree que la solidez del rojo turco no es debida a la constitución de la alizarina, sino más bien a la formación de una sal doble muy resistente entre oleato de alúmina y sal de calcio de alizarina y más aún a la polimerización de las moléculas de los ácidos grasos bajo la acción del vapor.

Según una patente de Kornfeld, se puede teñir el rojo turco en los aparatos mecánicos ordinarios de circulación de baño, solubilizando la alizarina con sacarato de calcio.

La tinte de los tejidos de algodón se hace a veces en cuerda con tinajas semejantes a las usadas para la lana; pero más comúnmente se realiza en los llamados *jigger* (fig. 159), que son cubetas de madera poco profundas, provistas de dos rodillos exteriores, movidos alternativamente por engr-

najes, a fin de poder enrollar y desarrollar las piezas (3-4) bien tersas, cosidas una a continuación de otra, y obligadas a pasar rasantes con el

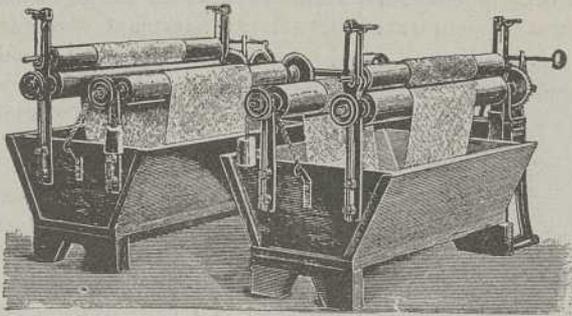


Fig. 159

fondo de la cubeta, bajo dos rodillos locos. En la cuba se pone la solución colorante, que se puede calentar a voluntad con un tubo de vapor directo o indirecto.

Con los jigger se tiñen a menudo también los tejidos de media lana, es decir, los que tienen la urdimbre de algodón y la trama de lana, porque no se deforman como harían los de todo lana, pasando a tensión de uno a otro rodillo.

La tintura de los tejidos de lana se efectúa comúnmente en tinas o barcas de madera provistas de una o dos devanaderas que al girar por medio de transmisiones elevan las piezas en cuerda por la parte anterior de la tina y las hacen volver al baño por la pared inclinada posterior, que las hace caer en pliegues hacia el fondo de la misma tina (figs. 160 y 161).

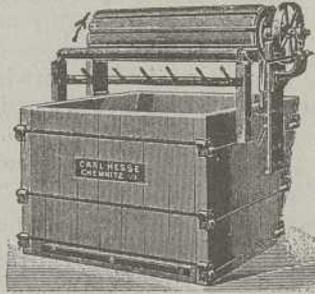


Fig. 160

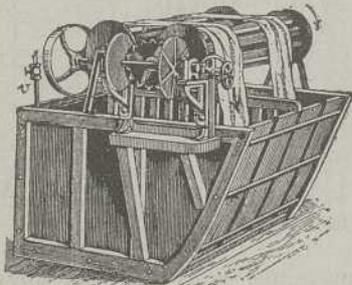


Fig. 161

A veces se puede variar a voluntad la velocidad de las devanaderas giratorias, con objeto de acelerarla en el momento en que se agrega el colorante distribuido en el cajón formado por una doble pared vertical anterior con tablas perforadas que permiten el paso gradual de la materia colorante al restante baño; al fondo del cajón se hace llegar también el tubo agujereado que conduce el vapor, de manera que éste no vaya a dar con las piezas, causando desigualdades de tinte; la velocidad de la devanadera no debe ser muy grande (20-50 cm por segundo), porque si no las piezas de lana se fieltan y el baño se enfría demasiado. Las piezas se introducen en la tina poniendo un extremo encima de la devanadera y

uniéndolo con embaste de bramante con el otro extremo, como se ve en la figura 161. A veces algunas piezas (p. ej., los casimires) con el movimiento se abarquillan hasta formar una cuerda estrechísima, que hace difícil y desigual la penetración del colorante; estos tejidos, antes de introducirlos en la cuba, se doblan en el

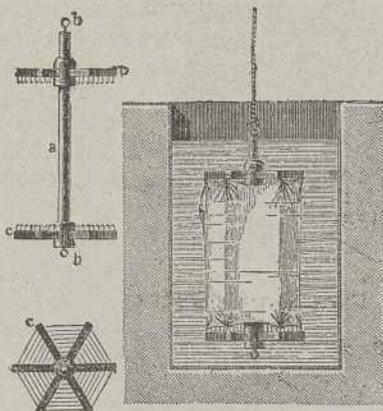


Fig. 162

sentido de la longitud, y se cosen las dos orillas entre sí mediante máquinas especiales de hilvanar, evitándose así el abarquillamiento. Durante la tintura, el tintorero toma de vez en cuando pequeñas muestras de tejido, separándolas de las extremidades de la pieza, lavándolas, secándolas con un trapo caliente, y comparándolas con la muestra tipo para hacer las debidas adiciones de colorante para la corrección, cerrando no obstante la espita de vapor durante la adición gradual del nuevo colorante, disuelto aparte en un cubo de madera con algunos litros de baño caliente tomados de

la cuba, y pasando siempre la solución de colorante por un tamiz finísimo de crin, para retener los posibles granos de color no disuelto, que de otra suerte mancharían el tejido.

La tintura de los tejidos de lana se inicia con un baño de agua tibia (40-50°) con adición de 10-15 % de sulfato sódico cristalizado y 2-3 % de ácido sulfúrico concentrado (sobre el peso del tejido) (o bien 5-6 % de bisulfato sódico) y el colorante (pocos gramos para los colores claros y hasta 5 Kg para el negro, por 100 Kg de tejido) se agrega en varias veces al principio de la operación, mientras las piezas giran lentamente; en una hora se lleva el baño a la ebullición, y ésta puede durar 1 ó 2 horas, antes de la tintura definitiva. Al fin se cierra la espita del vapor y las piezas se descargan en una cuba de agua fría, situada en la parte posterior de la barca de tintura.

Una vez enjuagadas y plegadas toscamente, se dejan escurrir sobre caballetes, y luego se purgan de otra porción de agua introduciéndolas por dos o tres minutos en una centrífuga semejante a las usadas en las azucareras (tomo I, pág. 783). Las piezas quedan así prontas para ser secadas con máquinas especiales que ya describiremos.

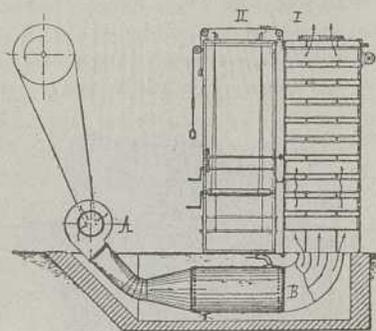


Fig. 163

Cuando se deben teñir tejidos muy delicados de lana o lana y seda (con blondas y recamos) se fijan a veces tensos en ganchos sobre bastidores especiales, como el representado en la figura 162. De este modo se produce

la tintura sin necesidad de mover el bastidor en el baño más que de vez en cuando.

Los secadores para las fibras textiles en rama están formados por varios cajones de metal, de fondo perforado, en los cuales se pone la fibra húmeda centrifugada, y superpuestos en una especie de caja (I, fig. 163); en II, se ve una especie de elevador de contrapeso, utilizado para introducir y separar los cajones de la caja; el aire para la desecación es inyectado por el ventilador *A* y se calienta en el calentador tubular de vapor *B*, para atravesar después todos los cajones de fondos perforados y salir húmedo por el extremo superior. Los cajones inferiores son los primeros en secarse: se separan y los otros bajan automáticamente, dejando sitio en el extremo superior para los cargados con nueva fibra. En estos cajones también se pueden secar los hilados en bobinas o husos.

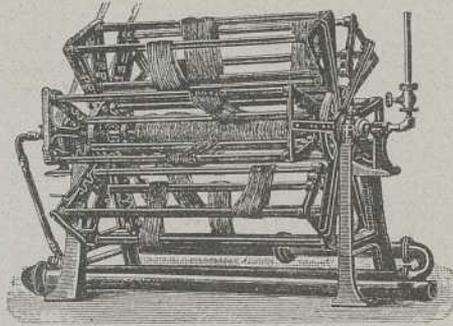


Fig. 164

La desecación de los hilados en madejas puede realizarse simplemente

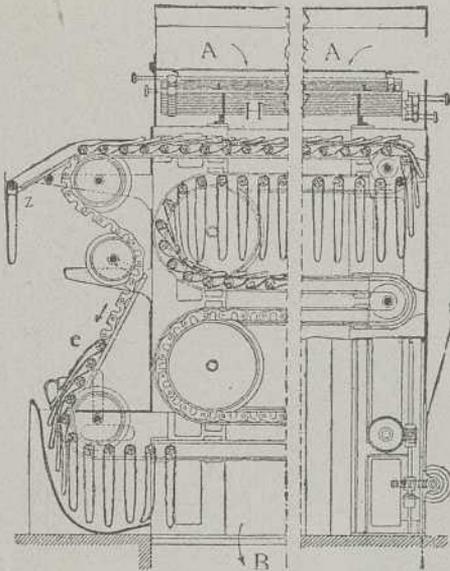


Fig. 165

en una cámara, ensartando las madejas centrifugadas en palos, y sosteniendo éstos horizontalmente sobre bastidores; la calefacción se produce con una batería de tubos de aletas apoyados en el suelo y por los cuales se hace circular vapor; el aire húmedo escapa por los respiraderos aplicados al techo. Algunos secan los hilados en cámaras calientes, tendiendo las madejas húmedas sobre devanaderas provistas de un tubo central de aletas por el cual circula el vapor, como representa la figura 164.

También presta buenos servicios la máquina de desecación continua, en la cual se cargan las madejas sobre palos, etc., apoyados sobre cadenas de transporte que giran en

una cámara o secadero (fig. 165) que recibe aire caliente seco de lo alto, en *A*. Las materias secas salen continuamente por *Z* y el aire húmedo escapa por *B*.

El secamiento de los tejidos procedentes de las centrifugas de la tintorería, se produce generalmente haciéndolos pasar bien tensos por una

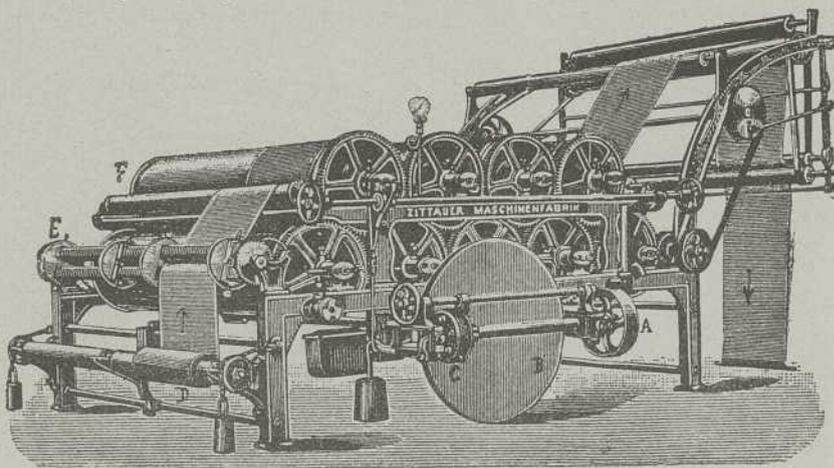


Fig. 166

batería de 7-9 cilindros de cobre *F* (fig. 166), movidos todos homogéneamente por engranajes cuya velocidad está regulada por medio del gran disco *B*, que recibe el movimiento en un punto más o menos apartado del centro por medio del rodillo de fricción *C*, el cual puede deslizarse sobre su eje y recibe el movimiento dado a la polea *A* por una correa de transmisión.

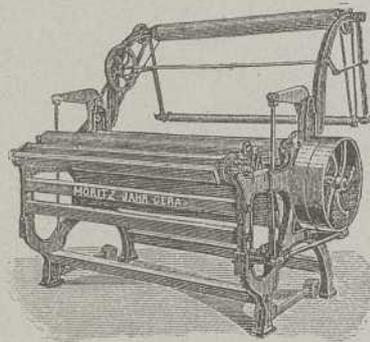


Fig. 167

Las piezas secadas se examinan después a lo largo y a lo ancho frente a una ventana bien iluminada, para descubrir si existen defectos de tintura u otros, con objeto de poderlos convenientemente corregir antes del apresto.

**Apresto.** El apresto de los tejidos se obtiene impregnándolos con soluciones varias de goma, cola de huesos, fécula, etc., etc., pasándolos por debajo de un rodillo sumergido en una cubeta que contiene la solución empleada y exprimiéndolos bajo un rodillo superpuesto al anterior en una especie de *fulard* como está representado en la figura 167; la cubeta podría tener también la sección indicada en la figura 168. Los tejidos así engomados se someten a varios tratamientos mecánicos según el tipo que se desea preparar. El apresto da mayor consistencia y mayor peso a los tejidos; después del engomado, se secan y al mismo tiempo se estiran en longitud y

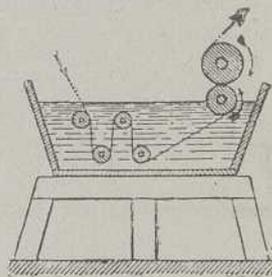


Fig. 168

anchura para devolverles en lo posible las dimensiones que tenían antes de la tintura. Esto se obtiene mediante las llamadas *rahm* o secadoras tensoras, en las cuales entra el tejido fijándose lateralmente por las ori-

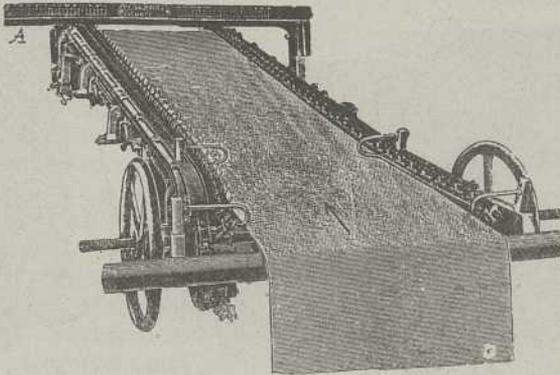


Fig. 169

llas sobre dos cadenas provistas de pinzas o puntas; ambas cadenas van ensanchándose hasta la distancia requerida indicada sobre una barra de hierro A graduada (fig. 169). La figura 170 representa una *rahm* completa,

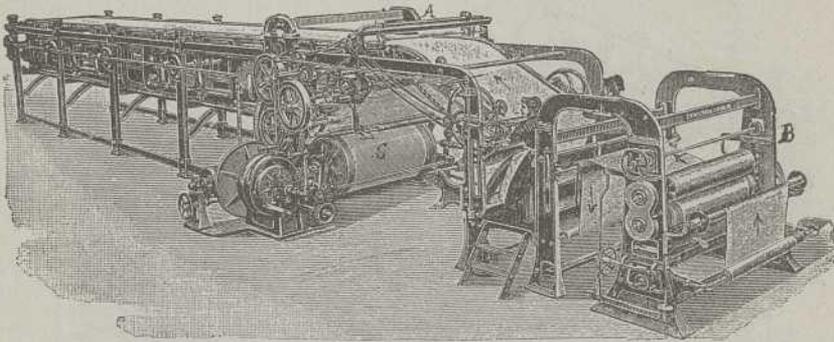


Fig. 170

con la máquina de encolar anexa, en B, y con dos operarias que fijan las orillas a las puntas de las cadenas laterales; la pieza ensanchada se seca

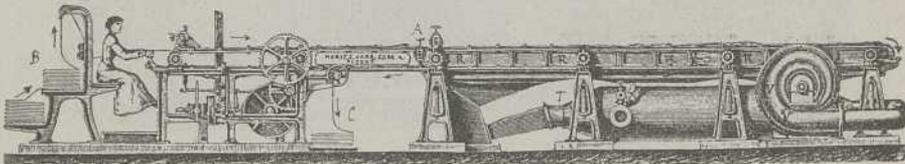


Fig. 171

en toda su longitud por una corriente de aire caliente insuflada en una larga cámara de aire subyacente y es desecada definitivamente sobre un

tambor calentado *C*. Estas *rahm* son de 8 a 12 m y aún más de longitud, pero a veces el desarrollo, para no perder espacio en longitud, se obtiene en cámaras de estufas de varios pisos. En la figura 171 se ve aún mejor la

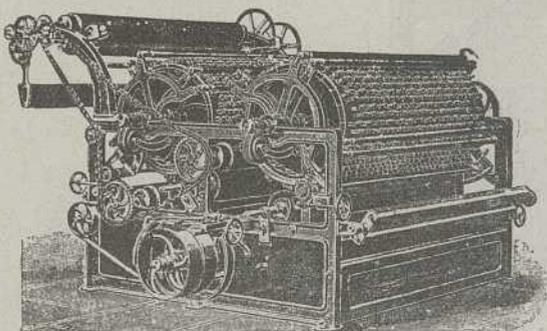


Fig. 172

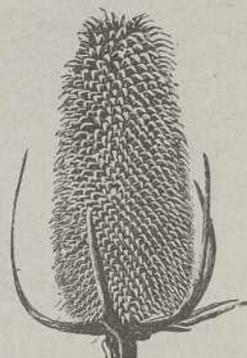


Fig. 173

*rahm* en perfil, las piezas encoladas, centrifugadas y plegadas, dispuestas sobre dos bancos *B*, el calentador de aire *T* y el ventilador *V* que insufla el aire caliente en la larga cámara *R*; obsérvese el camino recorrido por la pieza que entra por *B* y sale por *C*.

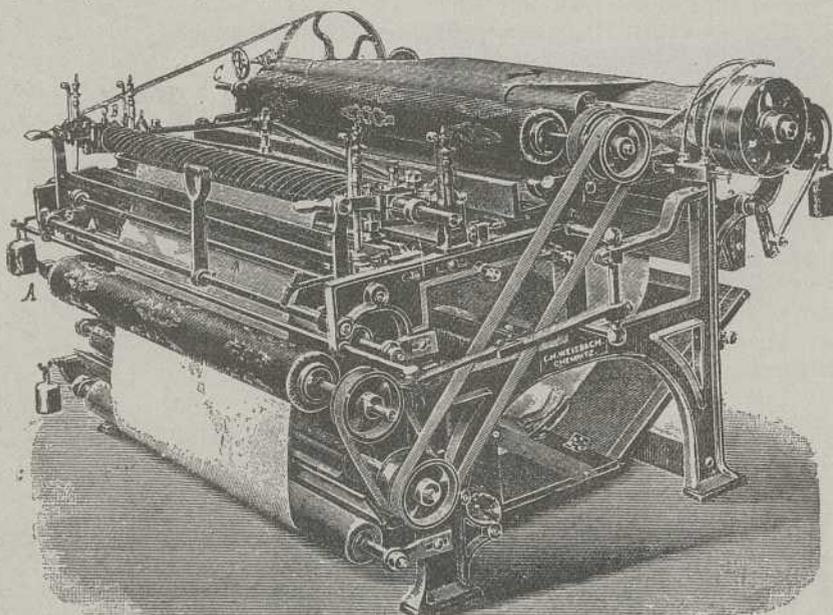


Fig. 174

Los tejidos que sufrirán la acción de los batanes y algunos otros tejidos que deban presentar una superficie vellosa, con objeto de que presenten pelo regular, se pasan, ligeramente húmedos o secos, a las llamadas *cardas* (fig. 172), formadas por uno o varios grandes tambores que llevan

tupidas puntas metálicas o vegetales, preparadas éstas con las cabezas espinosas del *dipsacus fullonum* (cardo de laneros o cardencha, fig. 173, longitud 10-20 cm), de manera que girando rápidamente y rasando apenas la superficie tensa del tejido, son levantados los pelos algo largos, los cuales después se hacen homogéneos pasando la pieza seca por las máquinas tundidoras y cepilladoras, provistas de cepillos cilíndricos y de cilindros que llevan las láminas de navaja helicoidales, como se ve en la figura 174: el primer cepillo *A* eleva bien el pelo, la esquiladora *B* lo corta uniformemente y el segundo cepillo *C* lo dirige homogéneamente todo en un sentido.

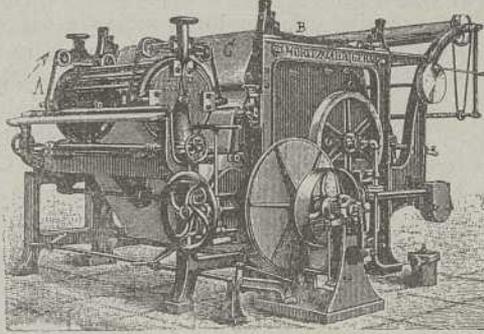


Fig. 175

Operación análoga se hace con los terciopelos, los cuales empero ya vienen de la tejeduría con preparación especial, y a menudo constituidos por dos piezas superpues-

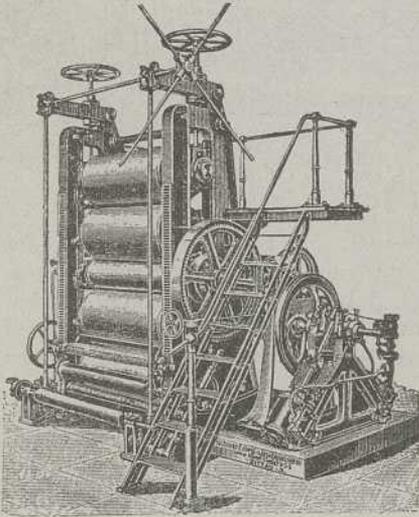


Fig. 176

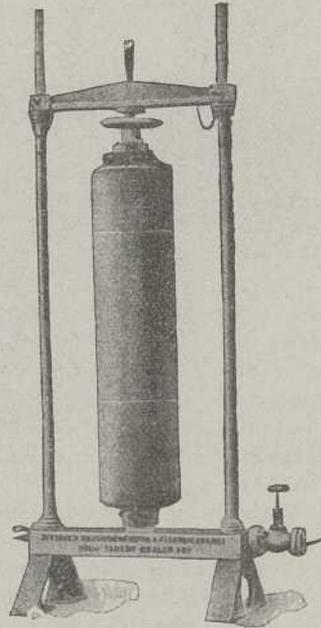


Fig. 177

tas, unidas por numerosos filamentos, que luego se cortan exactamente en dos para tener las dos piezas separadas con un lado velludo.

Cuando se desean obtener tejidos de superficie bien brillante y esti-

rada, se pasan después del apresto a las llamadas *calandrias*: un tipo común, usado para tejidos de lana y media lana, que requieren poca presión, es el representado en la figura 175, donde el tejido se sujeta por las orillas mediante dos discos provistos de correas *A* (llamados *palmer*) que ensanchan el tejido en la medida requerida y luego lo ceden a un fieltro continuo *C*, que lo pasa bien tenso y comprimido sobre un tambor de cobre *B* calentado con vapor bajo ligera presión. Para tejidos de algodón o algodón y seda se usan calandrias de varios cilindros superpuestos y calentados, a los cuales se puede dar cualquier presión mediante palancas (fig. 176) de manera que ejerzan también una especie de fricción sobre el tejido que pasa de uno a otro cilindro. Cuando se quiere obtener un brillo extraordinario sobre ciertos tejidos de *raso* de algodón, se hacen pasar a presión grandísima (con prensas hidráulicas) entre dos cilindros macizos de acero, uno de los cuales está estriado con finísimos canales

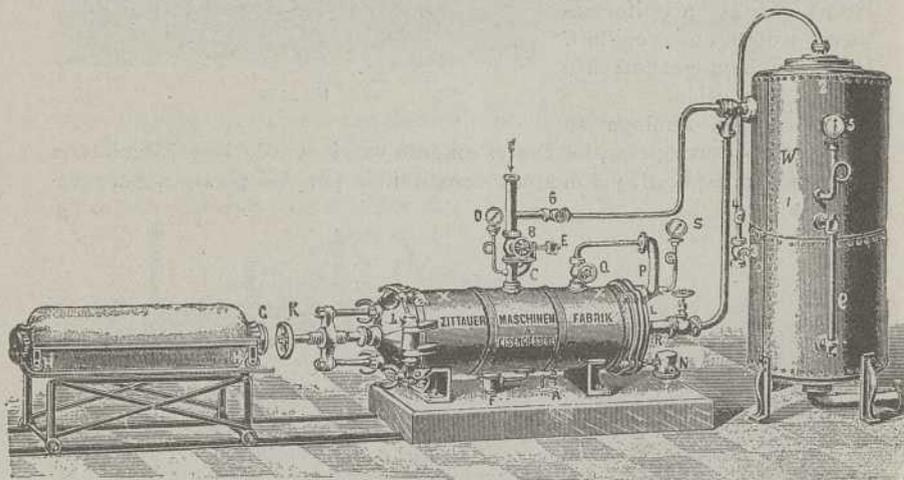


Fig. 178

(hasta 10-25 por mm, como propuso el doctor *Schrein*) que dejan su impronta sobre el tejido, en forma de numerosos y finísimos cilindros brillantes, semejantes a filamentos de seda, que reflejan la luz cualquiera que sea el ángulo bajo el cual ésta incida sobre el tejido; así se obtiene el apresto llamado *Silkfinish*. Con calandrias semejantes se pueden también obtener efectos de moaré.

Sobre los tejidos de lana las calandrias producen un brillo llamado falso, como el de una lámina metálica brillante, el cual no es aceptado por los mercaderes de tejidos; además sobre estos tejidos así abrillantados las gotas de agua (lluvia) producen manchas permanentes. Para evitar tales inconvenientes y para mejor fijar el tejido en longitud y anchura de modo que no se encoja al usarlo en vestidos, se somete al llamado *decatizaje*, es decir, a la acción del vapor a 2 ó 3 atmósferas (algunos tintes no resisten a esta operación). El tejido se envuelve, bien tenso y estrecho, con una tela, sobre un cilindro perforado; el rollo de dos o tres piezas así obtenido se envuelve en tela, asegurada con algunos lazos, y luego se fija

el cilindro verticalmente sobre una espita de vapor (fig. 177); el vapor a presión está obligado a atravesar todo el rollo de tejido, y cuando llega al exterior en densa nube (al cabo de pocos minutos) la operación se da por terminada, se separa el rollo, se deja enfriar todavía envuelto para que quede mejor fijado y adquiera un brillo más agradable y más resistente. Obtiénese un brillo mayor, más estable, verificando el decatisaje en el vacío (*apresto sublime*), es decir, introduciendo el rollo de tejidos *GH* (fig. 178) horizontalmente en una especie de autoclave horizontal de dobles paredes *X*, el cual se calienta previamente haciendo circular vapor en la doble pared; cuando la tapa *L* está bien cerrada, se hace el vacío en el auto-

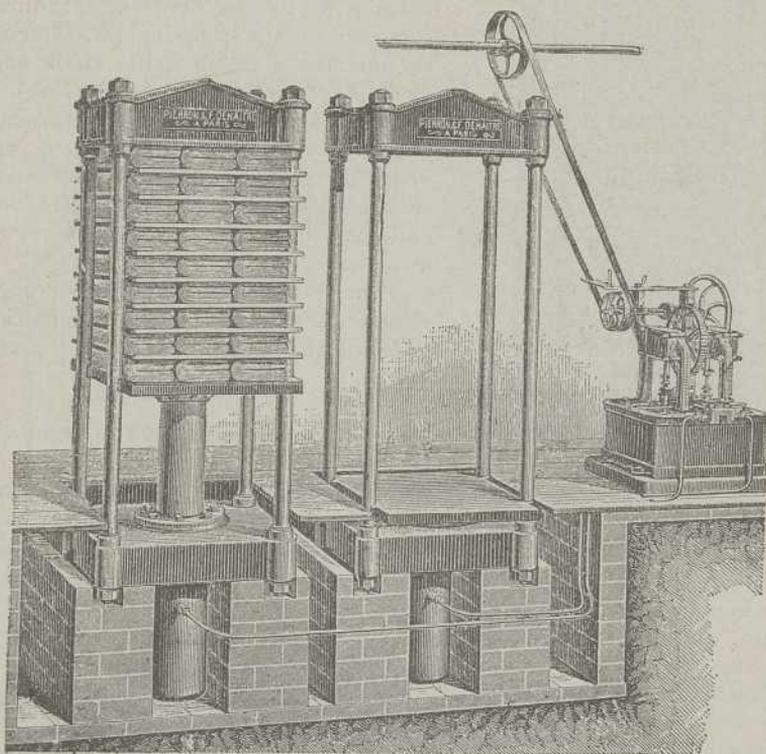


Fig. 179

clave haciendo entrar vapor y condensándolo con agua en lluvia en la cámara cilíndrica *W* que comunica con el autoclave mediante la llave *R*; después se puede hacer pasar el vapor a través del rollo de tejido, a voluntad de dentro a fuera o de fuera a dentro, teniendo el rollo convenientemente fijado a las llaves de vapor.

Entre las otras diversas operaciones de acabado de los tejidos, citaremos aún la de *prensación entre cartones* calientes, que da brillo a los tejidos que no pasan al decatisaje, y en general da un tacto muy suave y apreciado, especialmente en los tejidos de lana.

Tal es la última operación importante que sufre el tejido, pero el

mejor efecto se obtiene si éste contiene 10-15 % de humedad; por ello los

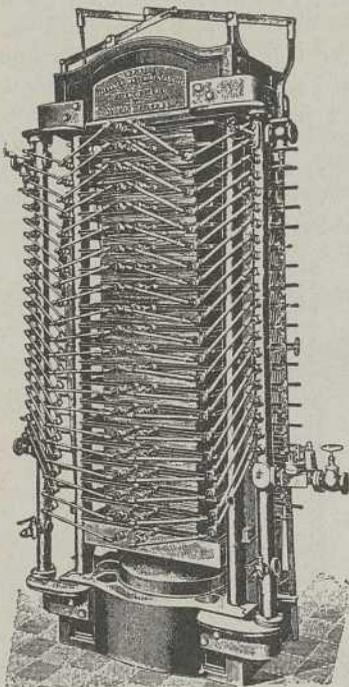


Fig. 180

tejidos demasiado secos se someten primero a un ligero chorro de vapor, mientras se enrollan sobre cilindros, formando gruesos rollos que se deshacen al cabo de algunas horas, para disponer el tejido en pliegues homogéneos, insertando entre uno y otro pliegue un cartón brillante y caliente; las piezas así plegadas y encartonadas se someten durante 10 a 12 horas a presión en prensas hidráulicas, como representa la figura 179, semejantes también a las descritas en la página 621 del tomo I. Para obtener luego un caldeo regular durante la prensación, úsanse hoy día prensas hidráulicas provistas de placas dobles, en las cuales se hace circular vapor (fig. 180); algunos calientan las placas con una corriente eléctrica.

Para el plegado, doblado, o enrollamiento de las piezas, y para su medición, se emplean máquinas sencillas y rapidísimas.

Para la mercerización de los hilados de algodón en madejas (pág. 512) se usa una máquina del tipo de la representada en la figura 181, las madejas homogéneamente humedecidas como salen de las centrifugas, se extienden en capa delgada entre los dos cilindros *A* y *B*, que se pueden alejar hasta que la madeja queda fuertemente tensa, y entonces, mientras los cilindros y la madeja giran, se eleva mediante un juego de palancas la cubeta de fundición *C* que contiene la solución fría de sosa cáustica a 25° ó 30° Bé; los cilindros se sumergen por la parte inferior en la sosa y al cabo de pocos minutos la imbibición es completa; se descarga la sosa en un recipiente provisto de bomba para recargarla al proceder de nuevo a la operación, y por el tubo agujereado *W* se deja caer una abundante lluvia de agua sobre la madeja tensa, la cual es exprimida por el rodillo *R*; cuando está bien lavada cesa la tensión, se apro-

mejor efecto se obtiene si éste contiene 10-15 % de humedad; por ello los tejidos demasiado secos se someten primero a un ligero chorro de vapor, mientras se enrollan sobre cilindros, formando gruesos rollos que se deshacen al cabo de algunas horas, para disponer el tejido en pliegues homogéneos, insertando entre uno y otro pliegue un cartón brillante y caliente; las piezas así plegadas y encartonadas se someten durante 10 a 12 horas a presión en prensas hidráulicas, como representa la figura 179, semejantes también a las descritas en la página 621 del tomo I. Para obtener luego un caldeo regular durante la prensación, úsanse hoy día prensas hidráulicas provistas de placas dobles, en las cuales se hace circular vapor (fig. 180); algunos calientan las placas con una corriente eléctrica.

Para el plegado, doblado, o enrollamiento de las piezas, y para su medición, se emplean máquinas sencillas y rapidísimas.

Para la mercerización de los hilados de algodón en madejas (pág. 512) se usa una máquina del tipo de la representada

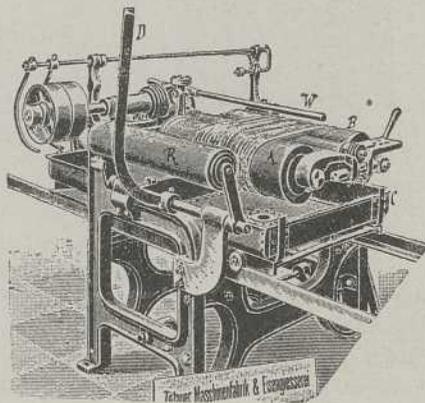


Fig. 181

cuando está bien lavada cesa la tensión, se apro-

ximan los rodillos *A* y *B* y se quita la madeja, para repetir la operación con otra.

Existen también máquinas para mercerizar los tejidos manteniéndolos tensos con disposiciones semejantes a las usadas en la *rahm* (figs. 169, 170 y 171), y la sosa cáustica se exprime de los tejidos con bombas aspirantes, lavando primero con un poco de agua caliente, con objeto de recuperar una solución de sosa cáustica algo rica, que puede servir para disolver sosa cáustica sólida, o bien puede ser ventajosamente concentrada en el vacío, en aparatos de múltiple efecto (*Quím. inorg.* tomo II página 76); con abundante agua fría y si conviene con un ligero baño ácido y subsiguiente lavado con agua, se puede purgar completamente el tejido de la sosa cáustica.

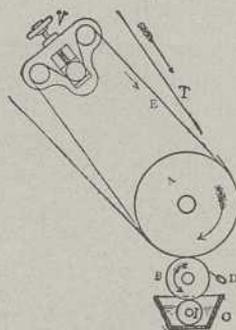


Fig. 182

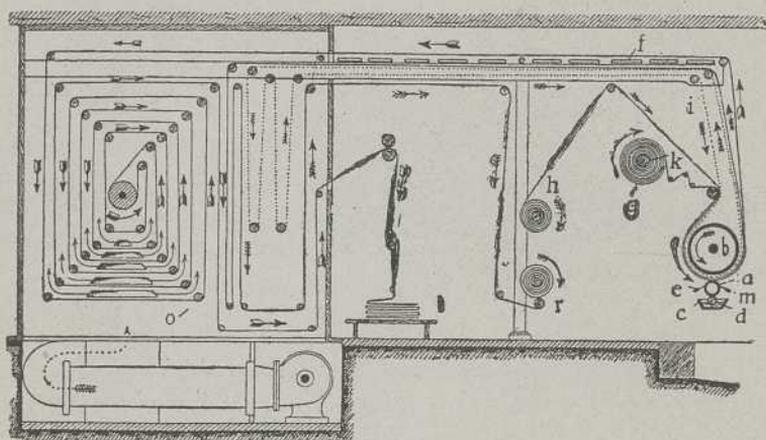


Fig. 183

**Estampación.** El *estampado* de fibras textiles con arreglo a las indica-

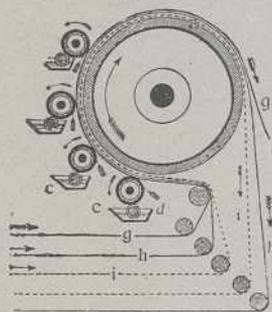


Fig. 184

ciones dadas en la página 564, se verifica comprimiendo con un cilindro de goma *A* (figura 182) el tejido o el hilado contra un cilindro de cobre *B*, sobre el cual están grabados los diseños; el cilindro de cobre recibe la pasta colorante de un cilindro *I* algo hundido en la cubeta *C* que contiene la solución espesa de colorante: un cuchillo *D* rasca el exceso de colorante de manera que sólo las cavidades del diseño queden llenas; entre el cilindro de goma y el tejido *T* pasa una tela continua *E* que se mantiene siempre tensa por medio del tensor *V*. La figura 183 representa esquemáticamente la disposición industrial con cámara anexa *o* para la deseca-

ción.

ción; en *c d* se halla la cubeta de color; el tejido se desarrolla en *g* junto con la tela acompañadora *h* y el paño continuo de presión *i*; el tejido

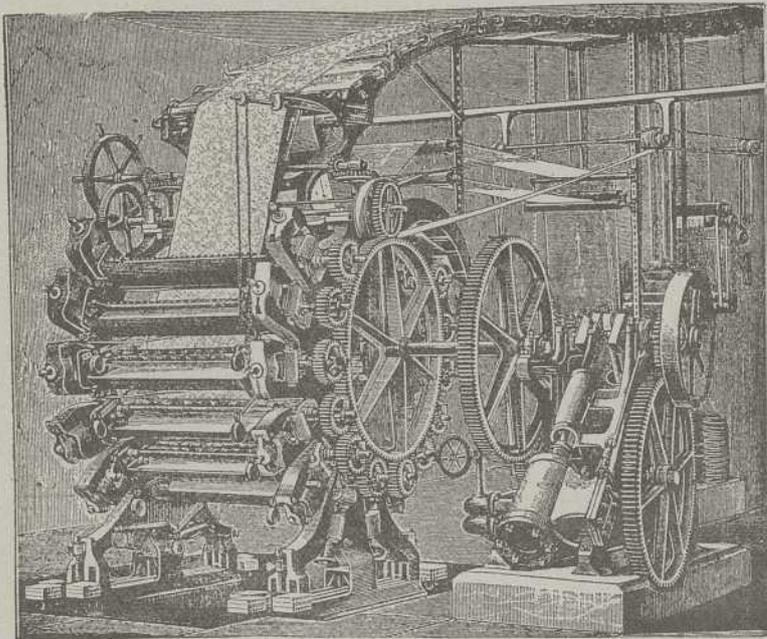


Fig. 185

estampado y seco se recoge plegado en *l*; la tela *h* se enrolla en *r* y el paño vuelve continuamente al cilindro de estampar. Cuando se deben estampar varios colores o corroyentes sobre el mismo tejido, se requieren otros

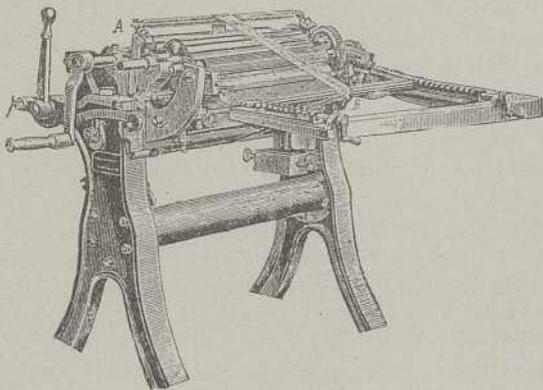


Fig. 186

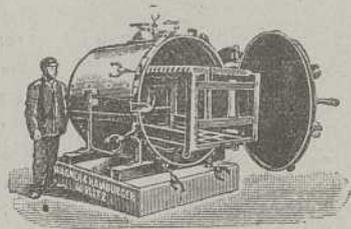


Fig. 187

tantos cilindros y cubetas, como indica esquemáticamente la figura 184, en la cual las letras tienen el significado expresado,

La figura 185 representa una máquina completa para el estampado de

tejidos en 12 colores a un tiempo, que requiere técnicos habilísimos para ser regulada con la máxima precisión.

La figura 186 representa una disposición sencilla para estampar a

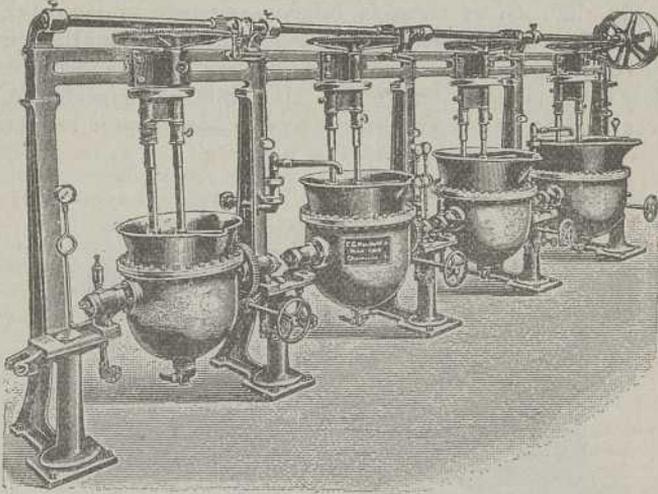


Fig. 188

mano los hilados en madejas; las madejas se tienen tensas sobre las devanaderas *A B*, y los cilindros para el estampado están debajo de *A*, poco visibles en el dibujo. Las madejas estampadas se suspenden de palos sobre

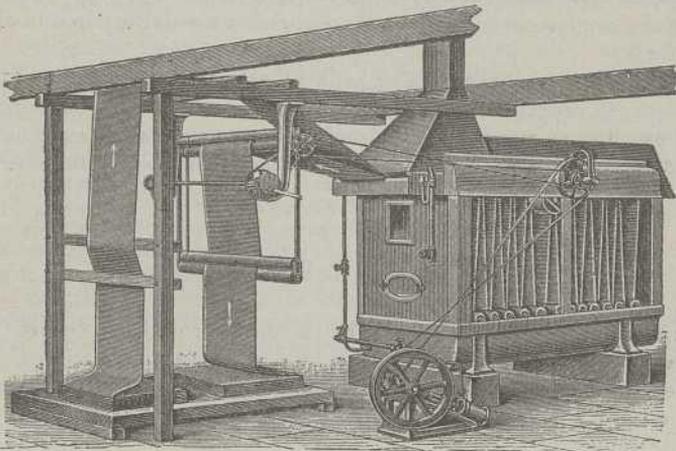


Fig. 189

un bastidor que se introduce en un autoclave para someterlas a la acción del vapor a presión (fig. 187).

La cocción de los colorantes empleados en el estampado con los correspondientes espesantes se verifica en pequeñas calderas de doble fondo,

calentadas con vapor y provistas de agitador; la figura 188 representa una batería de estas calderas.

Hablamos ya en la página 472 de la tincura del *negro de anilina* y dijimos que el desarrollo completo de este tinte se obtiene en la *cámara de oxidación* (fig. 189). Si se trata de hilados, se puede utilizar el secadero continuo de la figura 165; para los tejidos se emplea ordinariamente una cámara de rodillos giratorios, donde el tejido pasa lentamente con un largo desarrollo y sale completamente negro. Una chimenea superior da paso a los vapores ácidos; es importantísima en esta operación la regulación de

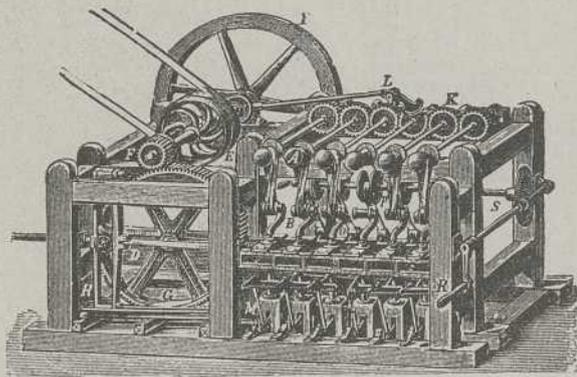


Fig. 190

la temperatura, de la corriente de aire y de la velocidad con que la pieza pasa a través de la cámara; son peligrosos los paros imprevistos del movimiento, pues con frecuencia determinan la corrosión del tejido o la alteración del tinte.

Para dar *lustre y morbidez* a la seda se estiran las madejas, se sacuden y retuercen repetidamente sobre un palo liso fijado en la pared (la *clavija*); pero hoy se usan *máquinas enclavijadoras* que dan una grandísima producción y realizan automáticamente el movimiento continuo de tensión y torsión (fig. 190).

## Industria del papel

Como materias primas en la fabricación del papel han servido siempre y sirven todavía las fibrillas de celulosa obtenidas de distintos modos de los vegetales más diversos (1): pedazos de lino, algodón, paja, madera, cáñamo, etc.

(1) **Bosquejo histórico sobre la industria del papel.** El origen del papel es bastante antiguo y hay que remontarse hasta dos siglos antes de J. C. para hallar los primeros vestigios en China. Antiguamente y durante mucho tiempo, los pueblos marcaban sus recuerdos y escritos sobre piedra, madera y pergamino. En los siglos VII y VIII los japoneses y otros pueblos cercanos a ellos aprendieron a fabricar papel partiendo de la corteza de diferentes plantas; después

Es imposible pasar aquí revista a los numerosos perfeccionamientos mecánicos que han hecho de la industria del papel una de las más intere-

pasó esta industria a los árabes y éstos la introdujeron en España; en 1190 hizo su aparición en Alemania, en 1250 en Francia, en 1275 en Italia y en 1430 en Suiza.

Ya en Oriente, además de las cortezas de los vegetales, se habían empleado los desperdicios de lino y de algodón como primera materia en la fabricación del papel. En 1320 se instaló en Italia, en Fabriano, la primera fábrica importante, provista de muelas y mazos para la preparación de la materia prima. Más tarde, con el descubrimiento de la imprenta, la industria del papel recibió un imprevisto e importante incremento que se agigantó en el siglo xix.

Hacia la mitad del siglo xviii se fueron substituyendo los mazos y muelas que se habían usado hasta entonces para preparar la materia prima, con las llamadas *holandesas* que permitían obtener con más rapidez mayor cantidad de materia, de calidad superior, con igual trabajo. A fines del siglo xviii aumentó la demanda del papel, produciéndose de mejores calidades y a menor precio.

La Mecánica y la Química no fueron invocadas en vano, y ya desde el principio del siglo xix la papilla de las fibrillas de algodón y de lino, contenida en grandes cubas de agua, se transformaba en ligera hoja de papel mediante un tamiz en forma de tambor giratorio que recogía aquellas fibrillas flotantes para agruparlas en una lámina, mientras el agua atravesaba el tamiz. A fines de 1825 se llegó a las embrionarias *máquinas continuas* que daban una hoja de papel sin fin, de hasta 1 metro de anchura y que salía de la máquina a la velocidad de 10 metros por minuto.—Las grandiosas y tan complejas como precisas máquinas continuas de la actualidad pueden dar hojas de papel de hasta 4 m de anchura con una velocidad de 150 m por minuto.

El tratamiento químico de las materias primas experimentó también grandes perfeccionamientos. A la simple putrefacción a que primeramente se sometían los trapos para poderlos deshilar fácilmente, sucedió en el primer cuarto del siglo xix el caldeo con sosa y cal en calderas abiertas y más tarde en calderas cerradas, con presión de vapor. Más adelante se introdujo el blanqueo de las fibras mediante el cloro gaseoso y después con soluciones de cloruro de cal. También se pudo blanquear del mismo modo la celulosa amarilla contenida en la paja, de la cual desde 1830 se emplearon grandes cantidades para los papeles más comunes y para mezclarla a los trapos. El encolado del papel por medio de jabones de resina, que ya se había propuesto en 1800, no se aplicó hasta más tarde.

Con el rápido aumento del consumo del papel llegó un momento en que escaseó la materia prima: los trapos de algodón y de lino ya no bastaron y la paja no se podía usar sola.

Era preciso buscar celulosa en otro lado y a *Keller* se debe la feliz solución de este problema. *Keller* logró en 1843 utilizar la celulosa de las plantas, es decir, la de la madera, laborando los troncos con ciertas máquinas, perfeccionadas después por *Völter*, que girando a gran velocidad contra los troncos, que se mantenían mojados, desfibraban lentamente la madera para convertirla en una papilla acuosa que contenía las fibrillas aisladas; entonces surgieron en las proximidades de los grandes bosques las primeras fábricas de *pasta de madera mecánica*. Esta primera materia, antes inagotable, se pudo ulteriormente purificar haciéndola hervir en autoclaves cerrados, a presión, con sosa cáustica, y blanqueando con cloruro de cal la masa oscura resultante: así se obtuvo la *celulosa de madera* o *pasta de madera química*, que constituye hoy día la base fundamental de la fabricación de casi todos los tipos de papel, desde los más finos a los más ordinarios.

En 1884 el ingeniero *Dahl* logró una gran economía en la fabricación de la celulosa de madera substituyendo en gran parte la costosa sosa cáustica por sulfato sódico, el cual durante la calcinación del producto de evaporación de las lejías agotadas se transformaba especialmente en sosa cáustica, carbonato sódico, sulfuro sódico, hiposulfito, etc., cuya solución así regenerada actúa sobre la madera conduciendo a la obtención de un producto más blanco y más resistente. Pero si este procedimiento se podía aplicar ventajosamente a la celulosa de paja, la cual sólo da buen resultado con un tratamiento alcalino o con sulfato (hoy el consumo

santes e importantes industrias de nuestro tiempo. Desde la llegada de la madera a la fábrica hasta la salida de los rollos de papel o de las cajas de hojas en resmas, todo el trabajo se hace mecánicamente, con aparatos perfectos que substituyen ventajosamente al trabajo humano, no sólo por la rapidez sino también por el esmero.

Tampoco podemos entretenernos en describir todos los variados e ingeniosos aparatos dispuestos para obtener los diversos tipos de papel, ni sobre las *cargas* minerales de caolín, baritina, yeso, etc., de que ciertos papeles están de tal manera impregnados, que prepondera la parte mineral sobre la vegetal, con gran regocijo de los tenderos de comestibles, que así venden yeso por queso o cecina.

Vamos a indicar sucintamente los diversos tratamientos a que se someten las materias primas para transformarlas en papel.

Las fábricas de papel necesitan *agua* pura y en abundancia, debiendo rehusarse las aguas ferruginosas, y filtrarse las turbias.

Los trapos, recogidos por los traperos en todos los lugares, de todas maneras y en todas las condiciones, son adquiridos por los grandes acaparadores y éstos los clasifican para separar los de lana y de seda, destinados a las lanerías, etc., y con frecuencia agrupan los restantes, de algodón y lino, según el color claro u oscuro.

Calcúlase que *Italia* produce unos 600000 quintales de trapos, de los cuales sólo 35000 quintales se destinan a la fabricación de papel; importa además las siguientes cantidades:

	1908	1910	1913	1914	1916	1919	1920
Trapos vegetales, quintales	10740	15325	39062	42994	4624	8805	26043
» animales »	19624	21008	13940	20475	33425	67064	25005
» mixtos »	36677	21417	20953	33307	6204	7260	8456

de paja está limitado por el precio cada vez más elevado, y sus diversos usos; sin embargo las papeleras italianas consumen unos 300000 quintales anualmente), no conviene en cambio para laborar las enormes masas de madera que debían hacer frente a las demandas siempre crecientes de papel económico. Ya en 1865 *Tilgman* en América había intentado la purificación química de la pasta de madera mecánica mediante la cocción con sulfitos ácidos, y en 1874, en Suecia, la gran fábrica de *Ekman* de Bergvik trabajaba corrientemente con bisulfito de magnesio. Entretanto el profesor *Mitscherlich* de Munich (1872) había propuesto perfeccionar este procedimiento haciendo actuar el bisulfito de calcio en grandes autoclaves a presión. Desde entonces y después de los perfeccionamientos de *Keller*, el trabajo al bisulfito se propagó lentamente por Alemania y por Europa y tomó más empuje en cuanto caducaron las patentes de *Mitscherlich*. Hoy día, salvo pocas excepciones y dejando aparte el tratamiento de la paja, que contiene silicatos inatacables por los bisulfitos, casi toda la pasta de madera se transforma en celulosa por el procedimiento al bisulfito. Así se consigue, no sólo una economía en la cocción de la pasta de madera, sino también mayor rendimiento y un producto más blanco y más resistente.

Con el perfeccionamiento del tratamiento químico y especialmente con los métodos enérgicos de blanqueo (cloro, cloruro de cal, hipocloritos alcalinos electrolíticos, etc.), resulta posible la utilización de muchas especies vegetales, desde el abeto al chopo, hasta el punto de que no hay que temer la falta de materia prima para la fabricación del papel. En el Canadá solo, existen bosques suficientes para suministrar materia prima a todo el mundo para fabricar papel, durante 800 años, aun tomando por base del cálculo un consumo anual muy superior al actual.

También se utilizan cada año en Italia 65000 quintales de papeles usados.

Inglaterra en 1909 importó 17777 t de trapos de lino y algodón por valor de 4500000 pesetas.

Los trapos llegan a las fábricas de papel en grandes balas, clasificadas en claras y oscuras. Los trapos de lino son los preferidos, porque dan fibras más largas y papeles más resistentes, y sirven también para mejorar los de algodón. La primera operación que deberían sufrir sería la *desinfección* por el calor (tomando todas las precauciones para evitar incendios) o con desinfectantes gaseosos (p. ej. introduciendo las balas en cilindros de hierro, haciendo el vacío y llenándolos luego con vapores de formaldehído); pero son muchos los fabricantes que, descuidando esta operación, ponen en peligro la salud de los empleados que deben efectuar el *escogimiento*. Esta operación está encomendada a mujeres que extienden los trapos sobre mesas y practican una separación cuidadosa de los pedazos más o menos blancos y más o menos oscuros, agrupándolos en una serie de gradaciones, y cortan los pedazos ma-

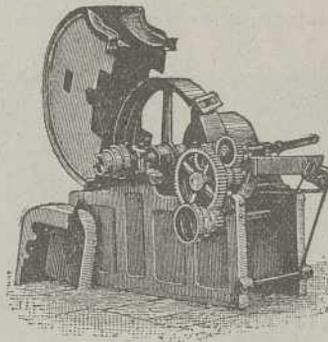


Fig. 191

yores con *cortadoras* especiales (fig. 191) provistas de cuchillas horizontales situadas en la periferia de un cilindro, después de haber roto todas las costuras, separado botones y corchetes, etc. Esas diversas clases de trapos se pasan después a máquinas especiales para limpiarlos y separar el polvo. La figura 192 representa un tipo sencillo de estas limpiadoras, en las cuales los trapos son fuertemente apaleados por las clavijas de una

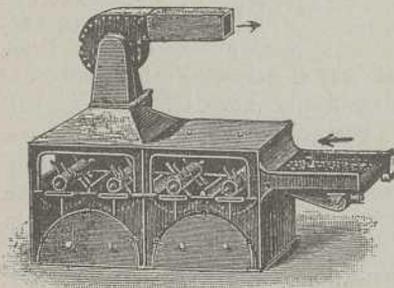


Fig. 192

serie de cilindros horizontales de madera que giran rápidamente y los transportan desempolvados hacia el extremo opuesto, mientras un potente ventilador aspira el polvo que pasa a depositarse en cámaras adecuadas o en grandes filtros de manga, de variados sistemas (Fichter, Beeth, etc.).

Después de esto, los trapos se lavan un poco, simplemente con agua, en pilas semejantes a las *holandesas* (v. más adelante), sin cuchillas, pero con ruedas de espátu-

las y con tambor de tela metálica para renovar el agua. En seguida se pasan a los llamados *lixiviadores* o *hervidores esféricos* giratorios para separar el resto de suciedad y destruir el color, las grasas, las resinas, la fécula, la cola y otras impurezas que todavía contienen. Se hacen hervir a veces con sosa o sosa cáustica, pero más comúnmente con cal (2.5% respecto a los trapos) y agua. Los hervidores (fig. 193) contienen hasta

2000 Kg de trapos y dan unas dos vueltas por minuto; por un tubo que atraviesa el árbol de rotación se envía vapor al interior a la presión de 2 a 3 atmósferas; el hervidor está revestido de material calorífugo para no desperdiciar calor. Según la naturaleza del material, el hervido dura 6 a 12 horas. Al final, después de descargar el vapor a presión en el hervidor contiguo, que va a empezar su trabajo, se separan los trapos, se enjuagan con agua y se reducen a papilla fina en máquinas deshilachadoras semejantes a las *holandesas*, con cuba de fundición o de cemento armado, pero manteniendo no muy próximas las cuchillas del tambor y las de la platina; la fuerza absorbida por las holandesas es de unos 20 caballos, para

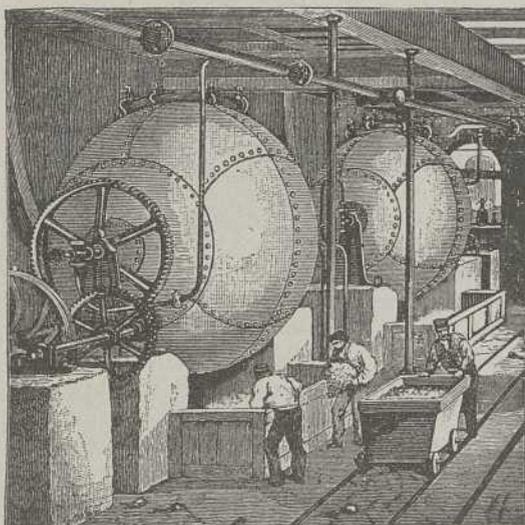


Fig. 193

una carga de 200 Kg de trapos. La pérdida de peso en todas las operaciones hasta aquí realizadas oscila, según la calidad del género, entre 12 y 40 %. En las holandesas o en recipientes semejantes que contienen hasta 800 Kg de trapos se lleva a cabo también el blanqueo con soluciones clarificadas de cloruro de cal; según la naturaleza del trapo, se consumen de 2 a 10 Kg de hipoclorito de calcio por 100 Kg de trapos, agregando al final un poco de ácido sulfúrico (100-200 gr por 10 Kg de cloruro de cal) para desprender todo el

cloro del cloruro de cal. En algunas fábricas se emplean soluciones electrolíticas recientes de hipoclorito sódico (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 92).

El blanqueo no se debe prolongar demasiado. Por último se lava a fondo la pasta, con abundante agua, hasta que desaparece el olor a cloro y no separa yodo sobre un papel al yoduro potásico almidonado, ni enrojece el papel azul de tornasol; al fin, por precaución, se agrega a cada pila 30 a 50 gr de tiosulfato sódico (anticloro) y sosa.—La masa blanqueada, llamada *semipasta* o *media-pasta*, se separa del agua y se deja escurrir por algunos días en cámaras de mampostería con el pavimento de ladrillos estriados absorbentes; de estos almacenes se retira húmeda a medida que se necesita para la mezcla con la pasta de madera ya blanqueada, según los diversos tipos de papel. La mezcla se afina después en las verdaderas máquinas holandesas (refinadoras), acercando más o menos los cuchillos para obtener la *pasta refinada* más o menos fina.

**Pasta de madera (pasta mecánica).** La parte leñosa de los diversos vegetales empleados en la fabricación del papel (abeto, pino, alerce, chopo

[*populus nigra* y mejor *populus canadensis*], haya, abedul, esparto [del cual exporta Argelia medio millón de quintales], paja, cañamiza, retama, etc.) se somete a tratamientos diversos porque en la fibra leñosa están la celulosa y la lignina en distintas proporciones y en diversas condiciones de agregación (1). Los troncos de árboles poco nudosos se cortan a la longitud requerida (40 cm), se separan los nudos con máquinas de barrena, se descortezan con otras máquinas y luego se desfilbra los troncos empujándolos contra una moleta de piedra arenisca que gira con rapidez, arras-trando las fibrillas paralelamente o tangencialmente. Esta moleta des-

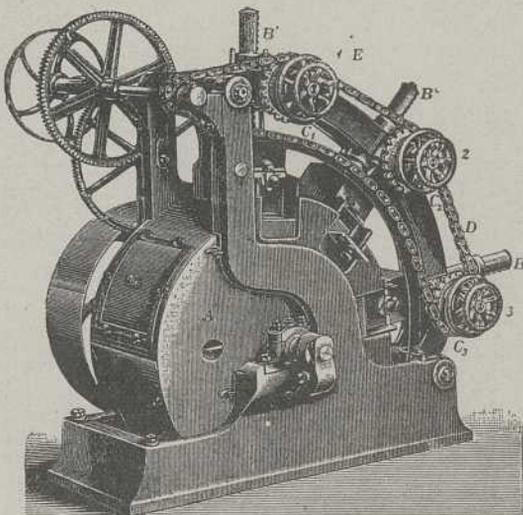


Fig. 194

(1) En la madera desmenuzada se determina la cantidad de *celulosa* digiriendo varias veces con soluciones de bisulfito sódico y tratando varias veces con cloro a 0°; así se disuelven todas las sustancias menos la celulosa. El método usado en los laboratorios para determinar la *celulosa bruta* en los vegetales es el de *Gabriel* (o *Lange-König*) que en parte ha hecho abandonar el antiguo método de *Weender* modificado por *Henneberg* y *Stohmann*: 2 gramos de sustancia desmenuzada se calientan a 180° con 60 cm<sup>3</sup> de una solución alcalina de glicerina (33 gramos de sosa cáustica disueltos en un litro de glicerina), se enfría después a 140° y se vierte el contenido en una cápsula que contiene 200 cm<sup>3</sup> de agua hirviente, se agita y luego se deja posar; el líquido de encima se aspira mediante un tubo sifón con la embocadura que penetra en el líquido revestida de tela; el sedimento se hace hervir otra vez con 200 cm<sup>3</sup> de agua, que después de reposada se aspira con el sifón; se hace hervir otra vez el sedimento con otros 200 cm<sup>3</sup> de agua adicionados con 5 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico concentrado; por último se recoge todo sobre filtro tarado, se lava con agua, con alcohol y con éter, se seca y se pesa la celulosa bruta.

Para determinar cuantitativamente la *celulosa pura*, casi privada de pentosanas, de cenizas, etc., se tratan, según *König*, 3 gr de sustancia desmenuzada y desecada al aire con 200 cm<sup>3</sup> de glicerina (peso específico 1,230) que contiene 4 gr de ácido sulfúrico concentrado, se calienta la cápsula en estufa, exactamente una hora, a 137°, se deja entriar a 80-100° y se agregan 200-250 cm<sup>3</sup> de agua caliente, se hace hervir y se filtra en caliente sobre amianto, aspirando; se lava el contenido del filtro con 300-400 cm<sup>3</sup> de agua caliente, luego con alcohol hirviente y por último con una mezcla caliente de alcohol y éter; el filtro con su contenido se pasa a un crisol de platino, se deseca a 105-110° y se pesa; hecho esto se calcina para incinerar la celulosa, y se pesa: la diferencia entre los dos pesos da la cantidad de celulosa bruta, privada de cenizas. Si otra muestra, antes de desecarla, se trata repetidamente con agua oxigenada fuerte y amoníaco, dejando cada vez macerar durante algunas horas, y por último se lava y deseca, se obtiene celulosa pura, blanca, que se pesa y se incinera del modo ordinario. La diferencia entre celulosa bruta y celulosa pura da la *lignina*.

fibradora tiene un diámetro de un metro y medio aproximadamente, un espesor de 35-40 cm y gira vertical u horizontalmente (150-180 vueltas por minuto). Del primer tipo tenemos la muela ideada por Voith y perfeccionada en distintas ocasiones (fig. 194). En las 3 cámaras correspondientes

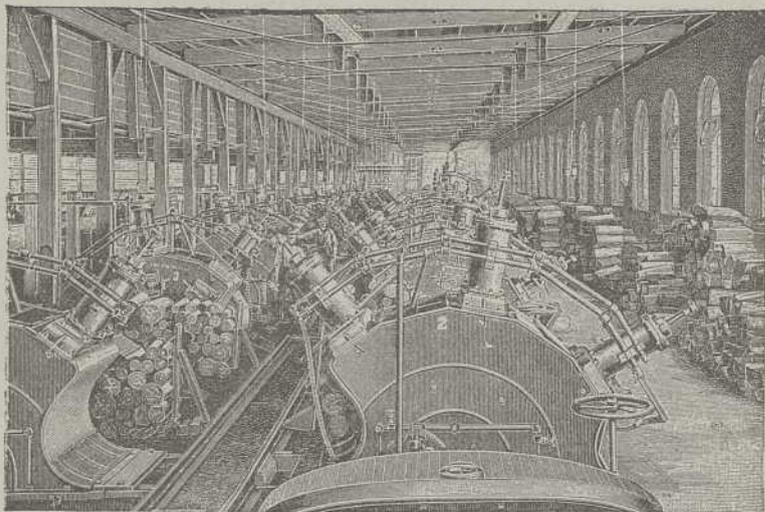


Fig. 195

a las tres cremalleras *B* están dispuestos los trozos de troncos de árboles, ya cortados a la anchura requerida, y mientras la muela gira, se comprime contra ella por la correspondiente tapa empujada por las cremalleras que comunican con engranajes movidos por una cadena *D* cuya velocidad está en relación con la velocidad de la muela. Hoy día la compresión se efectúa

hidráulicamente. La figura 195 representa una sala de desfibradores verticales de presión hidráulica. Mucho se han difundido las máquinas desfibradoras horizontales de compresión hidráulica, que permiten trabajar simultáneamente con mayor número de troncos (figura 196, sección vertical; figura 197, perspectiva). Durante el trabajo la muela es continuamente rociada con agua para impedir que se caliente y para separar las fibras de madera a medida que quedan libres.

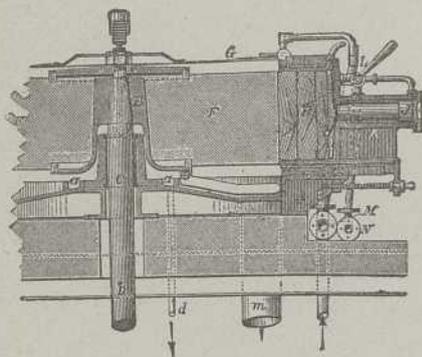


Fig. 196

Según la presión de los troncos contra la muela y según la velocidad de ésta, se obtiene una pasta más o menos fina, con más o menos astillas, polvo y otras porciones irregulares y no utilizables, que se separan sobre diversos tamices inclinados *B* y *C* (fig. 198), adonde llega por medio del

canal A la corriente de agua que arrastra la pasta de madera y desde donde fuertes chorros de agua conducen a diversos canales colectores as astillas (b), la fibra útil (c) y el polvo (E). Pero en la práctica se usan también algunas otras formas de tamices cilindricos o de pisos. Cuando la pasta se emplea inmediatamente para preparar papel, se mezcla con la cantidad requerida de pasta de trapos y con los aprestos y se trabaja. Pero generalmente la pasta de madera debe entregarse al comercio y entonces se separa del agua, transformándola en cartones mediante aspiración sobre tambores de tela metálica o sobre planos que se escurren, debajo de los cuales se aspira el agua y con un cuchillo longitudinal se separa la capa continua de pasta mecánica y se expide, de preferencia húmeda todavía (40-60 % de humedad), o bien se desecan los cartones sobre cilindros calientes, pero en tal caso resulta después más difícil la operación que se debe realizar para transformarla en pasta con agua, en las máquinas holandesas. La pasta de madera es algo amarillenta o pardusca y contiene

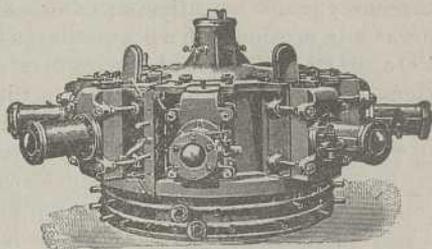


Fig. 197.

todavía las materias incrustantes (lignina), y no puede servir directamente para papel, porque la luz altera en seguida el tinte; no se puede blanquear con cloruro de cal o con medios alcalinos porque todavía amarillea más; en cambio, se emplea con éxito el anhídrido sulfuroso,

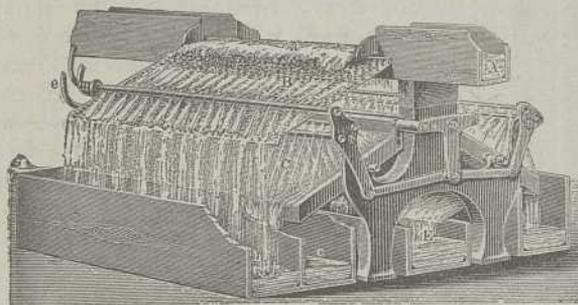


Fig. 198

que aun sin eliminar el color amarillento, impide que pardee y se enrojecza con el tiempo la pasta de madera.

De dos quintales de troncos de árboles descortezados y limpios se obtiene casi un quintal de pasta de madera desecada (12-15 % de humedad).

**Celulosa o pasta química.** Se obtiene purgando la madera (o las otras materias primas, *alfa*, *esparto*, etc.) (1) de materias incrustantes

(1) De 1 quintal de esparto verde se obtienen 60 Kg de esparto secado al sol, los cuales dan casi 30 Kg de pasta para papel. Una Ha de terreno da casi 1 000 Kg de esparto seco. Trabajando por el método *Knösel* (D. R. P. 252411 de 1910) se trata por 3 horas con solución diluida de NaOH y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 100°, se calienta la masa residual con un poco de hipoclorito cálcico diluido, se lava, vuelve a tratarse con sosa al 1 %, vuelve a lavarse, y se trata otra vez con un poco de hipoclorito en caliente: así se obtiene celulosa más blanca con mayor rendimiento.

mediante diversos reactivos químicos. *Payen*, en 1840, fué quien primero intentó la purificación con ácido nítrico, y más tarde se usaron álcalis cáusticos, ácido sulfuroso, etc. La preparación de la celulosa por vía química puede hacerse por los siguientes procedimientos:

a) *Procedimiento a la sosa cáustica y al sulfato*. Los troncos de árbol, descortezados y desprovistos de nudos, se transforman en astillas de 1 cm de espesor y luego se calientan con sosa cáustica a 12° Bé durante algunas horas a la presión de 6 a 8 atmósferas (160-170°) en grandes autoclaves de 100 a 200 m<sup>3</sup> de capacidad. De los diversos tipos de autoclaves en uso, mencionaremos el vertical de *Sinclair* (fig. 199) formado por un cilindro de

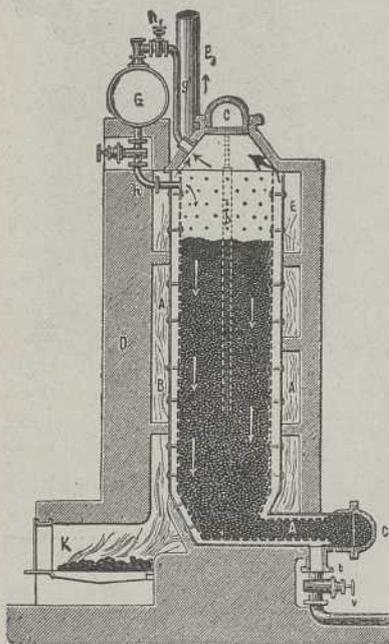


Fig. 199

hierro A, de 5 a 6 m de altura, con los dos extremos cónicos, una boca de carga C, un grueso tubo horizontal de descarga C<sub>1</sub>, un tubo de llegada de la sosa cáustica b, y una camisa interna de plancha perforada llena hasta los  $\frac{4}{5}$  de las susodichas astillas de madera; en el recipiente G hay una reserva de solución de sosa cáustica y se puede siempre provocar una circulación en el autoclave mediante un inyector *Körtling*, abriendo la espita del tubo h<sub>1</sub> y la del tubo h que conduce la lejía a las astillas, mientras por h<sub>1</sub> sube la lejía que se recoge entre la pared taladrada y la interna del autoclave. Los humos del hogar K, que envolviendo al autoclave lo calientan, pasan al tubo E, que los conduce a la chimenea. Al final de la operación se descarga la sosa cáustica, fuertemente teñida, por el grifo V y se puede volver a emplear varias veces, reforzándola cada vez con un poco de carbonato sódico, pero des-

pués de algunas operaciones, la sosa de estas lejías se recupera evaporando todo el líquido en el vacío y calcinando el residuo en hornos de llama: así queda la sosa en forma de carbonato; se trata la masa con agua, se hace hervir con lechada de cal y se decanta la solución de sosa cáustica resultante (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 64). Si no se procediera a esta recuperación de sosa, el procedimiento de la celulosa a la sosa no resultaría conveniente.

Es más económico y más generalmente usado el procedimiento de recuperación al sulfato sódico, que consiste en reforzar las lejías usadas, por dos o tres veces, con un poco de sulfato sódico en vez de carbonato, y en evaporar también luego al vacío y calcinar el residuo: así el sulfato sódico, en presencia de substancias orgánicas carbonizadas se transforma en parte en sosa cáustica y en parte en sulfuro sódico (que ejerce sobre la madera la misma acción que la sosa cáustica), como ocurre en la preparación de la sosa

por el proceso Leblanc (*Quim. inorg.* tomo II, pág. 118); se trata con agua la masa calcinada y así se obtiene una lejía que contiene sulfato, sulfuro, carbonato sódico, y está pronta a ser utilizada para tratar nuevas porciones de madera en el autoclave (1). La celulosa así obtenida se llama también *celulosa al sulfato sódico*. La concentración de las lejías alcalinas produce fuertes y desagradables olores que molestan al vecindario, y por esto en algunas naciones (p. ej. en Escandinavia) tales concentraciones están prohibidas. Alguien ha propuesto (1911) destruir estos olores (debidos al mercaptán) mediante vapores nitrosos. *Klason* propone condensar esos vapores, y *Ahlin* los hace pasar por óxidos metálicos.

Usanse también autoclaves horizontales dispuestos en serie como los difusores para azúcar y a menudo también tipos comunes de autoclaves verticales de hierro como el representado en la figura 200. El caldeo de los autoclaves puede hacerse con vapor indirecto, durante 24-48 horas, y más económica y rápidamente con vapor directo (en 10-15 horas) calentando hasta 140 ó 150° (12 a 15 atmósferas), pero el rendimiento en celulosa es algo menor y la masa algo más atacada. La celulosa restante se lava en los mismos autoclaves o en las holandesas con agua y vapor y después se mezcla con la cantidad de media-pasta de trapos correspondientes a los diversos tipos de papel, y se trabaja ulteriormente en las verdaderas pilas holandesas de cuchillas para obtener la pasta entera refinada.

El método a la sosa cáustica con sulfato sódico es más conveniente para maderas resinosas y para materiales verdes.

b) *Procedimiento al bisulfito de calcio (Mitscherlich) o de magnesio (Ekman)*. Es hoy día mucho más usado porque da una celulosa mejor que la anterior. Trátase la madera en caliente a presión (115-130° o sea 2 1/2 a 4 atmósferas) en grandes autoclaves revestidos interiormente de cemento o de ladrillos, con una solución de bisulfito de calcio  $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{H})_2$  o de bisulfito de magnesio  $\text{Mg}(\text{SO}_3\text{H})_2$  que disuelve las materias incrustantes y no ataca a la celulosa (2); se hace circular el líquido por el interior del hervidor

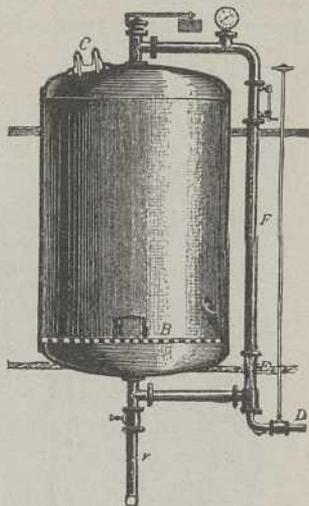


Fig. 200

(1) En lugar de la sosa cáustica puede emplearse directamente *sulfuro sódico*, que ataca la celulosa menos que la sosa cáustica, y por lo tanto da mayor rendimiento. Unos 52 % de azufre del sulfuro que ha reaccionado se une a la lignina, aprox. 15 % se une a compuestos orgánicos volátiles, aprox. 16 % pasa, oxidándose, a sulfato, y el resto, unos 17 %, queda inalterado como sulfuro; al mismo tiempo los hidratos de carbono gomosos dan ácido sacárico y la lignina es solubilizada combinándose con el sodio. Además parte de los grupos metoxilicos es saponificada con producción de alcohol metílico, de sulfuro y de sulfhidrato metílico (*P. Klason y B. Segerfelt, 1911*).

(2) Es sorprendente la facilidad con que el bisulfito de calcio disuelve las materias incrustantes de la madera (*lignina*) formando un compuesto soluble,

mediante un inyector o dejando ligeramente abierta una espita superior. Las soluciones de bisulfito a 4 ó 5° Bé (unos 30 gr de  $\text{SO}_2$  por litro, del cual aproximadamente  $\frac{1}{3}$  combinado con cal) se preparan en torres de madera muy altas (la de *Harpf* llega a 35 m de altura) (fig. 201), generalmente revestidas de plomo y llenas de piedra calcárea o dolomítica. De la parte inferior llega una corriente de gases sulfurosos; del recipiente superior *S*, por el rociador *b'*, cae el agua en fina lluvia y en el fondo se recoge la solución de bisulfito. La torre de *Harpf* tiene 10 pisos de reja (*I* a *X*) enlazados por escaleras no indicadas en la figura. Cada uno de los pisos puede inspeccionarse y cargarse independientemente de los restantes, merced a las puertas *K*. Cada cuatro semanas se limpian los 6 primeros pisos; los restantes más raramente.

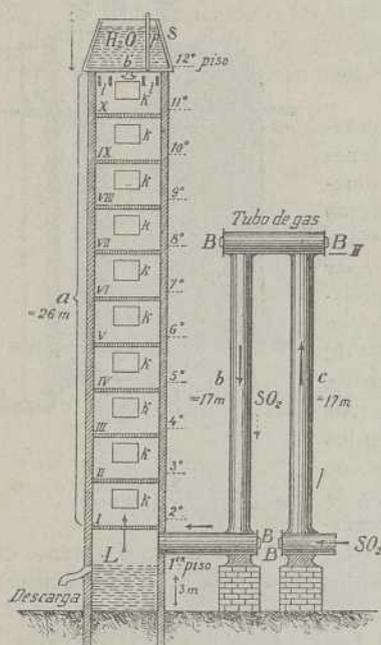


Fig. 201

El anhídrido sulfuroso producido en los hornos de pirita pasa al tubo *c* de hierro y desciende por el *b* de grés. El tubo *B B* sirve para practicar cómodamente la limpia. La solución de bisulfito de calcio o de magnesio deposita en *L* lo que lleva en suspensión y se descarga en las cubas de reserva. Cuando se quiere lavar toda la torre se separa el tapón *P* de la cuba de agua. Usanse también torres o haces de gruesos tubos verticales (v. fig. 202).

La solución de bisulfito de calcio indica unos 5° Bé, tiene una acidez total de 3,5 ‰, de ellos 2,3 ‰ de acidez libre, 1,2 ‰ de acidez combinada, además de 1 ‰ de cal.

El tratamiento de la madera en trozos se realiza en hervideros especiales (horizontales por el sistema *Mitscherlich* o verticales, fig. 203, por el sistema *Ritter-Kellner*) que tienen a veces la capacidad de 250 m<sup>3</sup> (4-5 m de diámetro y 12-14 m de altura); son de gruesa chapa de hierro remachada, que antiguamente se revestía interiormente de chapas de plomo de gran espesor para resistir la acción del ácido sulfuroso; ahora se prefiere un revestimiento interno de ladrillos resistentes a los ácidos o de un cemento especial. Algunos emplean un revestimiento interno de delgada lámina de plomo contra el hierro y de ladrillos contra el revestimiento de plomo. La grifería es de bronce fosforoso. Los hervideros esféricos giratorios de dobles

estable, en el cual el anhídrido sulfuroso combinado no se revela ni aun con el yodo, no se pone en libertad ni aun con ácido sulfúrico y no ejerce acción reductora. El ácido sulfuroso solo no actúa tan bien como el bisulfito de calcio, y por lo tanto la cal es necesaria para la formación de aquellas sales sulfónicas y para la saturación del ácido sulfúrico que siempre se forma.

paredes para el caldeoamiento con vapor se protegen contra la acción del ácido sulfuroso haciendo depositar en la pared interior (por el método *Salomon-Brunger*), una capa de sulfito de calcio (más insoluble en caliente que en frío).

La madera en astillas se carga en el hervidero hasta casi llenarlo, luego se hace penetrar por una hora un chorro de vapor para precalentar la madera, reblandecerla y para expulsar el aire, se cierran las espitas y se introduce la solución de bisulfito de calcio, que penetra en los poros de la

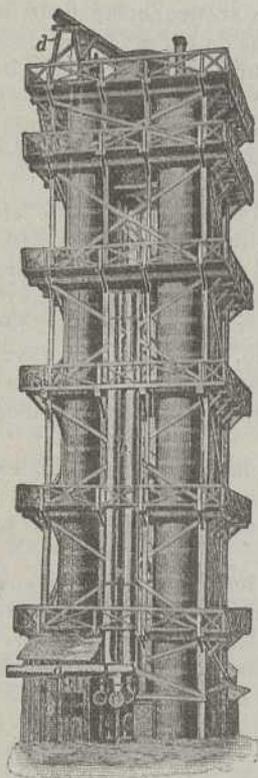


Fig. 202

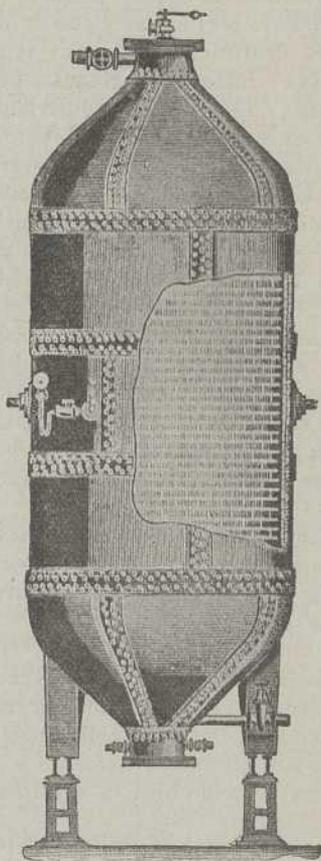


Fig. 203

madera a medida que el vapor de éstos se condensa. Calientase hasta 130° a 3,5 atmósferas, durante 25-30 horas (descargando un par de veces parte del  $\text{SO}_2$ ). Por el método *Ritter-Kellner* no se lleva a cabo el precalentamiento con vapor, pero la temperatura de cocción es de 140-150° (presión 5-6 atm.) durante sólo 12-14 horas; al fin los vapores del autoclave a presión se descargan en la torre de bisulfito para recuperar el  $\text{SO}_2$  que contienen y la masa restante se lava algunas veces con agua y después se descarga.

Para conocer cuándo está terminada la acción del bisulfito sobre la madera en los autoclaves, se toma de vez en cuando una muestra de líquido en un tubo de vidrio graduado, se trata con amoníaco y así se precipita el sulfito de calcio; cuando este precipitado ocupa  $\frac{1}{16}$  del volumen del líquido, se deja de calentar, y cuando al tomar otra muestra el precipitado forma sólo  $\frac{1}{32}$  del volumen del líquido tomado, la operación se da por terminada y se pueden separar las leñas coloradas. A veces la madera se trata con vapor en aparatos especiales antes de pasarla a los hervidores con bisulfito. La operación dura conjuntamente, entre carga y descarga, tratamiento preliminar y acción del bisulfito, 50-60 horas. Las aguas remanentes bisulfíticas están muy teñidas y cargadas de sales, de sustancias gomosas y tánicas, de glucosa, pentosas, ácido acético, compuestos azoados, etc.; no se permite ordinariamente verterlas en los cauces, ni dejarlas absorber en pozos negros; por esto muchos las purifican precipitando con cal el sulfito, que puede transformarse nuevamente en bisulfito con  $\text{SO}_2$ . También se ha intentado la evaporación de las aguas remanentes, para obtener sustancias gomosas adhesivas utilizables en la fabricación de aglomerados de carbón, serrín, etc., pero sin gran éxito. En una fábrica con 2 hervidores de  $120 \text{ m}^3$ , de 12-15 m de altura y 3-5 a 4 m de diámetro, y chapa de unos 2 cm de espesor, se carga cada uno con 200 quintales aproximadamente de madera y  $85 \text{ m}^3$  de solución bisulfítica; y con una producción mensual de 1000 quintales de celulosa se obtienen diariamente  $30 \text{ m}^3$  de aguas remanentes que contienen 8% de residuo orgánico y 2% de cenizas. Deshacerse racionalmente de estas aguas de deshecho, es siempre un grave problema para el que todavía no se ha hallado solución (v. en Alcohol etílico, página 254 del tomo I los ensayos que se han realizado para obtener de ellas alcohol).

El rendimiento en celulosa varía con la clase de madera empleada y oscila alrededor de 40-55% y por 100 Kg de celulosa se consumen unos 25 Kg de pirita o 10 Kg de azufre, para la producción de  $\text{SO}_2$  y 22 Kg de caliza (o 10 Kg de cal viva).

c) *Procedimiento eléctrico.* Ha sido propuesto por *Kellner*, y consiste en hacer circular por aparatos cerrados que contienen la leña, una solución de cloruro de sodio a la temperatura de  $126^\circ$ , atravesada por una corriente eléctrica; el cloro, el ácido hipocloroso y la sosa cáustica actúan simultáneamente en estado nascente y disuelven las materias incrustantes de la madera, dejando libre la celulosa. Hasta ahora este procedimiento no ha alcanzado gran boga.

d) *Procedimiento al cloro.* Fué varias veces intentado, pero sin éxito, hasta que en estos últimos años, a causa de la exuberante cantidad de cloro producido en las fábricas de sosa cáustica electrolítica (*Quim. inorg.*, tomo II, págs. 65 y siguientes) se repitieron los ensayos en escala industrial para preparar celulosa tratando la madera, la paja, etc., con cloro, como ya había propuesto *Meuzier* en 1872. Los métodos ahora aplicados derivan del método analítico propuesto hace tiempo por *Cross* y *Bevan* para separar la celulosa de la lignina en la pasta de madera. En Italia, durante la guerra europea, *B. Cataldi* (pat. ital. 150498 de septiembre 1915) preparó celulosa tratando la madera y la paja desmenuzadas en autoclaves con débil lejía alcalina en caliente por algunas horas y una vez descargada la lejía,

haciendo el vacío en el aparato y admitiendo gas cloro, que obra por algunas horas produciendo también notables cantidades de ácido clorhídrico; sigue luego un lavado con agua, un nuevo tratamiento alcalino y un tratamiento con hiposulfito para blanquear la celulosa. En 1920 se hizo una instalación semejante junto a la fábrica de sosa electrolítica de Bussi y junto a la de Nápoles.

En Alemania el problema fué estudiado recientemente por *P. Waentig* y *W. Gierisch* (1920), quienes propusieron atacar primero la madera a la ebullición por una hora con una solución de sosa cáustica al 0,5 a 1 %, luego lavar bien la masa y comprimirla, y después, todavía húmeda, tratarla a la temperatura ordinaria con gas cloro a la presión de 6 atm. durante 4 horas. Unos 70 % de cloro se pueden recuperar en forma de ácido clorhídrico puro; un lavado final con agua se lleva las llamadas materias incrustantes de la madera. De la madera se obtiene 50 % de celulosa, de la paja 45 %. Para obtener una celulosa blanca y pura es preciso no obstante un fuerte consumo de cloro que a veces puede llegar hasta a 30 Kg por 100 Kg de celulosa.

El proceso de fabricación de la celulosa al cloro por el método de *Cataldi* comenzó a funcionar en el establecimiento electroquímico de los hermanos Pomilio en Nápoles, para obtener celulosa de la cañamiza (pág. 522), en 1922. En la fábrica electroquímica de Bussi desde 1921 se aplicó el método *De Vains-Peterson* por el cual, en vez de cloro gaseoso, se usa agua de cloro, para atenuar la acción nociva del ácido clorhídrico, pero se tiene un consumo mayor de sosa y un consumo menor de cloro que por el método *Cataldi*. Conviene recordar todavía que desde 1885 *Kellner* había propuesto el uso del cloro para fabricar celulosa (patente inglesa 15492 de 1886; 5420 de 1890, y después a base de los estudios de *Cross* y *Devan* obtuvo la pat. ingl. 24542 de 1902, correspondiente a la D R P. 326313).

**Refinación mecánica de la celulosa y de la pasta de madera mecánica.** La masa de madera más o menos desmenuzada que sale de los autoclaves después de haber sufrido el tratamiento químico de que acabamos de tratar, se desfibra toscamente en máquinas especiales y luego así la celulosa como la pasta mecánica, juntas o por separado según las tipos de papel que se preparan, se pasan a las llamadas *pilas holandesas* donde se desfibran de un modo más completo transformando la masa en una papilla finísima; en las mismas holandesas se procede simultáneamente al blanqueo con hipoclorito de calcio. Después del lavado en las holandesas se procede a la adición de aprestos, colores, colas, resinas, alumbre, etc., según los requisitos para los diversos tipos de papel.

Las máquinas holandesas están constituidas por grandes tinas oblongas de madera o mejor de cemento (*A*, figs. 204 y 205), en medio de las cuales se eleva un tabique vertical separador *B* en sentido longitudinal, que no llega al extremo opuesto de la tina. En una de las partes de la cuba gira un gran tambor *D* con la periferia provista de varios haces de láminas cortantes (cuchillas), que en su movimiento determinan la circulación del agua en la cual está desleída la celulosa o la pasta mecánica; el fondo de la cuba, en el lado donde se encuentra el tambor, está constituido

por un piso que forma cresta ( $PR$ , fig. 205), inclinado a derecha e izquierda; sobre una de las vertientes, en un punto  $F$ , hay varios haces de láminas cortantes (*platina o peine*), y así, bajando el tambor  $D$  mediante las palancas  $HG$ , las cuchillas del mismo se pueden aproximar a voluntad a las cuchillas del peine, hasta casi tocarlas; por el movimiento rotativo del tam-

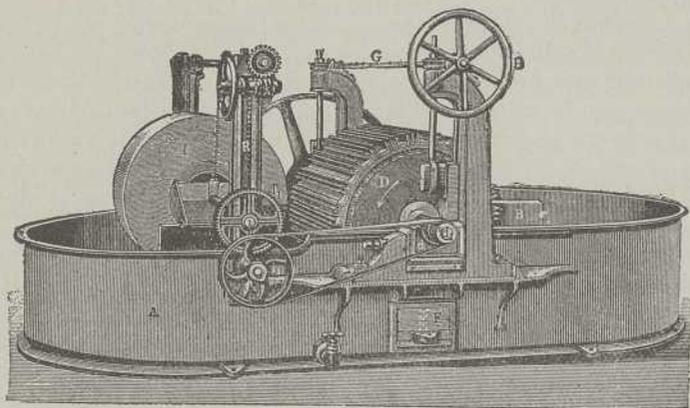


Fig. 204

bor y por la circulación del agua, toda la pasta se halla obligada a pasar entre las cuchillas del peine y las del tambor, de suerte que al cabo de algún tiempo la desfibración es tan completa, que las fibrillas de la madera flotan aisladas en el agua. A medida que la afinación avanza, se van acercando más y más las cuchillas hasta alcanzar la finura deseada. La masa junto con el agua, continúa circulando, subiendo por  $P$ , descendiendo por  $R$

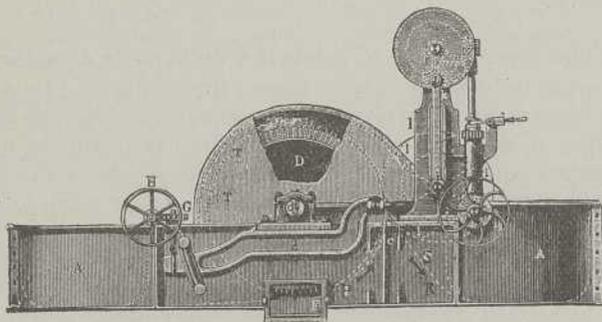


Fig. 205

y continuando su curso al otro lado de la pared  $B$  para ser nuevamente atraída hacia  $P$  y así sucesivamente.

El agua de lavado se puede renovar inmergiendo, cuando es preciso en la otra mitad de la tina un tambor de tela metálica fina en el cual penetra el agua para ser extraída mediante una bomba, mientras las fibras de madera son retenidas por la tela metálica. Luego se eleva el tambor con las cadenas y palancas  $R$  (fig. 204) y se envía nueva agua a la pila. Como el

tambor *D* gira con bastante velocidad, para evitar salpicaduras se cubre con una tapa *T*. En el fondo de la pila, antes del peine, existe una hondura en la cual se recogen trozos de hierro o piedras que accidentalmente se hallaren en la pasta de madera, preservando así a las cuchillas del tambor y del peine. En el capítulo de explosivos, pág. 142, está representada una batería de *holandesas* que se utilizan también para el algodón pólvora.

La celulosa o pasta química ligeramente desfibrada en las *holandesas* y si conviene blanqueada, se pasa junto con toda la masa de agua a los depuradores de laberinto de planos inclinados (v. más adelante en la página 614 la fig. 206) para separar las impurezas bastas que puede contener, y luego se envía a finos tamices donde se separa y aspira el agua con objeto de obtener las fibras de celulosa en hojas húmedas que luego se desecan sobre cilindros calentados, hasta reducir la humedad a 12 %.

**Encolado y formación del papel.** Cuando en las *holandesas* se ha obtenido la pasta refinada, constituida por la mezcla en las debidas proporciones de las diversas materias primas (trapos, pasta de madera, celulosa, etc.), se efectúa el azuleado y el encolado, antes de pasar la masa a la máquina continua. Para azulear se agrega poco antes del término de la refinación de 500 a 1000 gramos de ultramar o azul de Prusia, o también de azul de anilina, y al cabo de un rato se agrega el apresto que produce el encolado, el cual vuelve al papel impermeable al agua y evita que la tinta se corra; en cambio, cuando se prepara papel secante o papel de filtro se omite el apresto. El encolado puede aplicarse también a las hojas de papel ya formadas, pero ordinariamente se prefiere agregar el apresto directamente a la pasta acabada y aun en suspensión en el agua, porque así todas las fibras quedan revestidas, sin que pierdan la propiedad de adherirse unas a otras para formar el ligero fieltro homogéneo constitutivo de la hoja de papel. Empleóse alguna vez la cola animal, pero a causa de su fácil putrefacción o alterabilidad, aun durante el trabajo, fué casi completamente abandonada; generalmente se usa la resina (colofonia) previamente solubilizada con sosa cáustica (jabón de resina). Este jabón se disuelve en el agua formando emulsiones homogéneas, finísimas y persistentes, cuya eficacia puede aumentarse por la adición de engrudo de almidón (hasta peso igual al del jabón de resina) o de caseína disuelta en una pequeña cantidad de sosa. Conjuntamente se emplea 2 a 5 % de apresto con respecto al peso del papel seco.

Para precipitar finamente la resina sobre las fibras de la pasta, se agrega, una vez obtenida la mezcla homogénea con el jabón, una solución de sulfato de alúmina (o de alumbre potásico) y así, como demostró *Wurster*, se precipita la resina libre junto con la fécula o la caseína y sólo muy poco resinato de alúmina (1). Algunos substituyen hoy ventajosamente la

---

(1) *G. Schwalbe* y *H. Robsahm* (1912) demostraron que si el encolado se hace con agua destilada, cuando se agrega el sulfato de alúmina, toda la alúmina se deposita sobre las fibras (no se combina con la resina) y todo el ácido sulfúrico correspondiente entra en disolución y se encuentra en las aguas de desecho combinado generalmente a substancias orgánicas (razón por la cual las aguas no son muy ácidas); de tal modo entra también en disolución una buena parte del sulfato

mitad del sulfato de alúmina con sulfato de magnesio, que es también más económico. Para obtener los llamados *papeles cargados* se agrega además una notable cantidad (hasta 50 %) de caolín o sulfato de bario o talco o sulfato de calcio. También los colores para el tinte (colores minerales

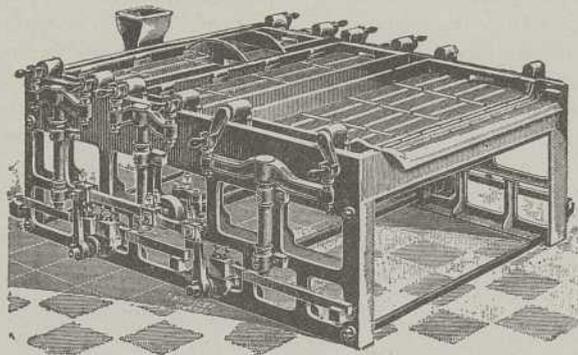


Fig. 206

o lacas o colores de anilina substantivos, etc.) se agregan directamente a la pasta preparada.

La *tintura* se hace con colores minerales, pero más comúnmente con colores orgánicos agregados a la pasta o durante el acabado en la máquina continua; las lacas coloradas se producen mezclando con la pasta colores básicos y precipitándolos después con soluciones de tanino; las coloraciones directas se producen con colores substantivos.

Pueden emplearse también lacas ya formadas, en polvo, obtenidas precipitando colores de anilina ácidos con hidrato de alúmina, o bien colores básicos con tanino y tártaro emético.

Después de todas estas adiciones, para impedir que ninguno de los componentes se separe de la masa homogénea, se pasa ésta a dos tinajas provistas de agitadores que la mantienen constantemente removida, formando así una lechada más o menos densa según el espesor del papel que se quiere preparar.

La masa homogénea, antes de pasar a las *máquinas continuas* que deben transformarla en hojas, se hace pasar a través de un depurador para

de calcio contenido en la pasta de madera al sulfito (de suerte que esta pasta, después de semejante tratamiento y a pesar de la alúmina depositada, contiene menos cenizas que antes). Trabajando con aguas duras sólo una parte de la alúmina se deposita en la fibra, y aun usando un gran exceso de alúmina las fibras no pueden absorber más de 3 %.

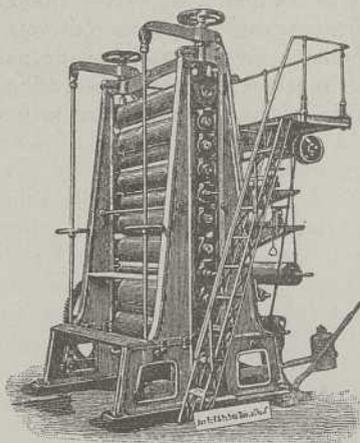


Fig. 207

separar la arena y los grumos de fibras o los nudos que por ventura puede contener todavía, con objeto de obtener una lechada de pasta lo más homogénea posible. Estos depuradores (fig. 206) están constituidos por dos o tres planos ligeramente inclinados y oscilantes formados por placas metálicas provistas de finísimas hendiduras, de manera que al pasar por ellos una corriente regular de pasta acuosa, todas las fibras finas pasan a la parte inferior mientras los grumos son detenidos y con agua y con las trepidaciones comunicadas a los planos inclinados, se descargan continuamente en canales especiales, sin obstruir las hendiduras. También se emplean depuradores cilíndricos.

La lechada homogénea de pasta que se recoge debajo de los planos oscilantes, pasa directamente a la máquina continua con una regularidad casi absoluta, de la cual depende la uniformidad del espesor de la hoja de papel resultante; por esto los reguladores o alimentadores de pasta deben estar contruidos con gran esmero. Si se vierte sobre un tamiz finísimo esta pasta homogénea, y se separa el agua, queda una capa delgada de fibras entrelazadas y adherentes, que se pueden separar en forma de hoja húmeda. La preparación de las hojas en las máquinas continuas se verifica

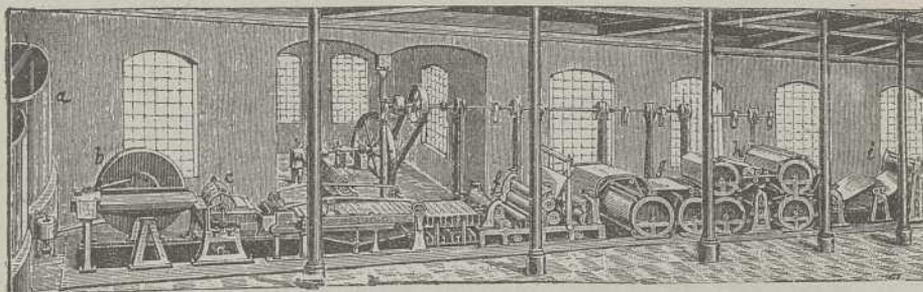


Fig. 208

de una manera análoga: la pasta se distribuye homogéneamente, con la anchura prefijada, sobre una finísima tela sin fin de cobre, que corriendo sobre rodillos la va transportando continuamente a un paño sin fin, después de haber perdido gran parte del agua por escurrimiento y aspiración; luego el paño cede la hoja así formada, pero todavía húmeda, a dos cilindros exprimidores que le dan mayor consistencia, y después pasa alrededor de dos cilindros calentados a  $130^{\circ}$ , para ser desecada; otros cilindros la comprimen y le dan un poco de brillo. Al dejar al paño continuo, el papel es bastante consistente para pasar a las calandrias de varios cilindros de presión para ser satinado (fig. 207). Otras máquinas producen el enrollamiento en bobinas, el recorte, el rayado, etc. Una máquina continua moderna, para una gran producción, costaba, antes de 1914, más de cien mil pesetas. La figura 208 representa el conjunto de una máquina continua; en *a* se hallan las dos tinajas de lechada homogénea de pasta, *b* es el alimentador de rueda de canchilones, *c* el depurador cilíndrico de donde pasa la pasta a la tela metálica *d*, en la cual se forma la hoja que es recogida por el paño en *f*, mientras aquella tela vuelve por los rodillos inferiores *e* para tomar nueva pasta; en *g* están los cilindros desecadores,

en *h* el paño retrocede y la hoja continua de papel es tomada por los cilindros *i* y pasa a los carretes en que se envuelve.

No podemos ocuparnos aquí en los diferentes tipos de papel que se fabrican ni en las máquinas especiales que se han ideado en estos últimos

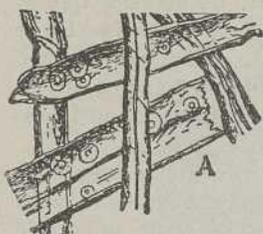


Fig. 209

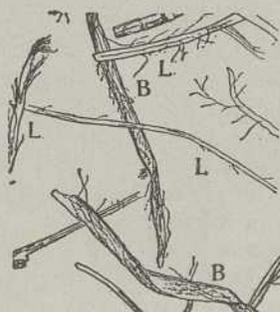


Fig. 210



Fig. 211



Fig. 212

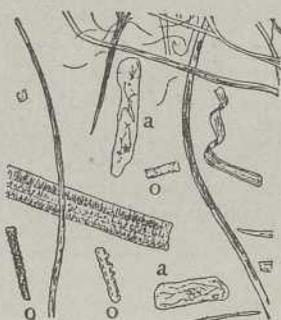


Fig. 213

tiempos para satisfacer todas las exigencias del comercio; pero sí debemos decir algo respecto a los ensayos a que se ha de someter el papel (1), cuyas

(1) **Ensayos del papel.** Para conocer la *carga mineral* del papel se determinan las cenizas en crisol de platino, sobre 1-2 g de papel recortado y previamente desecado a 100-105° (los papeles no cargados contienen de 0,4 a 2,5 % de cenizas).—Para determinar si un papel contiene pasta mecánica de madera, se baña en una solución acuosa de sulfato de anilina, con lo cual las fibras de madera bruta se tiñen en amarillo dorado; o bien se baña en una solución acuosa débilmente clorhídrica de floroglucina, que tiñe de rojo las fibras de madera bruta (pasta mecánica).—La *impermeabilidad* o *solidez del encolado* se determina por el método de *Leonhardt*: sobre la hoja del papel en examen, mantenida tensa e inclinada a 60°, se deja caer en la parte más alta, gota a gota y en diversos puntos, una solución de cloruro férrico al 1 %, con 1 % de goma arábiga y 0,2 % de fenol; las estrías húmedas señaladas por las gotas se dejan secar, se da vuelta al papel y se dejan caer gotas de solución de tanino al 1 % con 0,2 % de fenol, de modo que formen estrías en direcciones perpendiculares a las primeras de cloruro férrico; si en los puntos de cruce se forman manchas negras de tanato de hierro,

pastas se reconocen en parte también al microscopio por el tamaño y por la forma de las fibras (figs. 209 y siguientes), las cuales, empero, comparadas con las fibras no atacadas, que hallamos representadas en el capítulo de fibras textiles, se presentan corroidas y algo deformadas y solamente en algunos puntos recuerdan a las fibras originarias. La figura 209 representa

el papel estará mal encolado; si no se forman manchas el encolado es perfecto, y si se forman manchas más o menos oscuras demostrarán un encolado más o menos imperfecto.

Para reconocer la *cola de resina* se vierten sobre el papel algunas gotas de éter: si cuando se han evaporado dejan aureolas transparentes, será probable la existencia de resina. O bien se hierven algunos gramos de papel con alcohol absoluto y unas gotas de ácido acético puro; terminada la ebullición se vierte la solución en agua destilada y si se produce un enturbiamiento quedará demostrada la presencia de resina.

Para investigar la presencia de *cola animal* se hace hervir algunos gramos de papel con un poco de agua destilada, se filtra, se concentra mucho el líquido filtrado y se trata con una solución de tanino; si existe cola se forman copos gris-blanquecinos que al microscopio en presencia de una solución diluida de yodo en yoduro potásico se tiñen en pardo, mientras que si existiera también fécula se teñirían de azul; el mismo ensayo de la fécula puede realizarse directamente sobre el papel.

La presencia de *ácidos minerales libres* se reconoce haciendo hervir el papel en un poco de agua destilada y observando después si el papel de rojo congo se azulea o ennegrece.

Para practicar el *ensayo microscópico* (figs. 209-213) se separan las fibras de la manera siguiente: 3 a 5 cm<sup>3</sup> de papel se hacen hervir por dos minutos con sosa cáustica al 3.4 % agitando fuertemente, se vierte la pasta así formada sobre un tamiz metálico finísimo y se lava bien con agua tibia. El examen microquímico de estas fibras se hace con una solución de yodo en yoduro potásico (6 partes de yodo + 10 de KI + 10 de glicerina + 90 de agua) y con una solución de cloruro de zinc yodurado (100 partes de ZnCl<sub>2</sub> + 10,5 KI + 0,5 I + 25 agua; una vez depositado el precipitado se decanta la parte límpida); el lino, el cáñamo y el algodón, con la solución de yodo, se tiñen desde pardo claro a pardo oscuro y las escamas delgadísimas quedan casi incoloras; con la solución de cloruro de zinc yodurado se forma una coloración rojo vinosa más o menos intensa.

La solución alcohólico-clorhídrica de floroglucina (3 g de floroglucina en 20 cm<sup>3</sup> de alcohol y 1 g de HCl) no tiñe a la celulosa pura y en cambio tiñe en rojo a la impura, y así es posible reconocer la pasta de madera (celulosa impura) en el papel. También el sulfato de anilina y el clorhidrato de naitilamina tiñen de amarillo a la celulosa impura y no alteran a la pura.

El *ensayo de la resistencia* del papel a la rotura da el *grado de resistencia* que se llama también *grado de elasticidad* y se determina en el sentido de la longitud y de la anchura con aparatos dinamométricos especiales, expresando el alargamiento antes de la rotura en % de la longitud (para los distintos papeles, varía de 1,5 a 4 %). La *longitud de rotura* es la que debería tener una cinta regular de papel para que se rompiera por su propio peso, manteniéndola suspendida por un extremo; si una cinta de 10 mm de anchura y de la cual 1 m<sup>2</sup> pesa 70 g se rompe por el peso de 3500 g, la longitud de rotura será:

$\frac{3500}{70 \times 10} \times 1000 = 5000$ . En general, si la anchura de la cinta ensayada es de

$a$  metros y su carga de rotura de  $P$  Kg, siendo de  $d$  gramos por m<sup>2</sup> el peso del papel, la longitud  $L$  de rotura será  $L = \frac{P}{a \times d}$ .

La *resistencia al arrugamiento o a la ajadura* se determina de una manera tosca formando una bola irregular con un pedazo de papel y comprimiéndolo y restregándolo entre las manos; se confronta luego con tipos de papel conocidos y se considera mejor el que resulta con menor número de arrugas.

en *A* las fibras de abeto blanco y en *B* una sección transversal de las mismas: tienen color pardo y son característicos los poros con circulitos concéntricos. La figura 210 muestra en *B* las fibras alteradas del algodón y en *L* las de lino; la figura 211 da una idea de cómo se presenta en el microscopio la pasta mecánica de madera de las coníferas (abeto, pino, etc.) con radios medulares, y la figura 212 representa la celulosa o pasta química, de las coníferas; los poros de círculos concéntricos están menos marcados y las fibras se presentan más homogéneas. En la figura 213 se observa la celulosa de paja con las células parenquimáticas *a* muy delgadas y redondeadas en el extremo y las células superficiales dentadas de la epidermis (*o*) entremezcladas en la masa de las fibras ordinarias, alargadas y estriadas. Las fibras de *esparto* son semejantes a las de paja, pero en ellas faltan las células delgadas y terminales y el dentellado es distinto y se encuentra en algunas células más pequeñas que las de la paja; el esparto tiene ciertas fibras aisladas en forma de diente o de pera alargada. *España* exportó en 1872 más de 90000 t de esparto, en 1900 unas 46000 y en 1910 unas 40000; *Argelia* exporta actualmente 80000 t; *Túnez* 30000; *Tripolitania* 75000 y *Marruecos* 4000. En *Argelia* se cultiva el esparto (*alfa*) en 5 millones de hectáreas. En *España* los espartizales se encuentran especialmente en las regiones de Valencia, Murcia y Granada. *Inglaterra* importa anualmente unas 200000 t de esparto.

**Estadística.** La producción mundial de papel y cartones estaba evaluada para 1906, según los datos más fidedignos, en unos 8 millones de toneladas, pero en libros y revistas aparecen a menudo estadísticas contradictorias y fantásticas. En 1916 el consumo mundial del papel estaba evaluado en 1600000 toneladas. La producción mundial de *celulosa* en 1908 se calculaba en 1600000 t, por valor entonces de 400 millones de pesetas, y en 1913 llegó a 3 millones de toneladas.—En 1913 la industria mundial del papel consumía 38 millones de m<sup>3</sup> de madera, por valor de unos 800 millones de pesetas; el consumo aumentaba en 5 % por año; en algunas naciones  $\frac{2}{3}$  de la madera se transforman en celulosa, y esta por 90 % se obtiene por el método al bisulfito (*Mitscherlich* o *Ritter-Kellner*).

La producción de los *Estados Unidos de América* en 1904 fué de 2 millones de toneladas de pasta mecánica y se fabricaron 4 millones de toneladas de papel y cartones por 800 millones de pesetas; (en 1860 la producción era de 200000 t por valor de 130 millones de pesetas); en 1908 la madera convertida en pasta mecánica (en 250 fábricas) representaba un valor de 140 millones de pesetas, y en 1909 más de 170 millones; la exportación en 1904 fué de 37 millones de pesetas, pero luego ascendió rápidamente a unos 100 millones; en 1904 existían 1200 fábricas de papel y pasta mecánica con un capital total invertido de unos 1000 millones, la mitad de ellos en máquinas. En 1911 los *Estados Unidos de América* importaron también 263000 t de pasta mecánica por 5500000 ptas., 213000 t de celulosa no blanqueada por 42 millones de pesetas y 860000 t de celulosa blanqueada por 24000000 ptas.

*Alemania* en 1899 contaba con 900 fábricas de papel y cartones, 72 fábricas de celulosa de madera, 30 de celulosa de paja, 600 de pasta mecánica de madera, empleando conjuntamente 125000 caballos de fuerza hidráulica.

lica, 75000 caballos de vapor y 65000 operarios, y produciendo 270 000 t de celulosa (en 1909, 550000), 300000 t de pasta mecánica y 800000 t de papel y cartones; (en 1884 la producción de papel y cartones era de 200000 t) y en 1904 excedía ya de 1200000 t por valor de más de 315 millones de pesetas. La importación en 1904 fué de 24000 t de papel y cartones, otra tanta pasta mecánica y unas 47000 de celulosa (en 1909, 32553); la exportación fué de 64000 t de celulosa en 1904 (147088 t en 1909, y 180000 en 1913), 6000 t de pasta mecánica y 250000 t de papel y cartón. En 1908 Alemania importó 833481 t de madera para papel y en 1909 unas 1653000 y exportó aproximadamente 40000 t.

El precio en Alemania de la celulosa de madera era de 53 ptas. el quintal en 1852 y se redujo en 1913 a 20 ptas. Durante la guerra europea se elevó a 250-300 ptas.

En *Noruega* la primera fábrica de pasta mecánica se estableció en 1870 y la primera de celulosa en 1880; en 1905 la industria del papel daba ocupación a 8000 operarios con una producción de 100000 t de papel; en estos últimos años se verificó todavía un notable progreso; actualmente, en 27 fábricas existen 60 máquinas continuas; la producción de papel en 1910 fué de 150000 t (por valor de 38 millones de pesetas) de las cuales los  $\frac{9}{10}$  se destinaron a la exportación.

*Suecia* en 1891 poseía ya 40 fábricas de papel con 3000 operarios y producía 36000 t de papel por valor de 12 millones de pesetas. En 1913 existían 63 fábricas que ocupaban a 8600 obreros y producían 278000 t de papel y 38550 t de cartones. La producción de celulosa en 1913 fué de 850000 t, de ellas 653541 t exportadas (calculadas secas); en 1915 la producción fué de 758000 t, exportándose 646000 t. La pasta mecánica de madera producida en 1907 alcanzó un valor de 94 millones de pesetas.

*Francia* en 1860 producía unas 75000 t de papel y en 1901 en esta industria hallaban ocupación 60000 obreros y en 1904 la producción fué de casi 450000 t.

En *Rusia* el consumo de papel va en continuo aumento, pero la producción se mantiene estacionaria: en 1897 era de 163800 t, en 1900 de 177000, y en 1906 de unas 205000, por valor de 190 millones de pesetas. Rusia importa por lo tanto mucho papel, hasta del Japón y de China, pero más especialmente de Finlandia, la cual en los últimos años ha sextuplicado el papel enviado a Rusia.

*Finlandia* exportó en 1906 casi 43000 t de pasta mecánica y unas 13000 t de celulosa, en gran parte, como hemos dicho, a Rusia. En 1911 exportó 7527 t de pasta de madera húmeda, 39655 t de pasta de madera seca y 67000 t de celulosa seca.

El *Japón* en 1912 importó 50000 t de pasta de madera para papel.

La *Argentina* en 1909 importó por 2700000 ptas. de celulosa de Rusia, Suecia y Alemania. En el país existen 12 fábricas de papel (protegidas por fuertes derechos de aduanas) con un capital, en 1914, de 12 millones de ptas.

El *Brasil* en 1909 importó por 700000 ptas. de celulosa.

*Austria* en 1904 produjo casi 350000 t.

La *India* en 1911 consumía 70000 t de papel, 26000 de ellas producidas en 9 fábricas, e importándose el resto. La India importó también 13000 t de

pasta de papel mecánica y química. El papel importado fué de 15000 t para imprenta y 25000 t de papel vario y de envolver.

*Inglaterra* en 1860 producía unas 100000 t de papel al año y actualmente produce algo menos que Alemania; en 1909 importó además de los trapos, 197501 t de esparto y materiales análogos por 18 millones de ptas. y 749740 t de pasta mecánica de madera y celulosa por 87 millones de pesetas. En 1911 importó por 4741229 libras esterlinas de celulosa y pasta mecánica y exportó por 820732 libras esterlinas; en 1912 importó 412000 t de celulosa (pasta química) y 509000 t de pasta mecánica. En 1911 importó además por 6574494 libras esterlinas de papel de diversas clases y exportó por 3311867 libras esterlinas.

*Suiza* en 1920 ocupaba unos 4000 obreros en las fábricas de papel.

*España* en 1906 produjo más de 35000 t de papel. La exportación de papeles y cartones fué de 6832 t en 1911, 7799 t en 1912 y 7910 t en 1913. La importación de papel y sus aplicaciones en 1913 fué de 4634 t. Los valores de esta importación en los últimos años fueron: 8607782 ptas. en 1918, 9216402 ptas. en 1919, 21 047 152 ptas. en 1920, 20581338 ptas. en 1921. Y los de la exportación de los mismos artículos (papel y sus aplicaciones) fueron 15205894 ptas. en 1918, 14581762 ptas. en 1919, 14313435 ptas. en 1920, 12237572 ptas. en 1921.

La industria del papel en *Italia* ha experimentado un grandísimo incremento en estos últimos años; mientras en 1876 produjo 60000 t y en 1887 casi 70000, continuó aumentando la importación de materias primas; la producción italiana de celulosa es muy pequeña (unas 8000 t en 1914 en 5 fábricas: en Romagnano Sesia, en Serra San Bruno, en Porto Mantovano, en Polonghero y en Codigero para celulosa de paja). En 1896, en 28 fábricas de *pasta mecánica*, con 65 desfibradores, se producían 10000 t de pasta mecánica, empleando 4740 caballos de fuerza: a pesar de esta producción, la importación corresponde a las siguientes cifras:

	1908	1910	1913	1914	1916	1919	1920
celulosa. . . . . t	54007	63093	86102	75091	59122	38384	60086
pasta mecánica . . . »	7589	8741	10000	12530	5965	1195	8422

En 1889 ya funcionaban en Italia 100 máquinas continuas y la producción de papel fué de 70000 t; en 1896, con 424 papeleras y fábricas de pasta y empleando 26000 caballos de fuerza, unos 20000 operarios, 169 máquinas continuas y 65 desfibradoras para pasta de madera, se produjeron unas 100000 toneladas. La producción total de papel y cartones en 1907 fué de unas 200000 t, de las cuales 30000 se destinaron a la publicación de periódicos, con un peso de 45 gr por m<sup>2</sup> (a 30-35 liras el quintal), procediendo una tercera parte de la papelera Pirola. Italia exportó en 1905 unas 13000 t de papel por valor de más de 6 millones de liras e importó 13000 t por valor de unos 4 millones de liras, comprendidas 8000 t de cartones. Desde 1908 se importaron y se exportaron las siguientes cantidades de papel:

		1908	1910	1913	1917	1919	1920
		t	t	t	t	t	t
Papel blanco o tejido en pasta rayado y no rayado. . . . .	{ import. 3200	3500	3600	1043	4337	9870	
	{ export. 6174	6890	7900	6200	3700	5100	
» colorado, dorado, pintado y blanqueado p. <sup>a</sup> litogr. y fotogr. . . . .	{ import. 512	468	560	241	202	468	
	{ export. 33	56	294	216	154	899	
» para decorar habitaciones . . . . .	{ import. 624	620	641	33	82	505	
	{ export. 147	12	15	32	23	44	
» preparado para fotografía . . . . .	{ import. 68	76	182	212	178	475	
	{ export. —	4	7,5	1,3	13	18	
» pergamino . . . . .	{ import. 35	30	50	06	22	83	
	{ export. —	0,4	7,6	451	14	162	
» de embalaje y varios . . . . .	{ import. 1650	1443	800	45	537	292	
	{ export. 5800	3850	4200	6600	6474	5200	
Cartones de diversas clases . . . . .	{ import. 10650	14152	16400	14000	7850	12700	
	{ export. 750	760	720	460	215	520	
Tarjetas postales ilustradas. . . . .	{ import. 109	150	225	59	55	166	
	{ export. 11,5	26,2	40	83	80	130	
Estampas varias, litografías y carteles . . . . .	{ import. 729	820	849	259	222	484	
	{ export. 779	764	901	265	216	384	

El precio del papel durante la guerra europea se elevó en Italia a altísimas cifras; baste recordar que el papel de periódicos antes de la guerra europea se vendía en Italia a 35 liras por 100 Kg, mientras que en 1917, con el freno de la tasa gubernativa, se vendía a 120 liras, en 1919 a 180 en 1920 a 300 y para el comercio libre el precio se elevó a 400 y hasta a 500 liras.

El consumo de papel en las distintas naciones se considera como índice de civilización, y refiriéndonos al consumo medio anual por habitante se obtiene aproximadamente la siguiente escala: Estados Unidos de América 19,3 Kg por habitante; Inglaterra 17,2; Alemania 14; Francia 11,5; Austria 9,5; Italia 7,5; España 2,5; Rusia 2,3; Serbia 0,6; China 0,6; India 0,13 (1).

(1) Publícanse anualmente en el mundo unos 75000 libros nuevos que requieren 25000 t de pasta mecánica; publícanse además unos 30000 periódicos que tiran conjuntamente casi 11000 millones de ejemplares y consumen 1000 t de pasta mecánica diarias.

De la producción total de papel, 32 % va destinado a la imprenta; 10 % es de papel fino o de escribir; 10 % de papel obscuro de madera y cartones; 6,3 % de papel fino de celulosa y trapos para trabajos finos de imprenta; 5 % de cartones y papel de paja; 3 % de papel para anuncios y prospectos; 3 % de papeles pintados; 0,6 % de papel de dibujo; 0,5 % de papel de seda, papel de fumar y papel para flores; 0,4 % de papel secante y de filtro, etc.

Aun cuando el consumo de papel alcance valores que algunos años atrás se hubieran considerado fabulosos, está lejano todavía el día en que faltará la materia prima. El Canadá por sí solo, con sus 322 millones de hectáreas de bosques, puede dar durante muchos siglos materia prima a todo el mundo; y no faltan otras reservas, como los 200 millones de hectáreas forestales de los Estados Unidos de América; los 184 millones de hectáreas de Rusia; los 86 millones del Queensland; los 38 millones de Siberia; los 26 millones de la India británica y Birmania; los 20 millones de Finlandia; 20 de Suecia; 20 del Japón (sin contar Formosa y Hokkaido); 17 de Alemania; 10 de Austria; 10 de Francia; 2 de Hungría, Croacia y Eslovenia; 8 de Nueva Zelanda; 7 de Turquía asiática; 6 de Noruega; 6 de Hokkaido (Japón); 4 1/2 de Italia, etc. En Birmania y en la India hay extensiones inmensas en que se cultiva el bambú, y también vendrá día en que éste será utilizado para hacer papel.

No debe olvidarse que una grandísima cantidad de madera se emplea para las construcciones, e Italia, p. ej., después de haber talado muchos de sus bosques, se ha visto obligada a importar cantidades siempre crecientes de madera de obra;



en potasa alcohólica) y por otras substancias que por saponificación con potasa alcohólica dan ácido *felónico* y otros ácidos. La composición media del corcho secado al aire es de 8 % de agua, 22-23 % de celulosa bruta, 4,6 % de grasas y resinas, 58 % de substancias varias no nitrogenadas, 6 % de substancias nitrogenadas y 1,3 % de cenizas.

En la fabricación de *taponés* (1) se producen muchos desperdicios (por 1 Kg de taponés se necesitan 8 a 12 Kg de corcho) que actualmente son casi del todo utilizados para fabricar conglomerados con pez o cal en forma conveniente para usarlos como calorífugos, especialmente en la industria frigorífica, o bien para preparar el *linoleum* (tomo I, pág. 640) y también para embalaje de fruta, etc. etc.

La superficie de los alcornoques en las diversas naciones en 1910 era: 460000 Ha en Argelia (producción 350000 quintales de corcho); Portugal 300000 Ha (450000 quintales); España 255000 Ha (300000 quintales); Francia 150000 Ha (120000 quintales); Italia 100000 Ha (50000 quintales); Túnez 82000 Ha (40000 quintales).

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron por 3820000 dólares de corcho bruto.

España en 1912 exportó 78000 quintales y en el país trabajaron 40000 obreros en 872 fábricas de taponés.

Italia tuvo el siguiente movimiento comercial:

		1910	1913	1917	1919	1920
corcho bruto . . . . .	import. Q.	14600	6324	6845	13305	36093
	export. »	25141	40417	6406	7195	28761
» cortado en cubos para taponés . . . . .	import. »	2000	2541	1042	2990	4197
	export. »	58	419	720	400	1625
» taponés . . . . .	import. »	3840	3155	820	770	557
	export. »	868	907	617	416	858
» en aglomerados de residuos . . . . .	import. »	3653	3739	316	513	63
	export. »	13	318	—	150	8390

La importación española de corcho en tablas, planchas y aserrín fué de 5039542 Kg en 1916, 2038924 Kg en 1918, 5451625 Kg en 1920, 3591946 Kg en 1921 por 915825 ptas., proveniente en preponderancia de Portugal y Argelia. La importación de corcho manufacturado fué de

(1) Especialmente los alcornoques españoles de la vertiente mediterránea producen corcho grueso y bueno para ser empleado en la fabricación de excelentes taponés para botellas de vinos espumosos. Los alcornoques de Cerdeña pueden dar en cambio corcho mercantil, de espesor suficiente para cortar taponés de vino tinto y blanco fino, corcho que a veces nada deja que desear, pero que no conviene para el vino espumoso. Pero algunos alcornoques de Sicilia dan corcho para espumosos.

La condición principal para un buen *tapón de espumoso* consiste en la proporción de cera y de resina que el corcho contiene; los corchos más resinosos y más ricos en cerina resisten mejor y durante más tiempo a la acción disolvente del vino, mientras que los poco provistos de estas dos substancias pronto son corroídos por el vino. Pero la abundancia de los dos principios señalados está en relación directa con el clima de las regiones y la naturaleza de los suelos; como de estas relaciones dependen las demás propiedades físicas del buen tapón: elasticidad, morbidez, etc.

16479 Kg en 1916, 49125 Kg en 1918, 54635 Kg en 1920, 128171 Kg en 1921 por 278198 ptas., proveniente en preponderancia de Portugal. La exportación española fué: *corcho en panes o tablas*: 2667644 Kg en 1916, 1873506 Kg en 1918, 3645198 Kg en 1920, 4128561 Kg en 1921 por 1857852 ptas., dirigido especialmente a los Estados Unidos; *corcho en cuadradillos*: 627671 Kg en 1916, 461357 Kg en 1918, 1230089 Kg en 1920, 495838 Kg en 1921 por 1363554 ptas., dirigido especialmente a Argentina, Italia y Francia; *corcho en tapones*: 4747439 Kg en 1916, 3982846 Kg en 1918, 7160422 Kg en 1920, 4292096 Kg en 1921 por 21460480 ptas., preponderantemente a Francia e Inglaterra; *corcho en aserrín y virutas*: 42318849 Kg en 1916, 28622429 Kg en 1918, 49457785 Kg en 1920, 25667692 Kg en 1921 por 2566769 ptas., dirigida especialmente a los Estados Unidos e Inglaterra; *corcho obrado en otras formas*: 584784 Kg en 1916, 2012772 Kg en 1918, 4779506 Kg en 1920, 5936507 Kg en 1921 por 3561904 ptas., dirigido especialmente a Estados Unidos e Inglaterra.

---

## SUBSTANCIAS PROTEICAS

### (Proteínas o albuminoides)

Entran como productos fundamentales en la formación y constitución de los organismos animales y vegetales; el protoplasma mismo de las células vegetales y animales, de las cuales toma origen el metabolismo de materiales y por lo tanto la vida de los organismos, está formado por substancias proteicas que se hallan como componentes indispensables de los alimentos.

Fisiológicamente tienen en todos los órdenes mucha importancia; pero su naturaleza química, bastante compleja, está aún poco dilucidada, aun cuando los estudios iniciados en el último decenio por *Emilio Fischer* junto con una sección de esforzados colaboradores, haya rasgado un poco el tupido velo que envuelve en el más profundo misterio este importantísimo grupo de substancias orgánicas, solamente estudiado, antes de ahora, en alguno de sus caracteres más aparentes, por *Ritthausen*, *Hoppe-Seyler*, *Hammarsten*, *Neumeister*, *Pflüger*, *Hedin*, *Küster*, *Nencki* y *Sieber*, etc.

Las numerosas substancias que forman parte del grupo de las proteínas están todas constituidas por C, H, O, N y S, y algunas contienen fósforo; la composición centesimal oscila entre los siguientes límites: C = 50-55 %, H = 6,9-7,3 %, O = 19-24 %, N = 15-19 %, S = 0,3-2,4 %.

El calor de combustión de 1 g de substancia proteica oscila entre 5000 y 6000 calorías.

Las proteínas tienen un índice de refracción elevado; las soluciones desvían el plano de polarización de la luz polarizada hacia la izquierda y la rotación específica varía con la concentración y con el contenido en sales; los iones proteicos desvían más que las proteínas neutras.

No es posible establecer con seguridad la magnitud molecular de estas substancias, porque no es fácil aislar las distintas especies; pocas de ellas cristalizan, ninguna se puede transformar en vapor y en ningún caso se obtienen verdaderas soluciones que permitan determinaciones crioscópicas o ebulloscópicas: sus soluciones son coloidales. Tentativas directas e indirectas para establecer el peso molecular han conducido a valores que oscilan entre 10000 y 30000.

Así el azufre como el nitrógeno se hallan en dos formas de agrupación: en parte eliminables con potasa caliente, y en parte más solidariamente unidos.

El alcohol absoluto coagula las proteínas, y de las soluciones acuosas las precipita sin alterarlas, y también precipitan inalteradas con soluciones de cloruro de sodio, de sulfato de magnesio o de sulfato amónico de concentración diversa y característica para las distintas proteínas.

Las proteínas son coaguladas y precipitadas de sus soluciones acuosas también por pequeñas cantidades de ácidos minerales (el ácido nítrico puede estar en exceso). Tienen naturaleza débilmente ácida y se salifi-

can para dar precipitados insolubles con sales metálicas, p. ej. cloruro férrico, sublimado corrosivo acidulado, sulfato de cobre, etc., o bien disuelven pequeñas cantidades de hidrato férrico recién precipitado. Las proteínas separadas de estos precipitados metálicos están alteradas.

Menos marcada es la naturaleza básica (tienen remotamente el comportamiento ácido y básico simultáneo, como los aminoácidos), pero la albúmina del huevo es precipitada completamente por ácidos débiles, como el ácido tánico, el ácido fosfotúngstico y el ácido pícrico.

Las soluciones acuosas de las proteínas se coagulan por el calor a temperaturas diversas, también características, y las proteínas coaguladas se redisuelven sólo en un exceso de ácidos o de álcalis en caliente, aunque modificando su constitución y desprendiendo a veces  $H_2S$  y  $NH_3$ , es decir, se forman albuminatos (*alcalialbúminas*) con los álcalis y *acidialbúminas* o *acidialbúminas* (*sintoninas*) (pág. 633) con los ácidos, unas y otros reprecipitables por neutralización e insolubles en agua. Por acción prolongada en caliente de aquellos dos reactivos (*hidrólisis*) o por acción del jugo pancreático, que contiene el fermento *triptasa* se forman diversos aminoácidos y diaminoácidos: glicocola, alanina, fenilalanina, ácido aspártico y glutamínico, abundante *leucina*, ácidos pirrolidincarbónicos, tirosina, serina, ácido triaminotrioxidodecanoico, ácido  $\beta$ -indolacético, arginina, lisina, ornitina, triptofano y ácido pirrolidincarbónico, cistina (sulfurada), etc.; todos, menos la glicocola, ópticamente activos. Calentando a  $37^\circ$  con jugo gástrico un trozo de albúmina de huevo cocido, pronto se disuelve formando *peptonas* o *albuminosas*. Las peptonas, pasando a los intestinos, sufren una ulterior hidrólisis, y como productos finales dan aminoácidos. La hidrólisis completa de la albúmina puede obtenerse más rápidamente con ácidos concentrados (p. ej.,  $HCl$ ) que dan aminoácidos y también  $NH_3$ . Por la putrefacción forman otras diversas sustancias: *ptomainas*, cadaverina, putrescina o tetrametilendiamina, etc., glucosamina, metilamina, amoníaco, ácidos  $\beta$ -indolacético, fenilacético, carbónico, sulfhídrico, fórmico, hasta el ácido caprónico, en parte de constitución normal y en parte ópticamente activos (ácidos valerianico y caprónico), etc., indol, escatol, fenol, cresol, mercaptán, metano, etc., todos ellos productos de oxidación o de reducción de los compuestos de desdoblamiento primario. Por acción de bacterias patógenas (carbunco, difteria, etc.), se forman sustancias venenosas, las *toxialbúminas*, de composición semejante a los albuminoides, que pierden la toxicidad por simple calefacción de sus soluciones acuosas.

También las siguientes *reacciones* son características de las proteínas:

Las soluciones de proteína dan una coloración violeta (como el biuret) alcalinizándolas y tratándolas con algunas gotas de una solución al 2% de sulfato de cobre (*reacción del biuret*).

Con ácido nítrico, aun en exceso, en caliente, se forma un coágulo amarillo (*reacción xantoproteica*).

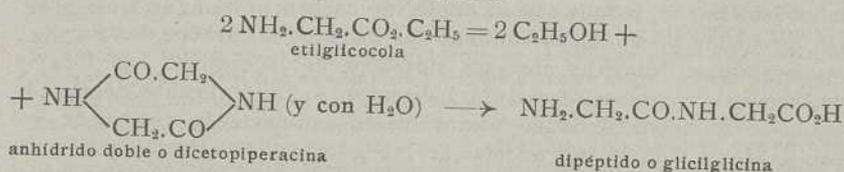
Con el reactivo de Millon (pág. 559) a la ebullición, se forma un coágulo rojo.

El desdoble o *hidrólisis* de las proteínas, cuando sea completo y se verifique por pasos graduales que permitan respetar todos los grupos más o menos complejos que entran en la gran molécula proteica, permitirá a

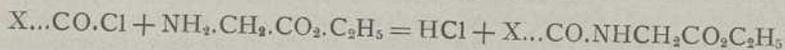
los químicos intentar con probabilidades de éxito la síntesis completa de estas substancias. Tales desdoblamientos, más o menos graduales, se han obtenido calentando largo tiempo en autoclaves las proteínas (por tiempos diversos para las distintas proteínas, y para algunas hasta 200 horas) con soluciones de sosa o de barita (*Schützenberger*) y mejor con soluciones de ácido clorhídrico o sulfúrico al 25 %. Pero también con estos tratamientos diversos productos intermedios no han podido ser sorprendidos, y la hidrólisis en muchos casos avanzaba demasiado. Recientemente *Hugouneng* y *Morel* (Congreso de Química de Londres 1909) obtuvieron una hidrólisis algo más gradual, empleando soluciones de ácido fluorhídrico del 15 al 25 % (calentando de 100 a 150 horas). *N. Zelinsky* (1912) obtuvo interesantes hidrólisis con ácido fórmico, en disolución (1-30 %) y mejor a temperatura elevada en autoclaves.

La separación de los numerosos aminoácidos que resultan de la hidrólisis de las proteínas constituía un problema difícil que fué recientemente resuelto por *E. Fischer* para los aminoácidos y por *Rosset* para los diaminoácidos. *Fischer* sometió a destilación fraccionada en el vacío los éteres de los diversos aminoácidos, y así logró determinar el rendimiento para cada uno.

Créese que los aminoácidos se hallan en las proteínas condensados por enlaces amínicos semejantes a los de la  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$  *glicilglicina*; y en efecto, *E. Fischer* sintetizó los llamados *polipéptidos* que contienen aquellos grupos y en muchas reacciones se asemejan a las peptonas naturales procedentes de las proteínas; así los éteres amínicos dan fácilmente una separación de alcohol y una condensación cetónica (polianhídridos), de la cual, por recuperación de una molécula de agua, bajo la acción de los álcalis, se llega a los péptidos:



Clorurando el carboxilo del dipéptido con  $\text{PCl}_5$  en solución de cloruro de acetilo, se puede hacer luego reaccionar una segunda molécula de etilglicocola con formación de un tripéptido, y así, de grado en grado, se llega a los polipéptidos superiores, semejantes a los naturales:



polipéptidos que son completamente hidrolizables con  $\text{HCl}$  concentrado caliente, son digeridos por la triptasa, resisten a los álcalis fríos, son solubles en agua, insolubles en alcohol y dan las reacciones de las proteínas. Por esta síntesis, que representa un primer cortísimo paso hacia la síntesis de las proteínas, podemos formarnos idea de las enormes dificultades que se deberán vencer antes de llegar a la reconstrucción de las proteínas naturales; pues si se atiende a que los dipéptidos tienen un peso molecular que oscila alrededor de 100, mientras el de las proteínas es del orden de 10000, éstas deberán contener al menos 100 de aquellos grupos, y como

diversos aminoácidos contienen uno o más átomos de carbono asimétrico, tendremos también diversos casos de estereoisomería; a éstos deben agregarse los de tautomería, p. ej. del agrupamiento



Después de los estudios y tentativas de Fischer, se ha llegado por vía sintética a preparar más de 100 polipéptidos de los más sencillos, hasta el *tetradecapéptido*; pero a medida que se asciende en la serie, las complicaciones y las dificultades aumentan en demasía. Por sí solo, este capítulo de la Química puede dar trabajo a una generación de investigadores, y si se llega a la meta, el siglo XX contará una gloriosa conquista más, porque habrá alejado para siempre la terrible amenaza maltusiana de que un día la humanidad deberá encontrarse hambrienta, por la desproporción entre el número de habitantes y la potencialidad productiva de la tierra. Mientras no es posible reemplazar las proteínas en la alimentación humana por las grasas y los hidratos de carbono, porque éstos solos conducirían al rápido agotamiento del organismo y a la muerte, en cambio las proteínas pueden por sí solas nutrir y cubrir todas las necesidades del organismo, de suerte que si mañana son aquéllas escasamente suministradas por la Naturaleza, el hombre tendría a su disposición este gran recurso para burlar la carestía, es decir, el recurso proporcionado por la Ciencia, que habría sabido conducirlo a la síntesis química de las proteínas, o sea a su creación. Berthelot pensaba que un día el aire daría el oxígeno y el nitrógeno, y el agua el hidrógeno para esta importante síntesis, y no nos repugna creer que el sueño de ayer pueda ser la realidad de mañana, si la Química llega a saber copiar de la Naturaleza la sencillez y economía de sus numerosos procesos sintéticos que en los vegetales hallan la más hermosa realización, porque con el anhídrido carbónico, el agua y los nitratos, producen de un modo continuo los hidratos de carbono, las grasas y las proteínas. Nuestros procesos sintéticos de laboratorio son todavía demasiado complejos, demasiado indirectos, y generalmente demasiado costosos. Solamente cuando estará mejor estudiada la acción de los catalizadores y de la luz, además de las leyes de los coloides, podremos esperar un más rápido progreso en la síntesis orgánica de sustancias tan complicadas.

Las variadas y numerosas proteínas se dividen, generalmente, en los siguientes grupos y subgrupos:

## I. Proteínas nativas

1.º **Albúminas** (del huevo u *ovoalbúmina*, del suero de la sangre o *seroalbúmina*, de la leche o *lactoalbúmina*, de los músculos, de los vegetales, etc.).

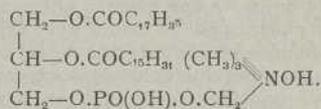
Estas son las proteínas más conocidas y más estudiadas, porque se pudieron aislar como especies químicas cristalizadas: son solubles en agua, en ácidos y álcalis diluidos, y también en soluciones neutras de

NaCl o MgSO<sub>4</sub> o SO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (mientras las globulinas son insolubles), pero si la solución es ácida, aquellas sales precipitan las albúminas. En caliente son coaguladas.

En los productos de putrefacción de la albúmina se ha encontrado también un ácido *p*-oxifenilacético C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H que está contenido también en la orina (cristaliza en agujas y se colora en verdusco con el cloruro férrico).

Hoy día se hace gran comercio de albúmina seca obtenida del huevo o de la sangre. En varias naciones se emplean los huevos conservando con sal la yema, destinada a diversas industrias (curtido de pieles, fábricas de lecitina (1) usos culinarios, etc.), y la albúmina fres-

(1) La *lecitina* C<sub>40</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub>NP (véase tomo I) es un éter de la colina (tomo I), y del ácido glicerofosfórico combinado en forma de glicérido con los ácidos palmítico y esteárico. Haciéndola hervir con agua o con hidrato de bario se descompone en colina, ácido glicerofosfórico, ácido palmítico y ácido esteárico; por esto la constitución, estudiada primero por *Strecker* (1868), debe de ser la siguiente:



Es ópticamente activa, dextrógira, pero calentada con alcohol a 95° se racemiza en la forma inactiva *i*-lecitina, la cual por acción de la lipasa se transforma en *l*-lecitina. Conócense también lecitinas diesteáricas y dioleicas.

La lecitina hállase bastante esparcida en el reino animal: nervios, masa encefálica, glóbulos de la sangre, yema del huevo (9,4%), y en los aceites y semillas (0,5-2%) de cereales y leguminosas. Forma una masa cristalina muy semejante a cera, de color amarillo naranja, soluble en alcohol, en éter, en cloroformo y en glicerina; es poco soluble en acetona y en éter acético; es higroscópica y con agua se hincha y forma una solución opalescente de la cual se separa con diversas sales (incluso con PtCl<sub>4</sub>) y se combina así con los ácidos como con las bases para formar sales. La lecitina es descompuesta por el jugo pancreático y los productos de la descomposición son completamente reabsorbidos por el intestino.

La lecitina es ampliamente empleada en medicina, ora como tal, ora en forma de las más diversas sales, como tónico del organismo humano. Adminístrase en píldoras, chocolatinas, caramelos o en solución aceitosa para inyecciones subcutáneas (D. R. P. 155629, 156110, 223594, 288877, 237394, 256998, 279200, 282611, 287305, 294436). Usase para intensificar el recambio y para la asimilación de fósforo y nitrógeno necesario a la vitalidad de las células del organismo humano, dando más vigor a la sangre y determinando el aumento del peso del cuerpo.

Industrialmente se extrae la lecitina de la yema de huevo, en la cual se halla en parte combinada con la albúmina, como *lecitalbúmina*, que se puede aislar inalterada, y luego con alcohol en caliente se desdobra en los componentes. Para preparar la lecitina se agitan por 3 horas en frío 10 Kg de yemas de huevo con 10 Kg de alcohol metílico (que disuelve menos grasas que el alcohol etílico), se deja en reposo durante la noche y así se desdobra la lecitalbúmina; luego se filtra y se lava el residuo reiteradamente con 10 Kg en conjunto de alcohol metílico. De la solución alcohólica se separa la lecitina expulsando por destilación el alcohol en el vacío y se purifica disolviéndola en éter y reprecipitándola con acetona.

Según la pat. francesa 390683, tratando las yemas de huevo con éter acético se disuelve la grasa y la colesteroína y queda sin disolver la lecitalbúmina. Más compleja es la separación de la lecitina en forma de sal con cloruro de cadmio. Fueron patentados también otros diversos métodos, no siempre prácti-

ca (1) separada se diluye con un poco de agua, se bate hasta convertirla en espuma, y cuando ésta queda deshecha por el reposo, se filtra en sacos de

cos (pat. franc. 371391, 406634 y D. R. P. 179591, 200253, 210013, 231233, 236605, 241564, 260886, 261212, 268103, 280695, 291494, 304889).

Antes de la guerra de 1914-1918 la lecitina de huevo se vendía a 80-100 ptas, el Kg; durante la guerra en Italia llegó a venderse a 500-600 liras, y después de la guerra hasta a 1000 liras el Kg.

(1) Los huevos de las diversas razas de gallinas son de distintos tamaños y pesos (de 45 a 65 gramos; los huevos de pato, ganso y pava, pesan del doble al cuádruple) y están constituidos aproximadamente por 60 % de clara, 30 % de yema y 10 % de cáscara (formada en preponderancia por carbonato de calcio); la clara a su vez contiene 86 % de agua y 13 % de albúmina; la yema está formada aproximadamente por 51,5 % de agua, 28,5 % de grasas, 15,8 % de proteínas (especialmente vitelina), 2 % de sales, 0,45 % de colesteroína, 1,2 % de ácido fosfoglicérico y 0,4 % de substancias extractivas. Respecto al valor nutritivo, un huevo de 60 g equivale a 50 g de carne, y su valor térmico es de unas 80 calorías. A través de la cáscara se verifica una continua evaporación de agua y el volumen interno disminuye, dejando un espacio libre más o menos grande según sea más o menos fresco el huevo, lo cual se reconoce *mirando* el huevo por transparencia con la luz de una bujía, en una cámara oscura; los huevos frescos también se distinguen de los pasados por el menor peso específico de estos últimos; así los huevos frescos se hunden en una solución de sal de peso específico 1,078, los de 2-3 semanas se hunden en una solución de peso específico 1,060, los de 3 a 5 en una de 1,050 y los huevos podridos se hunden en una solución de peso específico 1,015. Algunos han observado que los huevos frescos pueden flotar horizontalmente sobre el líquido más denso, mientras que los de 4-6 días flotan inclinados según un ángulo de 20°, los de 8 ó 10 días con un ángulo de unos 45° y los de 15-20 días con un ángulo de 60°.

La conservación de los huevos tiene notable importancia comercial, porque en verano son abundantísimos y cuestan poco, y en invierno escasean y cuestan doble. En otros tiempos estaba muy difundida la conservación de los huevos inmergiéndolos en cubas llenas de agua saturada de cal (así se obstruían en parte los poros de la cáscara con carbonato de cal), pero adquirirían un sabor desagradable; algo mejor resultado se obtiene si al agua de cal se añade 5 % de cloruro de sodio; otros los conservan en sal molida o en sal y salvado, disponiéndolos con la punta hacia arriba; otros los embadurnan de cera o vaselina y aceite o sebo. Pero en general actualmente se conservan grandes cantidades de huevos por varios meses (de mayo a noviembre) disponiéndolos sobre emparrillados de madera en ligeras capas en las cámaras frigoríficas mantenidas a 1-2° de temperatura y a 70-80° de humedad y con fácil renovación del aire, preferentemente aplicando un ventilador que produce aire ozonizado. En algunos casos se obtuvieron buenos resultados conservando los huevos en soluciones al 10 % de silicato sódico, pero a menudo se rompen después los huevos durante la cocción; el simple embadurnado con silicato o aun con colodión es de escaso efecto. Para la expedición los huevos se estratifican con paja (de dos años) en cajas de madera.

En Italia antes de la guerra se producían de 5000 a 6000 millones de huevos (por unos 60 millones de gallinas), y la exportación, que alguna vez excedió de 320000 quintales por valor de unos 45 millones de liras (1905), descendió en 1907 a 228500 quintales, por haber perdido gran parte del mercado inglés (a donde Francia enviaba más de mil millones de huevos) y el mercado alemán, conquistado a su vez por Rusia, por Dinamarca y por Austria.

Italia tuvo el siguiente movimiento comercial de huevos: Importación: 33482 quintales en 1910; 21978 q en 1913 por 4065930 liras; 5180 q en 1916, 13 q en 1918 por 3900 liras; 210 q en 1919, 265 q en 1920 por 66250 liras. Exportación, 204711 q en 1910; 247761 q en 1913 por 48313395 liras; 29266 q en 1916, 20341 q en 1918; 10942 q en 1919; 2356 q en 1920 por 2002600 liras.

Los Estados Unidos de América produjeron en 1880 unos 450 millones de

lana y se evapora en corriente de aire caliente a 30-40° sobre cubetas anchas y poco profundas; al cabo de 40-60 horas queda una película seca, delgada, transparente, amarillenta, perfectamente soluble en agua y conservable sin que dé mal olor.

De la sangre fresca de las reses sacrificadas se separa la albúmina pura con mayor dificultad; primero, la sangre se deja coagular espontáneamente en cubas, y así los glóbulos sanguíneos y otras impurezas se unen en masa compacta, permitiendo decantar el suero líquido, poco colorado, que contiene la albúmina; o bien, después de la coagulación, se hace pasar en seguida a un separador centrífugo como el utilizado para descremar la leche (tomo I); el líquido centrifugado o decantado, sin diluir, se bate, se filtra, se decolora con carbón y se deseca como antes se ha dicho. En muchos casos la decoloración es bastante difícil y se debe precipitar la albúmina con adición de acetato de plomo; el precipitado, decantado y lavado, se suspende en agua, en la cual se hace burbujear CO<sub>2</sub> hasta saturación; déjase sedimentar el carbonato de plomo, se decanta el líquido límpido que tiene en disolución la albúmina, se trata con un poco de SH<sub>2</sub> para separar los vestigios de plomo que se mantienen disueltos, se filtra, y la solución pura se evapora como se ha dicho para la albúmina de huevo.

Según la D. R. P. 143042, se coagula la albúmina del suero mediante sal, se disuelve en amoníaco y se trata a la ebullición con agua oxigenada, separando así también el exceso de amoníaco. Según la patente inglesa 10227 de 1905, se trata primero el suero con hidrosulfito, luego con ácido acético, después con acetato sódico y finalmente se neutraliza con amoníaco y se evapora del modo ordinario.

La albúmina se usa prácticamente como materia adhesiva en diversas industrias: papeles fotográficos, estampado de tejidos, encuadernación de libros (para imprimir los títulos en oro), como clarificante en enología (tomo I), etc. La albúmina de huevo seca, según la pureza, costaba a 600 ó 700 ptas. el quintal. La albúmina de la sangre, negruzca, costaba

docenas de huevos; 1300 millones de docenas en 1900 y 2000 millones de docenas en 1910.

*Rusia* exportó en 1896 por 58 millones de ptas. de huevos y en 1910 por 175 millones (es decir, 3000 millones de huevos) y en 1914 todavía un 10% más.

*Alemania* en 1913 importó 167 000 t de huevos por 240 millones de pesetas (por mitad de Rusia y por mitad de Austria-Hungría) y exportó 485 t. Además importó 937 t de albúminas animales y vegetales por casi 4 millones de ptas. (exportó 526 t).

*Inglaterra* en 1864 importó por 2 millones de ptas. de huevos, en 1906 por 200 millones de ptas. y en 1910 por 170 millones, correspondiendo 83 millones a Rusia, 44 a Dinamarca, 14 a Austria Hungría, 10,5 a Francia, casi 9 a Italia, 5 a Alemania, sin contar los 95 millones de ptas. importados a Irlanda.

La *importación española* de huevos fué de 5078190 Kg en 1911, 4906344 Kg en 1912 y 5550486 Kg en 1913 por 9047292 ptas., y la *exportación* fué de 301250 Kg en 1911, 654908 Kg en 1912 y 593577 Kg en 1913 por 652935 ptas. Posteriormente la importación fué: 755751 Kg en 1916, 1409166 Kg en 1917, 635202 Kg en 1918, 1484173 Kg en 1919 (principalmente de China 788700 Kg y de la zona española de Marruecos 682573 Kg) y 646129 Kg por 1053190 ptas. en 1920 (principalmente de la zona española de Marruecos: 481747 Kg; nada de China). En los mismos años la exportación española fué: 11902 Kg en 1916, 12478 Kg en 1917, 40439 Kg en 1918, 46673 Kg en 1919, 227554 Kg en 1920, destinados a Argentina, Gran Bretaña y otros países. En 1921 se importaron 1813727 Kg (de China 250500 Kg) y se exportaron 85562 Kg.

60-75 ptas. el quintal; la obscura a 110 ptas.; la clara a 125-200 pesetas; y la clara en polvo a 160-260 ptas. el quintal.

2.º **Globulinas** (de los vegetales o *fitoglobulinas*, *seroglobulinas*, *lactoglobulinas*, etc.). Son insolubles en agua, solubles en álcalis y ácidos diluidos; son completamente precipitadas sin alteración a 30º por las soluciones de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  y  $\text{MgSO}_4$  y parcialmente por la de  $\text{NaCl}$ . El calor coagula su solución.

3.º **Nucleoalbúminas** (*yitelina*, *caseína*, etc.). Son ácidas, descomponen los carbonatos, son poco solubles en agua, y en cambio se disuelven salificándose en  $\text{NaOH}$  o amoníaco, y entonces no se coagulan ni por el calor ni con alcohol. Contienen fósforo (la caseína 0,85 %) pero se diferencian de los nucleoproteidos en que éstos dan bases xánticas entre los productos de descomposición. La *caseína* se halla en la leche (tomo I), se coagula por el cuajo, con ácidos diluidos a 50º; se disuelve también en bórax, en  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , y se vuelve insoluble con formaldehído; salificada de diversos modos, se usa como alimento concentrado y digerible (plasmón, nutrosa, tropón, etc.) o mezclada con colores minerales para preparar barnices; la hidrólisis de la caseína (*Skraup*) ha conducido a variados aminoácidos y a ácidos tribásicos complejos. Conócense también *caseínas vegetales*.

Para obtener caseína pura en el laboratorio se diluye la leche magra con agua, se agrega 0,5 % de ácido acético, se calienta a 55-60º, se recoge sobre tela la caseína precipitada, se lava bien con agua, se redisuelve en amoníaco muy diluido, se decanta o se filtra para separar la grasa y la nucleína no disueltas y después se reprecipita la caseína con ácido acético; como antes se ha dicho. Se recoge de nuevo sobre tela, se lava con alcohol, después con éter y por último se deseca en el vacío; así queda privada de grasa, deja menos de 0,5 % de cenizas y contiene 15,5-15,8 % de nitrógeno. De la caseína ordinaria parece que se puede separar una variedad, la *paracaseína*, que contiene 14,8-15 % de nitrógeno. La caseína industrial (tomo I) contiene menos de 3 % de cenizas y menos de 0,1 % de grasa y cuesta 80-100 ptas. el quintal. El Dr. *Riegel* la obtiene muy pura precipitándola de la leche con ácido etilsulfúrico (D. R. P. 117979 de 1900). Para reconocer la caseína en los aprestos o en el papel se ensaya la *reacción de Adamkiewicz*, dejando caer una gota de mezcla acetosulfúrica sobre la superficie que se estudia y calentando cautamente sobre una llama: si existe caseína, la gota del líquido se colora transitoriamente en rojo violáceo.

4.º **Proteínas que se coagulan** (*fibrinógeno*, *miosina*, etc.). Distínguense de las otras porque dan una primera coagulación bajo la acción de algunos fermentos, y una ulterior coagulación por la acción del calor y del alcohol absoluto.

5.º **Histonas** (*globina*, *nucleohistonas*, etc.). Contienen azufre y tienen carácter marcadamente básico; precipitan con los álcalis, y en solución ácida dan compuestos insolubles con las albúminas; las *nucleohistonas* se obtuvieron de los leucocitos, de la glándula timoidea, de los testículos de algunos peces; la parte proteica de la molécula de hemoglobina de los gló-

bulos rojos de la sangre está formada por una histona, la *globina*. Las histonas tienen algunas propiedades comunes con las peptonas y las albumosas.

6.º **Protaminas** *salmina*, *clupeína*, *esturina*, etc.). No contienen azufre, pero contienen hasta 25 % de nitrógeno y están formadas preponderantemente por diaminoácidos (arginina); se han obtenido de los espermatozoides de muchos peces (salmones, arenques, esturiones, etc.).

Estas y las histonas son las proteínas menos complejas. Tienen carácter aun más básico que las histonas y forman fácilmente cloroplatinatos, picratos y sulfatos, todos cristalizados. Con los álcalis diluidos son precipitadas.

## II. Proteínas modificadas

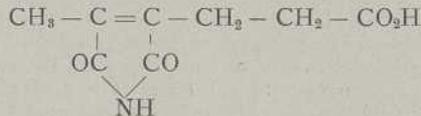
1.º **Albumosas y peptonas**. Derivan de varias transformaciones de las verdaderas proteínas: las albumosas son solubles y no se coagulan, pero son precipitadas por sulfato amónico y por otras sales; las peptonas se consideran como últimos productos de descomposición de las proteínas que aun dan las reacciones de las proteínas (la del biuret); por desdoblamiento dan directamente aminoácidos sin otros productos intermedios.

2.º **Proteínas salificadas** (*sintoninas* o *acialbúminas* y *albuminatos*). Tienen carácter marcadamente ácido.

## III. Proteidos o proteínas complejas

Resultan de la combinación de una proteína con otras sustancias complejas, y son coagulables con alcohol.

1.º **Hemoglobina**. Forma la sustancia colorante de los glóbulos rojos de la sangre y se considera como combinación de una proteína con una materia colorante que contiene hierro; así calentando al baño maría la sangre desfibrinada con Na Cl y ácido acético, la hemoglobina puede desdoblarse en albúmina y *hematina*  $C_{33}H_{32}O_4N_4Fe.OH$ , sustancia parda que contiene 8 % de hierro, y con Na Cl se convierte en *hemina*  $C_{33}H_{32}N_4O_4Fe.Cl$  en hermosos cristales aciculares, rojo pardos característicos. La constitución de la hematina fué puesta en claro por los estudios de *Nencki* y *Zaleski* (1901), de *Küster* (1901, 1906, 1914), de *Willstätter*, *Knorr*, *Piloty*, *H. Fischer* (1911 y 1912) y la del ácido hematinico o ácido hematinimídico obtenido por oxidación, da como segura la presencia de un grupo pirrólico



y éste por oxidación con bicromato o permanganato da ácido succínico. La hemoglobina, que se encuentra en la sangre venosa y tiene gran impor-

tancia en la respiración, se combina con gran facilidad con el oxígeno del aire (cuando la sangre pasa por los pulmones) transformándose en *oxihemoglobina*, que se encuentra en la sangre arterial y conduce el oxígeno a los tejidos, para volver luego al ciclo venoso. Para reconocer una *mancha de sangre* (aun antigua) se practica el *ensayo Teichmann*, disolviéndola en un poco de ácido acético glacial, agregando una pequeña cantidad de  $\text{ClNa}$ , luego más ácido acético puro concentrado, calentando hasta la ebullición en un vidrio de reloj, poniendo una o dos gotas calientes sobre un portaobjetos, dejando evaporar lentamente en frío, agregando una gota de agua, cubriendo con el cubreobjetos y observando al microscopio los característicos cristales pardos de hemina, de forma semejante a granos



Fig. 214.—Cristales de hemina con diversos aumentos.

de cebada, a veces romboédricos y generalmente cruzados en grupos (fig. 214) que a la luz polarizada, con los nicoles cruzados, aparecen luminosos y dorados sobre fondo oscuro; son insolubles en agua y en ácido acético frío, y en cambio se disuelven en los álcalis.

También pueden caracterizarse las manchas de sangre por la acción catalítica de la hemoglobina, que colora la tintura alcohólica de guayaco o la alcalina de fenoltaleína previamente decolorada con polvo de zinc, o mejor, colora la leucobase del verde malaquita (*F. Michel* 1911) (1).

*T. Gigli* (1910) afirma que se obtiene una gran sensibilidad de reacción si se usa una mezcla reciente de 3 gotas de bencidina (solución al 5 % en ácido acético) y 2 gotas de agua oxigenada al 3 %; la coloración azul se

(1) Para reconocer las *manchas de sangre* se puede verificar también el ensayo con agua oxigenada: basta a veces oprimir un pedazo de papel de filtro húmedo sobre la mancha de sangre seca, para provocar después con este papel un fuerte desprendimiento de oxígeno en el agua oxigenada.

Para reconocer de qué especie de animales procede la sangre y en especial para saber si se trata de sangre humana, se aplica a veces con éxito el *ensayo de Uhlenhuth* (1909), que se funda en la formación de varias antitoxinas en los diversos organismos animales (tomo I). *Tristovitch* y *Bordet* (1899) han demostrado que si se inyecta en varias veces, en el aparato circulatorio de un animal (p. ej., de una cavia), un suero extraño (p. ej., de hombre), el suero de aquel animal (*antisuero*) acaba por adquirir la propiedad de precipitar (o enturbiar, en el caso de suero o sangre diluidos) la sangre del animal que ha dado el suero para las inyecciones (p. ej., la sangre del hombre). Si se tiene una solución, aun diluísima, de sangre (por ventura obtenida extrayendo con un poco de agua una mancha seca de sangre) límpida y filtrada, y se trata aparte con los diversos antisueros lípidos, hasta hallar el que produce enturbiamiento, se puede con seguridad afirmar que la sangre de la mancha procede del animal cuyo suero fué inyectado en la cavia para producir el antisuero que enturbió la solución de sangre. Claro está que este ensayo debe hacerse con mucho cuidado y con pruebas en blanco, y además la distinción no es válida para especies animales semejantes, p. ej. gallinas y palomas, ovejas y cabras, simios y hombres. Las diferencias entre las diversas especies de animales son más evidentes trabajando con soluciones diluidas, o mejor con sangre diluida y un poco de antisuero concentrado. Todos estos fenómenos, estudiados por *Uhlenhuth* y más tarde por otros, se basan en la precipitación de las sustancias albuminoides de los diversos sueros (*precipitinas*) y así se ha podido precisar la naturaleza de las manchas de sangre formadas 60 años antes, usando soluciones lípidas y recipientes esterilizados.

produce en seguida con vestigios de sangre, *Bardach y Silberstein* (1910) propusieron el uso de resina de guayaco y perborato sódico.

La *oxihemoglobina* tiene una constitución muy semejante a la de las proteínas, pero contiene 0,4 % de hierro como combinación férrica, análogamente a la hemina y a la hematina, mientras el producto de reducción de esta última, es decir, la hemoglobina, es un compuesto ferroso (*W. Küster* 1910). En el vacío (o también con sulfuro amónico) pierde oxígeno y regenera la hemoglobina.

Las hemoglobinas forman un polvo rojo cristalino, soluble en agua fría, y reprecipitable, en estado cristalino, con alcohol. Tanto la hemoglobina como la oxihemoglobina dan espectros de absorción característicos.

Tanto la hemoglobina de la sangre como sus cenizas ejercen una acción catalítica en ciertos fenómenos de combustión: p. ej. el azúcar bañado con un poco de sangre humana, arde con gran viveza.

Haciendo pasar una corriente de CO por una solución de oxihemoglobina roja (sangre desfibrinada) se expulsa el O, se colora en rojo vinoso y se forma la *carboxihemoglobina*, que se puede obtener en cristales azulados.

Con la luz que atraviesa una solución acuosa (si conviene adicionada de bórax) de carboxihemoglobina (*sangre envenenada por óxido de carbono*) puesta en una cubeta de vidrio de paredes paralelas, se obtienen espectros de absorción característicos (como para la oxihemoglobina) con dos bandas negras entre las rayas *D* y *E* de Fraunhofer, las cuales, por adición de algunas gotas de sulfuro amónico, ni se reúnen ni desaparecen, como ocurriría, en cambio, con la oxihemoglobina; la hemoglobina privada de oxígeno da en el espectro una sola banda de absorción entre las rayas *D* y *E*.

2.º **Nucleoproteidos o nucleínas.** Tienen carácter netamente ácido, son insolubles en agua y en los ácidos y solubles en los álcalis. Resultan formadas por la unión de una proteína con un *ácido nucleínico*, es decir, un ácido fosfórico saturado p. ej. en parte por grupos básicos orgánicos, como la xantina, la guanina, etc. Las nucleínas contienen 5,7 % de P, 41 % de C y 31 % de O, y por lo tanto se diferencian notablemente de las verdaderas proteínas, aun produciendo las mismas reacciones cromáticas. Las nucleínas forman el componente principal del núcleo de las células.

3.º **Glucoproteidos.** Tienen carácter ácido y están formados por una proteína combinada con un azúcar. Son insolubles en agua, y con un poco de agua de cal dan una solución neutra, espumosa e hilante que no se coagula con el calor ni por el ácido nítrico. Hidrolizadas con álcalis o con ácidos se desdoblán en azúcar, peptonas y *sintoninas*.

A este grupo, pobre en N (11,7 a 12,3 %), pertenecen las *mucinas*.

#### IV. Albumoides

Constituyen la parte fundamental del tejido cartilaginoso y de la epidermis de los organismos animales, y comprenden:

1.º La **elastina**, es decir, la parte elástica de los tendones y ligamentos de los organismos animales. Es insoluble en los ácidos y en los álcalis diluídos, pero con estos últimos pierde todo su azufre.

2.º **Queratina**. Entra como componente fundamental en las uñas, los cuernos, las plumas, la epidermis, los cabellos, etc.

Es insoluble en agua, pero en caliente bajo presión y mejor en presencia de álcalis, se disuelve descomponiéndose parcialmente. Contiene 4,5 % de azufre, el cual se puede eliminar en parte con agua hirviente.

Con ácido nítrico da la coloración amarilla, xantoproteica (manchas amarillas que se forman sobre la piel salpicada con ácido nítrico).

3.º Los **colágenos** son abundantísimos en los huesos, en las pieles, en los tendones y en los cartílagos; en la ebullición adicionan agua y se disuelven formando *colas* y *gelatinas*, que no son precipitadas por los ácidos minerales, pero precipitan con ácido tánico y con sublimado acidulado con ácido clorhídrico. Contienen azufre fuertemente combinado. Por 85 % están constituidas por aminoácidos (*Skraup, Biehler y Böttcher 1909-1910*), y, como las protaminas, son verdaderas proteínas que contienen un poco de metoxilos y de azometilos. Por hidrólisis, a diferencia de la caseína, forman un poco de ácido glutámico. *E. Fischer y R. Buchner (1910)*, produciendo la hidrólisis con barita cáustica, obtuvieron la *prolina* (ácido  $\alpha$ -oxipirrolidincarbónico) como producto primario, ya que el ácido  $\alpha$ -amino- $\beta$ -oxivaleriano que también se obtiene de la gelatina, con barita no da prolina; también *Levene (1910)* digiriendo la gelatina con tripsina obtuvo como producto primario el *anhídrido prolilglucínico*. El poder absorbente de las substancias colágenas (*colainas*) para el sulfuro de carbono, que en presencia de álcalis conduce a una tiohidratación, permite diferenciarlas de las substancias aglutinantes (*Ssadikow 1910*); la aglutinación de las gelatinas no es sólo una disgregación de la molécula colágena, sino también una condensación de cadenas laterales. Las gelatinas que han sufrido una prolongada acción de la luz, han perdido algo el poder absorbente para el agua, a causa de la formación de aldehído fórmico, que endurece la cola (*Meisling 1909*). Por desdoblamiento hidrolítico los colágenos dan glicocola (mientras las albúminas dan tirosina), leucina, ácido glutámico y asparagina. Las soluciones diluidísimas de cola dan reacciones características con soluciones hirvientes de molibdato amónico, ya por el precipitado que se forma, ya por la coloración del líquido, y pueden hacerse también ensayos cuantitativos (*E. Schmidt 1910*) (1).

(1) **Fabricación de cola y gelatina**. Las materias primas vienen dadas por los huesos, o por retazos o desperdicios de pieles, generalmente no curtidas y conservadas con cal. De los huesos se extrae primero la grasa (tomo I, pág. 606 y *Quím. inorg.*, tomo II, pág. 201); se muelen y se obtiene la cola calentándolos en un gran autoclave por un par de horas en agua y vapor a presión, para transformar la *oseína* en gelatina soluble; este tratamiento se repite dos o tres veces, utilizando los últimos caldos más diluídos para nuevas operaciones. En general se usan baterías de autoclaves y se hace sucesivamente el tratamiento con caldos cada vez más concentrados, hasta el último, mientras el primero casi agotado recibe por fin agua caliente. Los caldos recogidos señalan 12-14° al densímetro y se concentran al vacío, p. ej., con un aparato de Kestner (*Quím. inorg.*, tomo II,

## V. Proteínas varias

La **espongina** entra en la formación de las esponjas; en la hidrólisis, se aproxima más a los colágenos que a las albúminas, pero resiste mejor que los primeros a la acción de la sosa y del agua de barita.

pág. 76) hasta 45-46° densimétricos, y luego se descargan en moldes de zinc enfriados con agua, para solidificar la cola. En cambio otros purgan los huesos, y por lo tanto la cola, del fosfato de calcio, tratándolos con cuatro veces su peso de ácido clorhídrico al 6-7 % (p. esp. 1,05) hasta que están completamente reblandecidos; de la solución se precipita fosfato de calcio mediante cal o creta y la oseína se pasa a un recipiente de doble fondo perforado bajo el cual se hace llegar un chorro de vapor, que pronto forma una solución de cola. Según la D. R. P. 144398, se puede disolver el fosfato de calcio con solución acuosa de  $\text{SO}_2$  a presión (sólo el tratamiento a presión está patentado). Los bloques sólidos de cola se cortan con máquinas a propósito en tablillas que luego se secan colocándolas sobre redes de cordel de anchas mallas, dispuestas sobre vagonetas que se introducen en cámaras de galería, en las cuales se hace circular mediante ventiladores mucho aire a la temperatura de 25-30°. Si el aire está más caliente, funde la cola aun demasiado acuosa; si está demasiado seco las tabletas se deforman; en verano no se fabrica cola por este motivo y porque fácilmente entraría en putrefacción. La *cola de huesos seca* (o *cola fuerte*) contiene 15-20 % de agua. La desecación dura hasta 10-12 días.

Cuando se disuelve la porción mineral de los huesos con  $\text{SO}_2$  y ácidos minerales, queda la gelatina.

La *cola de pieles* se obtiene de carniza o de otros despojos (nervios, cartilagos, etc.), desengrasándolos si es preciso con sulfuro de carbono, reblandeciéndolos o hinchándolos en agua, hasta para eliminar impurezas; pónense luego a macerar por 20 días en una serie de cubas de lechada de cal, frecuentemente renovada, para eliminar los residuos de grasa, de sangre, etc. Después se lavan bien, en mucha agua, y los últimos vestigios de cal (que darían una cola turbia) se eliminan con soluciones diluidas de ácido clorhídrico, o mejor de anhídrido sulfuroso o también de ácido fosfórico. La materia así preparada se trata con agua caliente y vapor en cubas de madera de doble fondo perforado, y los primeros caldos obtenidos a 16-20° del coladensímetro se hacen solidificar en moldes como arriba se ha dicho; los otros dos o tres caldos sucesivos, que resultan más diluidos, se concentran hasta 20-22° en los aparatos de vacío de simple o múltiple efecto que llevan superpuesta una columna con discos perforados para romper las burbujas de espuma; después se hace solidificar como de ordinario. Hoy se usan ventajosamente también los concentradores Kestner (v. arriba). De 300 Kg de carniza se obtienen 100 Kg de cola seca. Las clases más finas, hiladas, decoloradas y preparadas con materias primas puras y frescas, se llaman *gelatinas* y cuestan el doble.

Para utilizar las pieles curtidas en las fábricas de cola, conviene descurtir las tratándolas primero con soluciones diluidas de álcalis, y luego con agua y con cal; si están curtidas al cromo se tratan primero con ácido sulfúrico diluido, después con abundante agua y por fin con cal; en uno y otro caso se eliminan por último los vestigios de cal con HCl diluido y éste con álcalis y después con agua (pat. ingl. 22738 de 1902).

La *cola de pescado* o *ictiocola* se obtiene de las vejigas natatorias, bien purificadas, de varias especies de *acipenser* y en especial del *acipenser sturio* (esturión), tratándolas con ácidos, con cal, agua, vapor, etc. Según la D. R. P. 131315 se puede utilizar también el lardo de los cetáceos. La cola de pescado cuesta doble y aun triple que las mejores colas.

La *cola líquida* se obtiene calentando largo tiempo la cola con igual peso de agua y  $\frac{1}{4}$  o  $\frac{1}{2}$  de ácido clorhídrico o ácido acético o ácido nítrico (este último a 35° Bé y eliminando los vapores nitrosos mediante un buen tiro). *F. Supf*

La **corneína** forma el coral y por hidrólisis da también leucina.

La **fibroína** y la **sericina** se obtienen de la seda (pág. 529); la fibroína se disuelve en los ácidos energicos eliminando amoníaco y formando *siri-coína*; por la hidrólisis completa da tirosina y glicocola, pero no leucina.

Las mismas **enzimas** (tomo I) corresponden al grupo de las albúminas complejas.

(D. R. P. 212346 de 1908) obtiene cola líquida tratando, p. ej., 450 Kg de cola con 120 Kg de naptalinsulfonato sódico.

El *análisis* de la cola se hace determinando las cenizas (2.3 %), el aumento de peso a las 12 horas de inmersión en agua fría (en la cual no debe disolverse, y las mejores clases absorben más agua, hinchándose); las cenizas de la cola de huesos tienen reacción casi neutra, y en la solución nítrica se encuentran cloruros y fosfatos; las cenizas de cola de pieles no funden y tienen reacción alcalina, y contienen poco o no contienen ácido fosfórico. La solución acuosa de las colas puras tiene reacción neutra o debilísimamente ácida; las más impuras son a veces alcalinas. Deben ser completamente solubles en agua caliente, y la parte insoluble constituye las impurezas. La humedad de la cola seca no excede de 15-18 % (a 105°). Las mejores clases funden a temperaturas más elevadas, y se podría determinar el punto de goteamiento mediante el aparato de Ubbelohde (tomo I pág. 9) con cubeta más grande. Los ensayos de comparación de la potencia encolante de diversas colas se pueden realizar preparando soluciones tibias de igual concentración, sumergiendo en ellas por 2 ó 3 minutos pedazos de tejido de algodón o de lana (de igual peso e igual superficie), centrifugando simultáneamente en la misma centrífuga estos tejidos, estirándolos un poco con la plancha caliente, desecándolos completamente en estufa a 100°, y observando por último cuáles muestras presentan al tacto mayor consistencia.

*Estadística.* En 1904 *Italia* exportó 11000 quintales de cola e importó 10600 quintales (más de la mitad, de Austria), además de 800 quintales de gelatina y 41 quintales de cola de pescado; en 1910 exportó 8935 q por 580 645 liras; en 1913 importó 15 353 q de cola fuerte y exportó 11043 q; en 1918 importó 663 q y exportó 15 397; en 1920 importó 11573 q y exportó 6038.

*Alemania* exportó en 1905, 63300 quintales de colas y gelatinas, a un precio medio de 67,50 ptas. el quintal, e importó 45000 quintales, a 55 ptas. el quintal.

*Inglaterra*, en 1910, importó 123000 quintales de cola y gelatina y exportó 221 000 q; además importó 5200 q de cola de pescado.

La importación *española* de colas fué de 939530 Kg en 1911, 841747 Kg en 1912 y 799855 Kg en 1913 por 1039812 ptas., y la de la gelatina para usos industriales fué de 121672 Kg en 1911, 113597 Kg en 1912 y 123940 Kg en 1913 por 469732 ptas. En el mismo trienio, la exportación española de cola común fué de 268 Kg en 1911, 1577 en 1912 y 7922 Kg en 1913 por 6732 ptas. En los últimos años el movimiento comercial ha sido: *Importación:* Colas: 149978 Kg en 1916, 62584 Kg en 1917, 93123 Kg en 1918, 366925 Kg en 1919, 333246 Kg en 1920 por 433220 ptas. (provenientes en especial de Gran Bretaña y Francia; menos de Bélgica, Estados Unidos e Italia). Gelatina para usos industriales: 66630 Kg en 1916, 41340 Kg en 1917, 24944 Kg en 1918, 52249 Kg en 1919, 44219 Kg en 1920 por 167590 ptas. (provenientes en preponderancia de Francia; menos de Inglaterra, Suiza, Alemania y Bélgica). *Exportación:* Cola común: 146522 Kg en 1916, 145341 Kg en 1917, 247618 Kg en 1918, 103300 Kg en 1919, 288259 Kg en 1920 por 245020 ptas. y destinada a diversos países de Europa y América. En 1921 la importación fué de 336029 Kg de cola común y 52346 Kg de gelatina; la exportación en 1921 fué sólo de 27677 Kg de cola por 23525 ptas.

## Glucósidos y otras sustancias de constitución incierta o desconocida

### I. Glucósidos

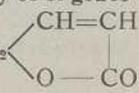
La definición de los *glucósidos* ya se ha dado, y la síntesis de los artificiales ya se ha descrito en el tomo I. Son combinaciones de compuestos benzólicos o grasos con hidratos de carbono. En el organismo vegetal los glucósidos forman, según *Pfeffer*, sustancias difícilmente dializables que constituyen para las plantas materiales de reserva, utilizables a medida que son descompuestos por las diversas enzimas que se encuentran separadas en otras células. Esto ha sido demostrado por *Th. Weevers* (1903 y 1908) para la *salicina*, que se descompone (mediante la emulsina) en glucosa y saligenina (alcohol oxibencílico); pero esta última se transforma probablemente en un producto final llamado *catecol*, es decir, en un fenol que se halla en toda la planta (p. ej., en el *Salix purpurea*), en cantidad inversamente proporcional a la de salicina. Mientras los azúcares van siendo utilizados por la planta, el grupo aromático (que para las bacterias, pero no para los fermentos, representa una reserva de carbono) sirve para la continua reconstitución de los glucósidos. Por lo tanto las plantas pueden prepararse los materiales de reserva de diversos modos: cuando los hidratos de carbono no son utilizados, son transformados en almidón insoluble, o bien en glicógenos, o bien en glucósidos.

La *amigdalina*, de la cual hemos hablado ya en el tomo I, tiene una composición correspondiente a  $C_{20}H_{27}O_{11}N$  y forma cristales incoloros, solubles en agua, que funden a  $200^{\circ}$ . Hállase en los huesos de diversos frutos (cerezas, melocotones, almendras amargas, etc.), en las hojas del laurel cerezo; por desdoblamiento enzimático o por saponificación da dextrosa, ácido prúsico y aldehído benzoico.

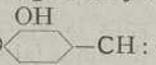
**Saponina**  $C_{32}H_{52}O_{17}$ . Se extrae de la raíz de saponaria, de la corteza de quilaya o palo jabón y de las castañas de Indias. Úsase para lavar prendas de vestir, en vez del jabón, y se emplea también para producir espuma persistente (p. ej., abusivamente, en la cerveza). Es soluble en agua, tiene sabor y olor irritantes, y disuelve los glóbulos rojos de la sangre (por esto es venenosa). Extráese de diversas maneras y también según las siguientes patentes: D. R. P. 116591, 144760 y 156954. En bruto, costaba antes de la guerra a 12 pesetas el Kg; purificada, 25 pesetas, y purísima 50 pesetas.

**Digitalina**  $C_{35}H_{56}O_{14}$  (?), **digitonina**  $C_{27}H_{46}O_{14}$  y **digitoxina**  $C_{31}H_{54}O_{14}$ . Son los componentes más importantes de la digital (*digitalis purpurea*), tan usada en farmacia, especialmente para las enfermedades del corazón. La digitalina pura en polvo costaba a 1 peseta el gramo; la digitoxina cristalizada, a 25 pesetas.

**Salicina**  $C_{13}H_{18}O_7$ . Está contenida en los sauces y por hidrólisis da glucosa y saligenina; con ácido nitroso da *helicina*  $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$ , que se puede obtener también sintéticamente de glucosa y aldehído salicílico.

**Esculina**  $C_{15}H_{16}O_9$ . Se extrae de la corteza de hipocastaño y es el glucósido de la **esculetina**, es decir, de una *dioxicumarina*  $C_6H_2(OH)_2$   que es isómera de la *dafnetina*.

**Populina**  $C_{20}H_{22}O_8 + 2 H_2O$ . Es una *benzoilsalicina*, y se obtiene por síntesis de la salicina con cloruro de benzoilo; se halla naturalmente en el álamo (*populus*).

**Hesperidina**  $C_{22}H_{26}O_{12}$ . Naturalmente abunda en las naranjas verdes; por desdoblamiento da floroglucina, glucosa y ácido ferúlico que es el éter monometílico del ácido cafeico  $HO$    $-CH:CH.CO_2H$ .

**Floretina**  $C_{15}H_{14}O_5$  y **floricina**  $C_{21}H_{24}O_{10}$ . Ésta es el glucósido de aquella, y ambas se forman en los vegetales y en la glicosuria de los animales.

**Iridina**  $C_{24}H_{26}O_{13}$ . Se extrae de las raíces del iris florentino y por hidrólisis da *irigenina* y glucosa.

**Arbutina**  $C_{12}H_{16}O_7$ . Hállase en las hojas de la uva ursina o gayuba y por desdoblamiento da glucosa e hidroquinona.—La *metilarbutina* da glucosa y metilhidroquinona.

**Coniferina**  $C_{16}H_{22}O_8 + 2 H_2O$ . Por hidrólisis da glucosa y alcohol coniferílico, el cual por oxidación da *vanillina* (pág. 245). Hállase en el jugo de las coníferas.

**Sinigrina** (ácido mirónico)  $C_{10}H_{17}O_9S_2N$ . Por desdoblamiento de la sal potásica que se encuentra en las semillas de mostaza negra, da glucosa, bisulfato potásico y aceite de mostaza o senovol alifílico).

## II. Substancias varias

**Santonina**  $C_{15}H_{18}O_8$ . La determinación de su constitución ha sido obra especialmente de *Cannizzaro* y sus discípulos. Es un derivado de la naftalina y se encuentra en las semillas de santónico o semen contra.

**Aloína**  $C_{17}H_{18}O_7$ . Deriva del antraceno, hállase en el áloe o acíbar, y tiene fuerte acción purgante.

La **lecitina** (pág. 629 y tomo I, pág. 579) se encuentra como componente característico en la yema de huevo, en el cerebro y en la substancia

nerviosa. Es una substancia c erea, cristalina, soluble en alcohol y en éter; con agua da un líquido opalescente. Por saponificación da ácido glicero-fosfórico, ácido oleico, ácido palmítico y colina, y por lo tanto se puede considerar como un glicérido.

En estos últimos años ha tenido notable empleo en Medicina, junto con la bromo- y la yodolecitina. La lecitina se extrae de la yema de huevos y a este fin se han propuesto nuevos procedimientos, descritos en las patentes francesas 371391 y 406634 de 1908. La lecitina pura cuesta hasta a 200 pesetas el kilogramo.

La **cerebrina**  $C_{17}H_{33}O_3N$  entra en la formación de los nervios.

La **tiroidina** (pág. 395 y *Quim. inorg.*, tomo I, pág. 227) es un compuesto yodurado de las glándulas tiroides.

**COMPUESTOS BILIARES.** Entre ellos el ** cido taurocólico**  $C_{26}H_{45}O_7NS$  y el ** cido glicocólico**  $C_{26}H_{43}O_6N$ , ambos en estado de sal sódica que por desdoblamiento con álcalis dan ** cido cólico**  $C_{21}H_{33}(OH)(CH_2OH)_2CO_2H$  y glicocola y taurina; la bilis contiene además materias colorantes, como la **biliverdina**, la **bilifucsina** y la **bilirrubina**  $C_{16}H_{18}O_4N_2$ .

**Cantaridina**  $C_{16}H_{12}O_4$ . Se encuentra en las cant ridas; produce ampollas en contacto con la piel, y se sublima en delgadas escamas.

**Quitina.** Entra en el esqueleto de los crustáceos; es insoluble en los álcalis (a diferencia de la queratina), e hidrolizada con ácidos da una glucosamina. Fundida a  $184^\circ$  con KOH da ácido acético y *quitosana*, que luego con ácidos da la glucosamina.

La **colesterina**  $C_{27}H_{46}O$  se encuentra en numerosas substancias animales y vegetales (la de los vegetales se llama también *fitosterina*) especialmente junto con las grasas y los aceites, y según la procedencia presenta diferencias físicas, pero casi ninguna diferencia en el comportamiento químico. Su constitución no est  todavía completamente puesta en claro, pero en especial por los numerosos estudios de A. Windaus muchos grupos componentes han sido precisados con seguridad. La cuestión que aún quedaba en el aire, de si en ese complejo existían uno o dos dobles enlaces, ha sido resuelta, tanto para la fitosterina como para las otras colesterinas, mediante la adición de ozono (*Molinari y Fenaroli* 1908), que confirma la existencia de *dos* dobles enlaces.

Forma escamas brillantes que funden a  $147^\circ$  y su constitución la asimila más bien a los terpenos que a los otros grupos de substancias, pero probablemente no contiene grupos bencénicos. Pueden descubrirse mínimas cantidades de colesterina por la *reacción de Tschugajew*, vertiendo un poco de la substancia en examen en ácido tricloracético fundido anhidro: si existe colesterina se produce una coloración roja más o menos intensa. —La colesterina y la fitosterina (pero no sus éteres) en solución alcohólica forman un compuesto insoluble con *digitonina*; esta reacción sirve para determinaciones cuantitativas y también para separar esas substan-

cias de otras sustancias orgánicas animales y vegetales, de las parafinas, de los hidrocarburos, etc.

**Vitaminas** (1). La constitución de las vitaminas no está todavía dilucidada; parece que son de naturaleza alcalóidica con agrupaciones de cadena cerrada heterocíclica. Obtiénense de los gérmenes, de diversas glándulas de organismos animales, de semillas y salvados o de levadura de cerveza (que las saca del malta) extrayendo con alcohol algo acidulado con HCl, concentrando el extracto en el vacío, tratando con agua caliente y precipitando con ácido fosfotúngstico, tratando el precipitado con hidrato de bario, concentrando el líquido filtrado, extrayendo con alcohol y precipitando con Hg Cl<sub>2</sub>; el líquido filtrado precipitado con nitrato de plata da luego una base cristalizada que funde a 233°, la cual se puede desdoblarse por repetidas cristalizaciones en otras tres bases de diverso punto de fusión; la mezcla de las tres bases es la más activa y con 2-3 horas cura los pichones afectados de polineuritis. El análisis de aquella mezcla parece que conduce a una fórmula C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Es soluble en alcohol, en agua, resiste a la acción del ácido sulfúrico diluido (hasta el 10 %), dializa fácilmente, no resiste al calor (a más de 90° y sólo rara vez a 120°) y a los ácidos, es absorbida por el carbón y por ciertas alúminas precipitadas (en la preparación de las vitaminas se separan de los líquidos por centrifugación y no por filtración); las vitaminas brutas dan la reacción del ácido úrico, con ácido fosfowolfrámico y fosfomolibdico. En la Naturaleza no existen

(1) C. Funk llamó *vitamina* a una sustancia extraída del salvado de arroz y de la levadura de cerveza, capaz de curar la enfermedad del *beri-beri*, basándose en las observaciones hechas por Eijkman en Java en 1896, quien había comprobado que 28 % de los presos nutridos con arroz descascarillado (abrilantado) eran afectados por el *beri-beri*, mientras la proporción era sólo de 0,1 % para los nutridos con arroz no descascarillado, fenómeno análogo se verificó en los pollos, palomos y ratones, que curaban suministrándoles simplemente arroz sin descascarillar o su salvado. En 1910, Bréaudat y Stepp confirmaron los experimentos de Eijkman y demostraron que para el crecimiento regular y equilibrado del organismo, los alimentos deben contener dos sustancias especiales, que se denominaron *factor A* o *vitamina antixerofialmica* (soluble en las grasas pero difícilmente saponificable) y *factor B* (insoluble en las grasas pero soluble en alcohol y en agua); este último corresponde a la vitamina de Funk y se halla más o menos abundante en los alimentos vegetales y animales; abunda, p. ej., en la leche y en todos sus derivados, en la yema de huevo, en el trigo, en las alubias y en la soya, estando especialmente localizado en la cortícula o salvado de las semillas y en el embrión, pero faltando en el almidón.

La falta del *factor A* (que normalmente se encuentra en los lípidos de los tejidos glandulares, p. ej. testículos, ovarios, hígado, etc., y en las hojas de coliflor, trébol, etc.), produce en los adultos la xeroftalmía y en los jóvenes el raquitismo.

El *escorbuto* es debido a la falta o deficiencia de una vitamina específica que abunda en los vegetales frescos o en germinación y en el zumo de limón o de naranja (se descompone por desecación a 90-100°). Funk obtuvo una *vitamina antiescorbútica*, que protege al hombre contra aquella enfermedad, y una *vitamina antiberibérica*, que proviene quizás del desdoblamiento de la primera (menos estable), abunda en la avena, en el trigo, en la levadura, y protege al organismo del *beri-beri*: no del *escorbuto*, que en efecto está más esparcido. Las semillas de avena húmedas (de trigo y de guisantes) son antiberibéricas, y al germinar se vuelven antiescorbúticas. Es todavía muy incierta la influencia de las vitaminas en la *pelagra*.

generalmente libres, sino que por hidrólisis (hasta con ácido sulfúrico al 10 %) se liberan y son activas. *Gaglio* halló que la orina humana contiene una vitamina que cura rápidamente la polineuritis de las palomas.

Tanto la vitamina de *Funk* como la *orizantina* obtenida del salvado por *Suzuki*, *Shimamura* y *Odake* dan, por hidrólisis, colina, glucosa y ácido nicotínico. También *Drummond* y *Frenk* demostraron que las vitaminas son productos piridínicos. En algunos casos obran como catalizadores, p. ej. sobre el agua oxigenada.

Los mamíferos son incapaces de producir vitaminas y las que existen en la leche provienen de los forrajes. *Bottomey* y *Mocheridge* dan el nombre de *auximonas* u *oximonas* a una especie de vitaminas producidas en la fermentación de la turba, que facilita luego el desarrollo de las azobacterias en el suelo. Un exceso de vitaminas no daña al organismo humano.

Pero en general no debe olvidarse que el estudio de las vitaminas está todavía en sus comienzos, que muchos problemas son todavía objeto de controversia, que los resultados y las hipótesis de algunos investigadores y experimentadores no son confirmados o compartidos por otros, y reina todavía mucha incertidumbre sobre el porvenir de este interesante capítulo de la Química biológica.

---

## CORRECCIONES

Página	Línea	En vez de	Debe leerse
45	8	43500 t	4350 t
70	3	triderivados	tioderivados
75	14	dos grupos OH	dos grupos CO
86	— 3	nitrato sódico	nitrito sódico
220	— 3	para preparar diversos	para el guayacol sirve para preparar diversos
312	— 4	<i>helepensis</i>	<i>halepensis</i>
381	1	1097	1907

# ÍNDICE ANALÍTICO

## TERCERA PARTE

### Compuestos cíclicos

	Págs.
<b>AA. Combinaciones isocíclicas . . . . .</b>	<b>1</b>
<b>I. Cicloparafinas y cicloolefinas o derivados polimetilénicos.</b> —Trimetileno. Tetrametileno. Pentametileno. Cetopentametileno. Ciclopentadieno. Exametileno. Cicloheptano. Suberona. Cicloheptatrieno. Ciclooctano. Ciclooctatetreno . . . . .	2
<b>II. Derivados del benceno o compuestos aromáticos.</b> —Isómeros en los derivados del benceno. Caracteres generales de los derivados del benceno. Formación del benceno y de sus derivados . . . . .	5
<b>A. Hidrocarburos aromáticos . . . . .</b>	<b>10</b>
ALQUITRÁN DE HULLA.—Negro de humo.—Otras clases de alquitrán . . . . .	12
DESTILACIÓN DEL ALQUITRÁN.—Productos de la destilación del alquitrán de hulla. Aceites ligeros. Aceites medios y aceites de creosota. Aceites pesados. Conservación de la madera. Aceite de antraceno o aceite verde. Carbolineum. Pez. Estadística y precio del alquitrán y derivados directos . . . . .	15
Benceno.—Columna rectificante de Kubierschky. Benceno purísimo. Estadística del benceno. <i>Hidrocarburos bencénicos de cadena lateral saturada.</i> Tolueno. Xilenos. Etilbenceno. Trimetilbencenos. Tetrametilbencenos. Exametilbenceno. <i>Hidrocarburos de cadena lateral no saturada.</i> Estirol. Fenilacetileno . . . . .	37
<b>B. Productos de sustitución halogenados del benceno.</b> Monoclorobenceno. Diclorobencenos. Cloruro de bencilo. Cloruro de benzal . . . . .	48
<b>C. Ácidos sulfónicos.</b> Acido bencensulfónico . . . . .	52
<b>D. Fenoles.</b> a) <i>Fenoles monovalentes.</i> Fenol. Ensayo comercial del ácido fénic. Antisépticos o desinfectantes. Bakelita. Anisol. Fenetol. Halógeno-fenoles. Ácidos fenolsulfónicos. Homólogos del fenol. Creolina. Timol. Carvacrol. Anetol. b) <i>Fenoles bivalentes.</i> Pirocatequina. Guayacol. Síntesis del guayacol. Carbonato de guayacol. Resorcina. Hidroquinona. Orcina. Homopirocatequina. c) <i>Fenoles trivalentes.</i> Pirogalol. Oxihidroquinona. Floroglucina. d) <i>Fenoles polivalentes.</i> Exaóxibenceno. Quercita. Inosita. . . . .	53
<b>E. Quinonas.</b> Benzoquinonas. Quinhidrona . . . . .	74
<b>F. Nitroderivados de los hidrocarburos aromáticos.</b> Nitrobencenos. Nitrobenceno. Dinitrobencenos. Trinitrobencenos. <i>Nitrotolueno.</i> Mononitrotolueno. Ortonitrotolueno. Metanitrotolueno. Paranitrotolueno. Dinitrotoluenos. Binitrotolueno. Trinitrotoluenos. $\alpha$ -Trinitrotolueno. $\beta$ -Trinitrotolueno. $\gamma$ -Trinitrotolueno. <i>Cloronitrobencenos.</i> Ortonitroclorobenceno. Paranitroclorobenceno. Binitroclorobenceno. <i>Trinitrobutilxileno.</i> Fenilnitrometano . . . . .	75

	Págs.
MATERIAS EXPLOSIVAS.—Teoría de los explosivos. Provocación de la explosión. Clasificación de los explosivos . . . . .	92
1. PÓLVORA NEGRA.—Fabricación de la pólvora. Pulverización y mezcla de las materias primas. Granulación o granaje. Deseccación. Alisadura. Pólvora prismática para cañones. Embalado. Caracteres y propiedades de la pólvora negra . . . . .	103
2. NITROGLICERINAS Y DINAMITAS.—Dinitroglicerina. Mononitroglicerina. <i>Trinitroglicerina</i> . Dinitromonoclorhidrina. Dinitraacetinglicerina. Dinitroforminglicerina. Propiedades de la nitroglicerina. Reacciones características. Preparación. Fabricación. Filtración. Usos de la nitroglicerina . . . . .	114
DINAMITAS.—Kieselgur. I. Fabricación de las dinamitas de bases inertes. Propiedades de la dinamita de base inerte. II. Dinamitas de bases activas. Estadística. Nitromanita. Nitroalmidón . . . . .	128
3. NITROCELULOSA.—Constitución de la nitrocelulosa. Propiedades del algodón fulminante. Fabricación del algodón fulminante. Lavado. Pulpación. Estabilización. Compresión del algodón fulminante. Usos del algodón fulminante. Algodón colodión para gelatinas explosivas, dinamitas y pólvoras sin humo . . . . .	132
4. PÓLVORAS SIN HUMO.—Pólvoras sin humo de nitrocelulosa pura. Pólvora B. Dinamitas-gelatinas y pólvoras sin humo a base de nitrogelatina. Dinamitas gelatinas. Propiedades de las pólvoras sin humo. Pólvoras sin humo y sin llama. Estabilizadores de las pólvoras sin humo y dinamitas . . . . .	148
5. PÓLVORAS ROMPEDORAS.— <i>Nitroderivados aromáticos y picratos</i> . Acido pícrico (melinita, shimosa, lidita, pertita). Trinitrotolueno . . . . .	160
6. EXPLOSIVOS TIPO SPRENGEL . . . . .	161
7. PÓLVORAS AL CLORATO Y PERCLORATO ( <i>en parte tipo Sprengel</i> ) . . . . .	162
8. EXPLOSIVOS DE SEGURIDAD . . . . .	163
9. EXPLOSIVOS DETONANTES Y CEBOS.—Fulminato de mercurio. Análisis del fulminante de mercurio. Cebos, detonadores, cápsulas, mechas . . . . .	167
10. EXPLOSIVOS DIVERSOS.— <i>Cuestiones prácticas acerca de los explosivos</i> . Destrucción de los explosivos. Depósito, conservación y expedición de los explosivos. Análisis de los explosivos. Prueba Abel. Medición de la presión y del calor de los gases desarrollados por los explosivos. Ensayo Angeli. Ensayo con la vasija plateada. Medición de la velocidad inicial de los proyectiles. Usos de los explosivos. Estadística de los explosivos . . . . .	173
G. <i>Amino- o amido-derivados de los hidrocarburos aromáticos</i> . Monoaminas primarias. Monoaminas secundarias. Monoaminas terciarias. Bases cuaternarias. Diaminas, triaminas, tetraminas, etc. Ortodiaminas. Metadiazaminas. Paradiazaminas. <i>Anilina</i> . Clorhidrato de anilina. Sulfato de anilina. Cloroplatinato de anilina. Metilanilina. Nitrosaminmetilanilina. Dimetil-anilina. Difenilamina. Difenilcloroarsina. Bencilanilina. Exanitrodifenilamina. Acido fenilsulfamínico. <i>Anilidas</i> . Formanilida. Acetanilida. Cloracetanilida. Nitracetanilida. Fenilacetanilida. Benzanilida. Fenilglicocola. <i>Homólogos de la anilina, poliamidas y derivados</i> . Orto- y paratoluidina. m-Toluidina. Xilidinas. Bencilamina. Fenilendiaminas. Ortofenilendiamina. Metafenilendiamina. Para-fenilendiamina. Toluilendiaminas. Nitroanilinas. Ortonitranilina. Metanitranilina. Paranitranilina. Binitranilina. Trinitranilina.—Tetranitrometilanilina . . . . .	193
H. <i>Nitrofenoles, aminofenoles, tiofenoles</i> . Nitrofenoles. Mononitrofenoles. Ortonitrofenol. Paranitrofenetol. Binitrofenoles. Acido pícrico. Reacción específica del ácido pícrico. Trinitroresorcina. <i>Aminofenoles y derivados</i> . Ortoaminofenol. Ortoanisidina: preparación. Metaaminofenol. Paraaminofenol. Amidoanisoles o anisidinas. Fenetidinas. Fenacetina. Diaminofenol. Dioxidiamidoarsenobenzol. <i>Tiofenoles</i> . Tiofenol. Amidotiofenoles . . . . .	213
J. <i>Azo-, diazo-, diazoamino-compuestos e hidracinas</i> . <i>Azoderivados</i> . Azobenceno. Azobenceno. Oxiazobenceno. Aminoazobencenos. Hidrazobenceno. Reducción electrolítica de los nitroderivados. <i>Diazoderivados</i> .	

Cloruro de diazobenceno. Nitrato de diazobenceno. Sulfato de diazobenceno. Perbromuro de diazobenceno. Diazobencenimida. Acido diazobencenosulfónico. Hidrato de fenildiazonio. *Diazoamido*derivados. *Hidracinas*. Fenilhidracina. Difenilhidracina. Benzilfenilhidracina. p-Nitrofenilhidracina.  $\beta$ -Fenilhidroxilamina . . . . . 226

L. *Alcoholes aromáticos y derivados*. *Alcoholes aromáticos*. Alcohol bencílico. *Aldehidos aromáticos*. Aldehido benzoico. Homólogos del aldehido benzoico. Aldehido cinámico. Nitrobenzaldehido. Cuminaldehido. *Cetonas aromáticas*. Acetofenona. Benzofenona. Difenilcetona. *Oximas, acinas e hidrazonas*. Oximas aromáticas. Benzalacina. Benzalfenilhidrazona . . . . . 238

M. *Oxialcoholes, oxialdehidos y alcoholes cetónicos aromáticos*. Saligenina. Oxialdehidos aromáticos. Aldehido salicílico. Aldehido anísico. Vanillina. Vainilla. Piperonal. Benzoilcarbinol . . . . . 243

N. *Ácidos aromáticos*. Métodos generales de formación. a) *Ácidos aromáticos monobásicos*. Acido benzoico. Anhídrido benzoico. Cloruro de benzoilo. Benzoato de etilo. Benzamida. Dibenzamida. Benzhidracida. Benzacida. Acido hipúrico. Acido clorobenzoico. Acido antranílico. Sacarina. Fabricación de la sacarina. Ácidos toluicos. Ácidos xillicos. Acido cumínico. Acido cinámico. Acido fenilpropiólico. b) *Ácidos aromáticos bibásicos y polibásicos*. Acido ftálico. Anhídrido ftálico. Acido isoftálico. Acido tereftálico. Ácidos polibásicos. Acido trimesínico o trimésico. Acido trimelítico. Acido hemimelítico. Acido piromelítico. Acido prehnítico. Acido melofánico. Acido melítico. c) *Oxidácidos o ácidos fenólicos*. Acido salicílico. Fabricación del ácido salicílico. Acido acetilsalicílico. Ácidos m- y p-oxibenzoicos. Acido p-oxifenilacético. Acido protocatéuico. Acido vanilínico. Acido verátrico. Acido piperonílico. Acido gálico. Tinta. Análisis de las tintas. Acido cumárico. Acido mandélico. Acido cafeico. Acido ferúlico. Acido umbélico. Acido piperínico. Esculetina. Dafnetina. Tanino. Constitución del tanino . . . . . 247

EXTRACTOS CURTIENTES.—Análisis de las sustancias curtientes. Estadística . . . . . 277

CURTIDO DE LAS PIELS.—Teoría del curtido. Curtido ordinario. Curtido al alumbre. Curtido al cromo. Curtido al aceite. Curtido mixto. Acabado. Estadística del comercio de pieles. Cuero artificial. Análisis del cuero . . . . . 282

O. *Nitroderivados de los ácidos bencénicos*. Acido o-nitrobenzoico. Acido m-nitrobenzoico. Acido p-nitrobenzoico. Acido 2.4-dinitrobenzoico. Acido 2.5-dinitrobenzoico. Acido 2.6-dinitrobenzoico. Acido 3.4-dinitrobenzoico. Acido 2.4.6-trinitrobenzoico . . . . . 302

P. *Compuestos bencénicos hidrogenados*. Ácidos hidroftálicos. Ácidos nafténicos. Exametileno. Acido quínico. *Terpenos*. Industria de los perfumes. Estadística. Cinenol. Carveno. 1-Limoneno. Silvestreno. Terpinoleno. Terpineno. Análisis de los aceites esenciales. Dihidrocimeno. Felandreno. Menteno. Mentano. *Terpenos complejos*. Pineno. Colofonia. Lacre. Industria resinera. Copal. Esencia de trementina. Canfeno. Fenqueno. Canfano. Análisis de la esencia de trementina, colofonia, etc. Esencias de trementina españolas. *Homólogos de los terpenos*. *Caucho*. Vulcanización acelerada y en frío. Caucho sintético o caucho artificial. Balata. Ebonita o ebanita o goma endurecida. Substitutivos del caucho. Estadística y precios. *Oxiterpenos*. Ionona. Muscona. Almizcle artificial. *Alcanfor*es. Mentol. Esencia de menta. Mentona. Pulegona. Carvona. Terpenol. Terpineol. Terpina. Cineol. Fencona. Alcanfor. Celuloide. Cueros artificiales. Alcanfor artificial . . . . . 304

Q. *Núcleos bencénicos condensados*. *Difenilo y sus derivados*. Difenilo. Bencidina. Carbazol. *Difenilmetano y sus derivados*. Difenilmetano. Tetrametildiamidodifenilmetano. Benzofenona. Tetrametildiaminobenzofe-

nona. o-Dioxibenzofenona. Difeniletano. Tolifenilmetano. Tolifenilcetonas. Ácidos benzoilsulfónicos. Fluoreno. <i>Trifenilmetano y derivados</i> . Trifenilmetano. Pararosanilina. Rosanilina. Ácido rosólico y aurina. Ftalofenona. Exafeniletano. <i>Dibencilo y derivados</i> . Dibencilo. Estilbeno. Tolano. p-Diaminostilbeno. Ácido diaminostilbendisulfónico. Benzoína. Hidrobenzoína. Bencilo. Desoxibenzoína. Exabenciletano. <i>Naftalina y sus derivados</i> . Naftalina. $\alpha$ -cloronaftalina. $\alpha$ -Nitronaftalina. Binitronaftalinas. Trinitro y tetranitronaftalinas. $\alpha$ -Naftilamina. $\beta$ -Naftilamina. Etil $\alpha$ -naftilamina. Fenil- $\alpha$ -naftilamina. p-Tolil- $\alpha$ -naftilamina. $\alpha$ -Naftol. $\beta$ -Naftol. Betol o naftosalol. Nerolina. Dioxinaftalinas. Aminonaftoles. 1-Amino-5-naftol. Ácido-1-naftol-2-carbónico. Ácido 2-naftol-1-carbónico. Ácido naftalinsulfónico. Ácido- $\beta$ -naftalinsulfónico. Ácido Neville-Winther. Ácidos $\beta$ naftol-sulfónicos y disulfónicos. Ácido de Schaeffer. Ácido Cleve. Ácido R (2-3-6) y ácido G (2-6-8) naftoldisulfónicos. Ácido 1-naftol-3-6-8-trisulfónico. Ácido naftiónico. Ácido de Cleve. Ácido de Dahl. Ácido de Dahl II. Ácido amino R. Iconógeno. Ácido $\gamma$ . Ácido H. Ácido cromotrópico. $\alpha$ -Naftoquinona. $\beta$ -Naftoquinona. 2-6-Naftoquinona. Hidronaftalinas. Indeno. <i>Grupo del antraceno</i> . Antraceno. Octohidroantraceno. Antraquinona. Derivados del antraceno. Alizarina. Fenantreno. Octohidrofenantreno. Otros núcleos condensados de menor importancia. . . . .	346
<b>BB. Compuestos heterocíclicos</b> . . . . .	352
1. <i>Furfurano</i> . Furfurol. 2. <i>Tiofeno</i> . Dimetiltiofeno. 3. <i>Pirrol</i> . Pirrolina. Pirrolidina. Pirazol. Piramidón. Tiazol. Amidotiazol. Imidazol. Lisidina. Oxazol. Osotriazol. Triazol. Tetrazol. Azoxazol. 4. <i>Piridina y sus derivados (alcaloides)</i> . Piridina. Picolinas. Lutidinas. Colidinas. Conina. Pirodonas u oxipiridinas. Ácidos piridinmonocarbónicos. Ácidos piridindicarbónicos. Hidropiridinas. Piperidina. <i>Alcaloides</i> . Separación y ensayo de los alcaloides. La síntesis de los alcaloides y la Medicina. Adrenalina. Conina. Nicotina. El tabaco. Atropina. Alcaloides varios. Morfina. Cocaína. Fabricación de la cocaína y de la igrina. Los efectos de los estupefacientes. Narcotina. Estricnina. Quinina. 5. <i>Quinolina y sus derivados</i> . Quinolina. Isoquinolina. 6. <i>Derivados de la cromona</i> . Cromona. Flavona. 7. <i>Grupos complejos</i> . Cumarona. Benzotiofeno. 8. <i>Derivados del indigo</i> . Isatina. Dioxindol. Oxindol. Indoxilo. Escatol. Indol. Indazol. <i>Indigo</i> . Anil o indigo. Extracción. Indigóferas. Análisis del indigo comercial. Propiedades. Constitución química y síntesis de la indigotina. Estadística . . . . .	382
<b>SUBSTANCIAS COLORANTES.</b> —Rosanilina. Lacas. Comportamiento de las materias colorantes con respecto a las diversas fibras y a los mordentes según Nölting. Teoría de W. Ostwald sobre las coloraciones y sus definiciones numéricas. Sistema de los colores. . . . .	428
<b>FABRICACIÓN DE LAS MATERIAS COLORANTES.</b> —Estadística. Productos intermedios . . . . .	449
<b>CLASIFICACIÓN DE LAS MATERIAS COLORANTES.</b> —I. <i>Colorantes nitro</i> . Amarillo natto I. II. <i>Colorantes azoicos</i> . Monoazoicos. Poliazoicos. Derivados aminoazoicos. Crisoidina. Derivados oxiazoicos. Colorantes azoicos derivados de ácidos carboxílicos. Colorantes azoicos derivados de las dioxinaftalinas. Naranja II. Colorantes poliazoicos. Rojo congo. Colorantes desarrollados sobre fibra. Rojo de paranitranilina. III. <i>Colorantes de las hidrazonas y pirazolonas</i> . Tartracina. IV. <i>Colorantes derivados de las quinonas y de las quinonoximas</i> . Alizarina. Pardo de antraceno. V. <i>Colorantes del difenil- y del trifenilmetano</i> . Auramina. Fluoresceína. Rodamina. Eosina. VI. <i>Colorantes del grupo de las quinonimidas</i> . Quinonimidas. Tiacinas. Tiacimas. Oxacimas. Oxacinas. Azul de metileno. Acinas. Safraninas. Indulinas. Quinoxalinas. Fluorindinas. VII. <i>Negro de anilina</i> . VIII. <i>Colorantes de la quinolina y de la acridina</i> . Colorantes de quinolina. Derivados de la acridina. IX. <i>Colorantes del tiazol</i> . Primulina. Tioflavina. X. <i>Oxicetonas, xantonas, flavonas, cumarinas</i> . XI. <i>Indigo, indigoides y otros colorantes</i>	

*naturales*. Colores indantrenos. XII. *Materias colorantes al azufre*. Colorantes al azufre. Negro al azufre T. — *Colorantes naturales*. Palo campeche. Orchilla. Cochinilla. Quermes. Palo amarillo. Quercitrón. Amarillo indico. Palo rojo. Palo sándalo. Catecú. Gambir. Clorofila . . . . . 455

ENSAYO DE LAS MATERIAS COLORANTES. Ensayo de las mezclas. Examen espectroscópico. Ensayos químicos. Reconocimiento de las principales materias colorantes aun sobre las fibras teñidas. . . . . 486

FIBRAS TEXTILES.—Lãna. Título de los hilados. Algodón. Historia y propiedades del algodón mercerizado. Kapok. Lino. Cãñamo. Yute. Otras fibras textiles vegetales. Ramio. Formio. Pita. Abacã. Seda. Seda marina . . . . . 500

SEDA ARTIFICIAL.—Seda viscosa. Propiedades, cualidades y defectos de la seda artificial. Usos de la seda artificial. Estadística . . . . . 544

ENSAYOS QUÍMICOS PARA RECONOCER LAS DIVERSAS FIBRAS TEXTILES.—*Ensayos cualitativos*. *Ensayos cuantitativos*. . . . . 558

ENSAYOS DE TINTURA Y ESTAMPADO DE FIBRAS TEXTILES.—Pruebas de tinte. Pruebas de estampado. Prueba de solidez (o resistencia) de los tintes. *Teoría de la tinte* . . . . . 562

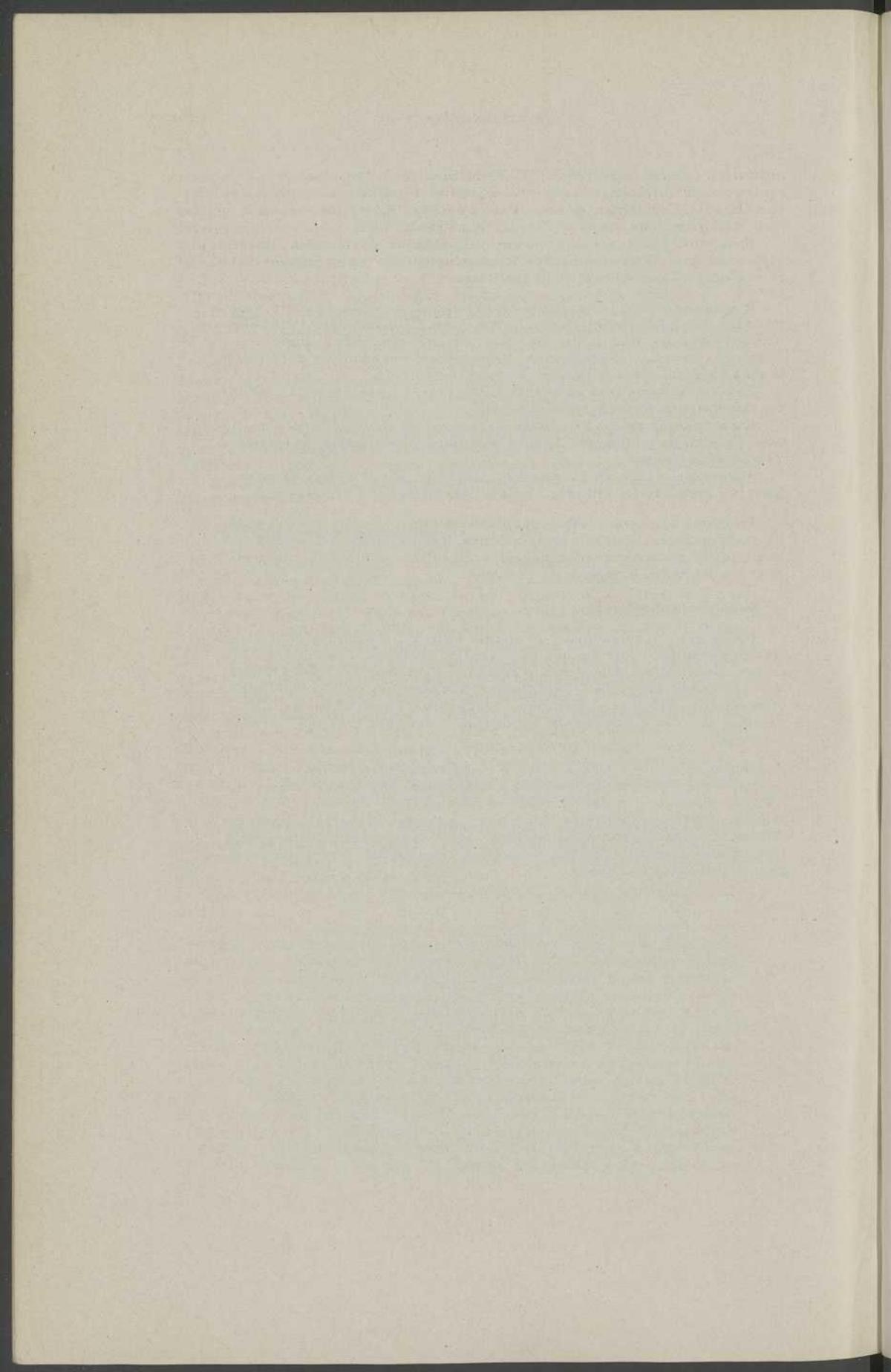
MAQUINARIA USADA EN LA TINTURA Y ACABADO DE LAS FIBRAS TEXTILES.—Lavaje y preparación. Tintura. Apresto. Mercerización. Estampación . . . . . 570

INDUSTRIA DEL PAPEL.—Bosquejo histórico sobre la industria del papel. Pasta de madera. Celulosa o pasta química. Refinación mecánica de la celulosa y de la pasta de madera mecánica. Encolado y formación del papel. Ensayos del papel. Estadística.—Corcho. . . . . 598

**Substancias proteicas** . . . . . 625

PROTEÍNAS O ALBUMINOIDES.—*Proteínas nativas*. Albúminas. Globulinas. Nucleoalbúminas. Proteínas que se coagulan. Histonas. Protaminas. *Proteínas modificadas*. Albumosas y peptonas. Proteínas salificadas. *Proteidos o proteínas complejas*. Hemoglobina. Nucleoproteidos. Glucoproteidos. *Albumoides*. Elastina. Queratina. Colágenos. Fabricación de cola y gelatina. V. *Proteínas varias*. Espongina. Corneína. Fibroína. Sericina. Enzimas. . . . . 625

GLUCÓSIDOS Y OTRAS SUBSTANCIAS DE CONSTITUCIÓN INCIERTA O DESCONOCIDA.—*Glucósidos*. Amigdalina. Saponina. Digitalina. Digitonina. Digitoxina. Salicina. Esculina. Esculetina. Populina. Hesperidina. Floretina. Floricina. Iridina. Arbutina. Coniferina. Sinigrina.—*Substancias varias*. Santonina. Aloína. Lecitina. Cerebrina. Tiroidina. Acido taurocólico. Acido glicocólico. Acido cólico. Biliverdina. Bilifucina. Bilirrubina. Cantaridina. Quina. Colesterina. Vitaminas . . . . . 639



## ÍNDICE ALFABÉTICO

ADVERTENCIAS: 1.<sup>a</sup> En este índice, las sales y compuestos análogos se hallarán más seguramente buscando el nombre genérico. Así, el *oxalato de calcio* se hallará buscando la palabra *Oxalato*; el *cloruro etílico*, entre los *Cloruros*. No obstante, muchas sustancias figuran además con el nombre específico.

2.<sup>a</sup> No se han tomado por iniciales las letras minúsculas, letras griegas o cifras indicadoras de la posición de algún átomo o grupo atómico en la molécula; así, se ha tomado por inicial del *2-propanololito* la *P*, del  $\beta$ -*trinitrotolueno* la *T*, del *p-metilsopropilbenzeno* la *M*.

3.<sup>a</sup> Las páginas que no van precedidas de indicación de tomo, corresponden precisamente al I.

### A

- Abacá, II, 527.  
*Abder-Halden*, II, 18.  
 Abedul blanco, 407.  
*Abel*, II, 99, 104, 133, 142, 145, 163.  
*Abel* (aparato), 125.  
 — (prueba de explosivos), II, 178.  
 Abeto, 407.  
*Abies canadensis*, II, 275.  
 Abietina, II, 245.  
*Aboulenc*, 573.  
 Abrina, 210.  
*Abrus praecatorius*, 210.  
*Acacia catechu*, II, 275, 485.  
 — *decurrens*, II, 275.  
 Acagina, 171.  
*Acapulco* (extracción del aceite de olivas), 631.  
 Acaro del vinagre, 421.  
 Aceite al sulfuro, 632.  
 — amarillo, 147.  
 — animal de Dippel, II, 383.  
 — azul, 154; II, 197.  
 — carbólico, II, 28.  
 — de adormidera, 587.  
 — de alcanfor, II, 247, 346.  
 — de algodón, 587, 650.  
 — — — (reacción de Halphen), 592.  
 Aceite de almendras, 587.  
 Aceite de ámbar amarillo, 464.  
 — de antraceno, II, 25, 33, 38.  
 — de ballena, 587.  
 — de borujo, 634.  
 — de cacahuete, 587, 653.  
 — de cañamones, 587.  
 — de cardamomo, 597.  
 — de cetáceos, 608.  
 — de coco, 587, 648.  
 — de col, 656.  
 — de colza, 587, 656.  
 — de creosota, II, 16, 25, 28, 68.  
 Aceite de crisálidas, 611.  
 — de escurrimiento, II, 84.  
 — de espermaceti, 608.  
 — de fluoreno, II, 35.  
 — de foca, 587.  
 — de fusel, 247, 248.  
 — de habas chinas, 656.  
 — de hígado de bacalao, 587, 608.  
 Aceite de huesos, II, 383.  
 — de kapok, 651.  
 — de lana, 611.  
 — de linaza, 587, 639.  
 — — — cocido, 641.  
 — de madera, 659.  
 — de maíz, 587, 651.  
 — de nuez, 644.  
 — — — de palma, 647.  
 — de oliva, 587, 630.  
 — — — (ensayos), 633.  
 — — — (estadística), 635.  
 Aceite de palma, 587, 645.  
 — de palmisto, 587, 647.  
 — de parafina, 141; II, 15.  
 — de pepitas de uva, 587, 657.  
 — — — de tomate, 658.  
 — de pescado, 608.  
 — — — en los aceites vegetales, 634.  
 Aceite de pez, II, 18.  
 — de resina, II, 317.  
 — de ricino, 587, 637.  
 — de rojo turco, 495, 630.  
 — de safrán, II, 247.  
 — de sésamo, 587, 652.  
 — — — (reacción de Baudouin), 596.  
 Aceite de sésamo (reconocimiento), 633.  
 Aceite de soya, 587, 656.  
 — de stillingia, 650.  
 — de trementina, II, 317.  
 — de vaselina, 140.  
 — lavado, 631.  
 — mineral (v. Petróleo).  
 — pesado de alquitrán, II, 29.  
 — rojo, 147.  
 — solar, 147; II, 15.  
 — turnante, 630.  
 — verde, II, 33.  
 — virgen, 619, 631.  
 Aceites, 577.  
 — (aparatos de extracción), 624.

- Aceites (comercio en Alemania), 607.  
 Aceites (desodorización), 629.  
 Aceite (disolventes), 627.  
 — (extracción), 617.  
 — (refinación), 628.  
 — ácidos, II, 26.  
 — animales, 589.  
 — de alquitrán (estadística), II, 36.  
 Aceites de anilina, II, 200.  
 — de mostaza, 555, 556.  
 — de naftalina, II, 28.  
 — de parafina, 116.  
 — densificados, 641.  
 — endurecidos, 612.  
 — insuflados, 582.  
 — ligeros, II, 26.  
 — — de alquitrán, II, 25, 42.  
 — lubricantes (análisis), 135.  
 Aceites lubricantes (inflamabilidad), 136.  
 Aceites lubricantes (requisitos), 135.  
 Aceites medios del alquitrán, II, 28.  
 Aceites minerales (decoloración), 134.  
 Aceites minerales (estadística), 139.  
 Aceites minerales en los aceites vegetales, 634.  
 Aceites minerales lubricantes, 129.  
 Aceites minerales solubles en agua, 134.  
 Aceites para gas, 148; II, 15.  
 — secantes, 580.  
 — soplados, 582.  
 — vegetales, 616.  
 — — (estadística), 617.  
 Aceitunas (estadística), 635.  
 Acenafteno, II, 372.  
 Acer sacchariferum, 725.  
 Acetales (derivados), 368.  
 Acetamida, 542.  
 Acetamidocloruro, 548.  
 Acetamilida, II, 206.  
 Acetato amónico, 428.  
 — básico de cromo, 431.  
 — crómico normal, 431.  
 — de aluminio básico, 429.  
 — — neutro, 428.  
 — de amilo, 576.  
 — de calcio, 411, 428.  
 — — — (estadística), 417.  
 — — — (título), 413.  
 — de celulosa, 853.  
 Acetato de cobre básico, 431.  
 Acetato de cobre neutro, 431.  
 — de plata, 429.  
 — de plomo bibásico, 430.  
 — — — monobásico, 430.  
 — — — neutro, 429.  
 — — — oficial, 430.  
 — estannoso, 431.  
 — etílico, 575.  
 — férrico, 428.  
 — ferroso, 428.  
 — metílico, 575.  
 — potásico, 426.  
 — sódico, 426.  
 Acetatos, 426.  
 Acetificador de astillas, 424.  
 Acetilacetona, 506.  
 Acetilcarbinol, 505.  
 Acetildibenzolmetano, 501.  
 Acetileno, 166.  
 — (análisis), 172.  
 — (historia), 168.  
 — (mezclas explosivas), 169.  
 — (propiedades), 169.  
 — (purificación), 170.  
 — (usos), 171.  
 Acetiletilamina, 541.  
 Acetilglicocola, 546.  
 Acetilhidracida, 550.  
 Acetilo (número), 339.  
 — (número o índice), 339, 582.  
 Acetil-p-fenetidina, II, 221.  
 Acetiltiourea, 562.  
 Acetilurea, 560.  
 Acetiluros, 167.  
 Acetimidotiometilo, 549.  
 Acetinas, 386.  
 Acetofenoncetona, II, 242.  
 Acetofenona, II, 242.  
 Acetolaca, 855.  
 Acetólisis, 853.  
 Acetómetros, 425.  
 Acetona, 380.  
 Acetonalcohol, 505.  
 Acetonbisulfito sódico, 379.  
 Acetonilacetona, 505, 507.  
 Acetonitrilo, 359.  
 Acetoxima, 379.  
 Acialbúminas, II, 626, 633, 477.  
 Acicloruros, 477.  
 Acidas, 550.  
 Acidialbúminas, II, 626.  
 Ácido abietínico, II, 317.  
 — abietínsuccínico, 464.  
 — acelaico, 456, 467.  
 — acelaínico, 467.  
 — acetacético, 503.  
 Ácido acetaldehído disulfónico, 385.  
 Ácido acetilencarbónico, 450, 451.  
 Ácido acetilendicarbónico, 472.  
 Ácido acetilsalicílico, II, 268.  
 — acético, 388.  
 — — (derivados), 426.  
 — — (ebullición al vacío), 762.  
 Ácido acético (ensayos), 402, 416.  
 Ácido acético (estadística), 417.  
 Ácido acético (fabricación), 402.  
 Ácido acético (propiedades), 400.  
 Ácido acético (rectificación), 415.  
 Ácido acético (sales), 426.  
 — — (tabla de Oudemans), 401.  
 Ácido acético (usos), 417.  
 — — de carburo de calcio, 416.  
 Ácido acético glacial, 400.  
 — — sintético, 416.  
 — — y toluol (destilación fraccionada), 5.  
 Ácido acetondiacético, 526.  
 — acetondicarbónico, 526.  
 — acetónico, 492.  
 — acetonicarbónico, 540.  
 — acetúrico, 486, 546.  
 — aconítico, 473, 527.  
 — acridico, II, 412.  
 — acrílico, 437, 441.  
 — adípico, 456; II, 373.  
 — alantúrico, 564.  
 —  $\gamma$ -alilbutírico, 437, 445.  
 — alilsuccínico, 469.  
 — alkilfosfónico, 365.  
 — alocinámico, II, 261.  
 — alocrotónico, 443.  
 — alofánico, 560.  
 — aloxámico, 564.  
 —  $\alpha$ -amido- $\beta$ -oxivalerianoico, II, 636.  
 Ácido o-amidobenzoico, II, 254.  
 Ácido amilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido aminetansulfónico, 386.  
 — amino G, II, 369.  
 — amino  $\beta$ -oxipropiónico, 547.  
 Ácido amino R, II, 369.  
 — aminoacético, 485, 546.  
 — m-aminobenzoico, II, 254.  
 —  $\alpha$ -aminocaproico, 547.  
 —  $\alpha$ -aminoglutarico, 547.

- Ácido aminonaftalintrisulfónico, II, 371.  
 Ácido  $\alpha$ -aminopropiónico, 545.  
 Ácido aminosuccínico, 547.  
 — angélico, 437, 444.  
 — anilidoacético, II, 208.  
 — anísico, II, 251, 269.  
 — antracencarbónico, II, 377.  
 — antraflavínico, II, 377.  
 — antranílico, II, 254, 424.  
 — arabónico, 497, 702.  
 — aráquico, 388.  
 — arsenílico, II, 223.  
 — aspártico, 547.  
 — atrópico, II, 251.  
 — azelaico, 467.  
 — azosalicílico, II, 253.  
 — azúlmico, 552.  
 — barbitúrico, 564.  
 — behénico, 388.  
 — behenólico, 449, 450, 453.  
 — bencencarbónico, II, 248, 251.  
 Ácido bencendisulfónico, II, 57.  
 Ácido bencenexacarbónico, II, 248, 264.  
 Ácido bencensulfónico, II, 52.  
 Ácido bencilico, II, 350.  
 — benzhidroxámico, II, 252.  
 — benzoico, II, 248, 250, 251.  
 — benzoilacético, II, 251.  
 — benzoilfórmico, II, 251.  
 —  $\beta$ - $\beta$ -bromopropiónico, 476.  
 Ácido bicloracético, 476.  
 —  $\alpha$ - $\alpha$ -bicloropropiónico, 476.  
 Ácido  $\alpha$ - $\beta$ -bicloropropiónico, 476.  
 Ácido bornilencarbónico, II, 343.  
 Ácido brasidinico, 437, 449.  
 — brasílico, 456.  
 — n-butilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido butilfumárico, 469.  
 — butilmaleico, 469.  
 — butilmalónico, 462.  
 — butilsuccínico, 465.  
 — butírico (ebullición al vacío), 762.  
 Ácido butírico de fermentación, 432.  
 Ácido butírico normal, 388, 432.  
 Ácido cacodílico, 365.  
 — cafeico, II, 272, 640.  
 — cafetánico, 568.  
 Ácido canfórico, II, 342.  
 — canforónico, 473; II, 342.  
 — caprílico, 388, 434.  
 — caprínico, 388, 435.  
 — caproico, 434, 435.  
 — caprónico normal, 388, 434.  
 — carbamídico, 558.  
 — carbamínico, 558.  
 — carbólico, II, 56.  
 — carbónico (derivados), 557.  
 — o-carboxihidrocínámico, II, 373.  
 Ácido carmínico, II, 483.  
 — cerótico, 436, 579.  
 — cerotínico, 388, 436.  
 — cetilmalónico, 462.  
 —  $\alpha$ -cetobutírico, 503.  
 —  $\beta$ -cetobutírico, 503.  
 — cianacético, 476.  
 — cianhídrico (derivados), 359.  
 Ácido ciánico, 552.  
 — cianúrico, 553.  
 —  $\alpha$ -ciclogeránico, 454.  
 — cinámico, II, 248, 251, 260.  
 — cincomerónico, II, 391, 413.  
 — cincónico, II, 412.  
 — citracónico, 467, 470.  
 — citramálico, 508.  
 — citrico, 527.  
 — — (ensayos), 529.  
 — — (estadística), 537.  
 — — (formación), 528.  
 — — (industria), 529.  
 — — (reacciones), 529.  
 — — (sales), 539.  
 — citrilidenacético, 455.  
 — citronélico, 437, 446.  
 — Cleve, II, 368.  
 — clorisocrotónico, 443.  
 —  $\alpha$ -cloro-n-butírico, 476.  
 —  $\beta$ -cloro-n-butírico, 476.  
 —  $\gamma$ -cloro-n-butírico, 476.  
 — o-clorobenzoico, II, 253.  
 — clorocarbónico, 558.  
 —  $\alpha$ -cloropropiónico, 476.  
 —  $\beta$ -cloropropiónico, 476.  
 — clupanodónico, 609.  
 — cólico, II, 641.  
 — comálico, II, 392.  
 — coniferílico, 858.  
 — cromotrópico, II, 371, 461.  
 —  $\beta$ -crotónico, 443.  
 — crotónico líquido, 437, 443.  
 — — ordinario, 442.  
 — — sólido, 437, 442.  
 — cumalínico, II, 392.  
 — cumarínico, II, 271.  
 — cumínico, II, 251, 260.  
 — chaulmoógrico, 597.  
 — de Schaeffer, II, 368.  
 Ácido decametilendicarbónico, 456.  
 Ácido dehidroundecilénico, 450, 452.  
 Ácido desoxalico, 540.  
 — diacetilendicarbónico, 472.  
 Ácido diacetilglutárico, 526.  
 — diacetosuccínico, 526.  
 — dialilacético, 454.  
 — dialkilfosfórico, 365.  
 — dialúrico, 564.  
 —  $\alpha$ - $\delta$ -diamidovalerianico, 497.  
 Ácido diaminostilbendisulfónico, II, 353.  
 Ácido diaterebínico, 508.  
 — diazobencensulfónico, II, 235.  
 Ácido dibenzhidroxámico, II, 91.  
 Ácido  $\beta$ - $\gamma$ -dibromobutírico, 442.  
 Ácido dicetilmalónico, 462.  
 — dietilbarbitúrico, II, 396.  
 — dietilmaleico, 469.  
 — dietilsuccínico, 465.  
 — difénico, II, 348, 380.  
 — difenilacético, II, 350.  
 — difenilcarbónico, II, 242.  
 — difenilglucólico, II, 350.  
 — digálico, II, 272.  
 — diglicólico, 484.  
 — diisoamilmalónico, 462.  
 — diisobutilmalónico, 462.  
 — diisobutilsuccínico, 465.  
 — dibencilhidroxámico, II, 91.  
 Ácido dimetilacético, 433.  
 —  $\alpha$ - $\beta$ -dimetilacrilico, 444.  
 — dimetilaminoazobencensulfónico, II, 236.  
 Ácido dimetilarsénico, 365.  
 — dimetilbencencarbónico, II, 251.  
 Ácido dimetiletilsuccínico, 465.  
 Ácido dimetilfumárico, 469; II, 471.  
 Ácido  $\alpha$ - $\alpha$ -dimetilitacónico, 469.  
 Ácido  $\alpha$ - $\gamma$ -dimetilitacónico, 469.  
 Ácido  $\gamma$ - $\gamma$ -dimetilitacónico, 469.  
 Ácido dimetilmaleico, 471.  
 — dimetilmalónico, 462.  
 — dimetilparabánico, 565.  
 —  $\gamma$ - $\gamma$ -dimetilparacónico, 445.  
 Ácido dimetiseudoúrico, 565.

- Ácido dimetilsuccínico, 465.  
 — dimetiltrioxicinámico, II, 402.  
 Ácido dinicotínico, II, 391.  
 — o-p-dinitrobenzoico, II, 85.  
 — dinitronaftolsulfónico, II, 456.  
 — dioctilmalónico, 462.  
 —  $\alpha$ - $\beta$ -dioxibutírico, 443.  
 — dioxiesteárico, 494, 496, 497.  
 Ácido dioximalónico, 525.  
 — dioxipropiónico, 496.  
 — dioxitartárico, 526.  
 — dipicolínico, II, 391.  
 — dipropilmalónico, 462.  
 — dipropilsuccínico, 465.  
 — ditiocarbamídico, 561, 562.  
 — ditiocarbónico, 561.  
 — ditiocarbonílico, 561.  
 — dodecancetilendicarbónico, 456.  
 Ácido durílico, II, 251.  
 — durocarbónico, II, 251.  
 — elaeosteárico, 455.  
 —  $\alpha$ -elaeosteárico, 455.  
 — elágico, II, 274.  
 — elaidínico, 437, 448.  
 — enántico, 434.  
 — — normal, 388.  
 — enantílico, 434.  
 — eptilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido eptílico, 434.  
 — eptilsuccínico, 465.  
 — erítrico, 497.  
 — erúcido, 437, 449.  
 — esteárico, 388, 436.  
 — estearinbencensulfónico, 668.  
 Ácido estearólico, 450, 452.  
 — etansulfónico, 355.  
 — etantiólico, 540.  
 — etantiolitiólico, 540.  
 — etantricarbónico, 527.  
 — etilacetilencarbónico, 450.  
 — etilcarbónico, 558.  
 — etilaminosulfónico, 547.  
 — etilenlático, 492.  
 — etilensuccínico, 464.  
 — etilfumárico, 469.  
 — etilhidroxámico, 551.  
 — etilidenacético, 442.  
 — d-etilidenlático, 492.  
 — i-etilidenlático, 486.  
 — l-etilidenlático, 492.  
 —  $\alpha$ -etilidenpropiónico, 444.  
 — etilidensuccínico, 466.  
 — etilisopropilmalónico, 462.  
 —  $\alpha$ -etilítacónico, 469.  
 —  $\gamma$ -etilítacónico, 469.  
 Ácido etilmaleico, 469.  
 — etilmalónico, 462.  
 — etilmetilacético, 388, 433.  
 — etilnítrico, 356.  
 — etilsuccínico, 465.  
 — etilsulfónico, 355.  
 — etilsulfúrico, 355.  
 — etilsulfuroso, 355.  
 — euxantínico, II, 484.  
 — exahidrotetraoxibenzoi-  
 co, II, 306.  
 Ácido exilacetilencarbónico,  
 450.  
 Ácido exilsuccínico, 465.  
 — exónico, 696.  
 —  $\beta$ -fenantrencarbónico, II,  
 380.  
 Ácido fénico, II, 56.  
 — fenilacético, II, 248, 251,  
 260.  
 Ácido fenilaminacético, II,  
 208.  
 Ácido fenilglicin-o-carbóni-  
 co, II, 424.  
 Ácido p-fenilhidracinsulfóni-  
 co (preparación), II, 465.  
 Ácido fenilhidroxilaminsul-  
 fónico, II, 246.  
 Ácido  $\alpha$ -fenil-o-nitrocinámi-  
 co, II, 380.  
 Ácido fenilortodicarbónico,  
 II, 261.  
 Ácido  $\alpha$ -fenil- $\beta$ -oxipropióni-  
 co, II, 402.  
 Ácido fenilpropiólico, II, 47,  
 248, 251, 261.  
 Ácido fenilsulfamínico, II,  
 206.  
 Ácido fenilsulfúrico, II, 64.  
 — ferúlico, II, 272, 640.  
 — flaveanhídrico, 552.  
 — fórmico, 388.  
 — — (estadística), 399.  
 — — (obtención), 394.  
 — — (precio), 399.  
 — — (propiedades), 397.  
 — fórmico (sales), 399.  
 — — (usos), 398.  
 — formilacético, 493, 499.  
 — formotiohidroxámico, 554.  
 — ftálico, II, 261.  
 — fulmínico, 553.  
 — fulminúrico, 554.  
 — fumárico, 467, 468.  
 — G, II, 368.  
 —  $\gamma$ , II, 369.  
 — galactónico, 498.  
 — gálico, II, 251, 269.  
 — galotánico, II, 272.  
 — geránico, 454.  
 — glicérico, 496.  
 Ácido glicerinfosfórico, 387.  
 — glicerofosfórico, 387.  
 — glicocólico, II, 641.  
 — glicoglicólico, 484.  
 — glicólico, 484.  
 — glicolúrico, 560.  
 — glioxílico, 498.  
 — glucoeptónico, 498.  
 — glucónico, 498.  
 — d-glucónico, 717.  
 — glutacónico, 467, 470.  
 — glutámico, 547.  
 — glutárico, 456, 466.  
 — H, II, 370.  
 — hematínico, II, 486, 633.  
 — hematinimídico, II, 633.  
 — heméltico, II, 251.  
 — hemeleítico, II, 264.  
 — hidantoínico, 560.  
 — hidracrílico, 492.  
 — hidratópico, II, 251.  
 — hidrocínamico, II, 251.  
 — hidromelítico, II, 264.  
 — hidromucónico, 468, 472.  
 — hidroparacumárico, II, 251.  
 — hidroquelidónico, 526.  
 — hidroxámico, 370, 551.  
 — hidroxímico, 551.  
 — hipogeico, 437, 446.  
 — hipúrico, 546; II, 250, 253.  
 — homocanfórico, II, 343.  
 — ictiosulfúrico, 155.  
 — idnocárpico, 597.  
 — idónico, 849.  
 — imidoditiocarbónico, 561.  
 — imidomonotiocarbónico,  
 561.  
 Ácido imidotiocarbamídico,  
 561, 562.  
 Ácido indoxílico, II, 416, 424.  
 — isático, II, 415.  
 — isatínico, II, 415.  
 — isetiónico, 385.  
 — isoamilmalónico, 462.  
 — isoamilsuccínico, 465.  
 — isoantraflavínico, II, 377.  
 — isobutilítacónico, 471.  
 — isobutilfumárico, 469.  
 — isobutilmaleico, 469.  
 — isobutilmalónico, 462.  
 — isobutilsuccínico, 465.  
 — isobutárico, 388, 433.  
 — isocianico, 552.  
 — isocincomerónico, II, 391.  
 — isocrotónico, 443.  
 — isodurocarbónico, II, 251.  
 — isoerúcido, 437, 449.  
 — isoftálico, II, 263.  
 —  $\alpha$ -isofulminúrico, 554.  
 —  $\beta$ -isofulminúrico, 554.  
 — isolinolénico, 455.

- Ácido isonicotínico, II, 391.  
 — isonicotínico, II, 391.  
 — isooleico, 437, 449.  
 — isopropilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido p-isopropilbenzoico, II, 251.  
 Ácido isopropilfumárico, 469.  
 —  $\gamma$ -isopropilitacónico, 469.  
 — isopropilmaleico, 469.  
 — isopropilmalónico, 462.  
 — isopropilsuccínico, 465.  
 — isopurpúrico, II, 218.  
 — isosacarinico, 497.  
 — isosuccínico, 466.  
 — isotraquilólico, 640.  
 — isovaleriánico, 433.  
 — itacónico, 467, 470.  
 — itamálico, 508.  
 — J, II, 370.  
 — láctico (estadística y precios), 490.  
 Ácido láctico (peso molecular), 19.  
 Ácido láctico (preparación), 487.  
 Ácido láctico (sales), 491.  
 — — (usos), 490.  
 — — de fermentación, 486.  
 — — ordinario, 486.  
 — lactobiónico, 718.  
 — lanúgico, II, 507.  
 — laurínico, 388, 435.  
 — lecorínico, 455.  
 — levulínico, 505, 705.  
 — lígnico, 859.  
 — lignocerínico, 388.  
 — linolénico, 455.  
 — linólico, 454.  
 — lupulínico, 294.  
 — lutidínico, II, 391.  
 — malámico, 543.  
 — maleico, 467, 470.  
 — málico, 508.  
 — malónico, 456, 461.  
 — — (derivados homólogos), 462.  
 Ácido maltobiónico, 717.  
 — mandélico, II, 251, 272.  
 — manónico, 498.  
 — margárico, 388, 436.  
 — mecónico, II, 392, 404.  
 — mélico, II, 47.  
 — melísico, 388, 436.  
 — melítico, II, 47.  
 — melofánico, II, 264.  
 — mesacónico, 467, 470.  
 — mesitilencarbónico, II, 251.  
 — mesitilénico, II, 251.  
 — mesoxálico, 508, 525.  
 — meta-2-butilmalónico, 462.  
 Ácido metacrílico, 437, 444.  
 — metanitroparaoxifenilarsénico, II, 224.  
 Ácido metasacarinico, 497.  
 — metilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido  $\alpha$ -metilacrílico, 444.  
 —  $\beta$ -metilacrílico cis, 442.  
 — — trans, 443.  
 —  $\beta$ -metiladípico, 467.  
 —  $\gamma$ -metilcitracónico, 469.  
 — metilendisulfónico, 385.  
 —  $\gamma$ -metilen- $\gamma$ -metilpirotartárico, 469.  
 Ácido metilensuccínico, 470.  
 — metil-etil-glicólico, 493.  
 —  $\gamma$ -metil- $\alpha$ -etilacético, 469.  
 Ácido metiletilmaleico, 469.  
 — metiletilmalónico, 462.  
 — metiletilsuccínico, 465.  
 — metilfenilacético, II, 251.  
 — metilfumárico, 470.  
 — metílico, II, 248, 264.  
 — metilisobutilmalónico, 462.  
 — metilisopropilmaleico, 469.  
 — metilisopropilmalónico, 462.  
 Ácido metilisopropilsuccínico, 465.  
 Ácido  $\gamma$ -metilitacónico, 469.  
 — metilmaleico, 470.  
 — metilmalónico, 462.  
 —  $\alpha$ -metilmesacónico, 469.  
 —  $\gamma$ -metilmesacónico, 469.  
 — metilmetilenacético, 444.  
 — metilpropilmaleico, 469.  
 — metilpropilmalónico, 462.  
 — metilpropilsuccínico, 465.  
 — metilpropiólico, 451.  
 — metilsuccínico, 465.  
 — metiónico, 385.  
 — mirístico, 388, 435.  
 — mirónico, II, 640.  
 — monobromosuccínico, 468.  
 — monocloracético, 475.  
 — monotiocarbamídico, 561.  
 — monotiocarbónico, 561.  
 — monotiocarbonilamídico, 561.  
 Ácido monotiocarbonílico, 561.  
 Ácido múcico, 525.  
 — mucónico, 472.  
 — naftálico, II, 372.  
 — naftalinmonosulfónico, II, 370.  
 Ácido  $\beta$ -naftilamin-3-6-disulfónico, II, 369.  
 Ácido  $\beta$ -naftilaminsulfónico, II, 363.  
 Ácido-1-naftilamin-4-sulfónico, II, 369.  
 Ácido-1-naftilamin-5-sulfónico, II, 368.  
 Ácido naftiónico, II, 369.  
 — 1-naftol-5-sulfónico, II, 368.  
 — 2-naftol-6-sulfónico, II, 368.  
 — naftoltrisulfónico, II, 368.  
 — Neville-Winther, II, 367.  
 — nicótico, II, 391.  
 — nicotínico, II, 391.  
 — m-nitrobenzoico, II, 325, 254.  
 Ácido o-nitrocínámico, II, 422.  
 Ácido o-nitrofenilacético, II, 422.  
 Ácido nitrofenilpropiólico, II, 261, 422.  
 Ácido nitrohidroxilamínico, 370.  
 Ácido nonadecílico, 388.  
 — nonilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido nonílico, 388, 434.  
 — nucleínico, II, 635.  
 — oleico, 437, 447.  
 — oleico (transformación en ácidos sólidos), 665.  
 Ácido oleico  $\Delta\alpha\beta$ , 437, 449.  
 — orchillico, II, 251.  
 — o-ortobenzoico, II, 264.  
 — ortosulfaminbenzoico, II, 256.  
 Ácido oxalacético, 525.  
 — oxálico, 457, 458.  
 — — (sales), 460.  
 — oxalúrico, 564.  
 — oxámico, 543.  
 — oxamídico, 543.  
 — oxiacético, 484.  
 —  $\beta$ -oxiacrílico, 493, 499.  
 —  $\alpha$ -oxibutírico, 492.  
 —  $\beta$ -oxibutírico, 493.  
 —  $\alpha$ -oxicaproico, 493.  
 — o-oxicinámico, II, 271.  
 — oxicitrico, 540.  
 — oxiconiferílico, 858.  
 — oxiesteárico, 449.  
 —  $\alpha$ -oxiosteárico, 493.  
 —  $\gamma$ -oxiosteárico, 666.  
 — oxiestearinsulfúrico, 449.  
 — oxetilsulfúrico, 385.  
 — p-oxifenilacético, II, 269, 629.  
 Ácido oxigaloligálico, II, 272.  
 Ácido  $\alpha$ -oxiglutarico, 508.  
 —  $\beta$ -oxiglutarico, 508.  
 —  $\alpha$ -oxiisobutírico, 492.  
 —  $\alpha$ -oxiisovaleriánico, 493.

- Ácido oximalónico, 508.  
 — oximetilenacético, 499.  
 — oximetilsulfónico, 385.  
 —  $\alpha$ -oximíristico, 493.  
 — p-oxi-o-cumárico, II, 272.  
 — oxioleico, 494.  
 —  $\alpha$ -oxipalmítico, 493.  
 —  $\beta$ -oxipelargónico, 494.  
 —  $\alpha$ -oxipirrolidincarbónico, II, 636.  
 Ácido  $\alpha$ -oxipropiónico, 486.  
 —  $\beta$ -oxipropiónico, 492.  
 — oxisuccínico, 508.  
 —  $\alpha$ -oxivalerianoico, 493.  
 — palmítico, 388, 435.  
 — parabánico, 564, 565.  
 — paraláctico, 492.  
 — parasacarinico, 497.  
 — paratartárico, 510.  
 — péctico, 749.  
 — pectosínico, 749.  
 — pelargónico, 388, 434.  
 — pentadecílico, 388.  
 — pentametilbenzoico, II, 251.  
 Ácido pentametilenarbónico, II, 305.  
 Ácido pentametil-m-digálico, 273.  
 Ácido pentarricinoleico, 494.  
 — pentimalónico, 462.  
 — perinaftalindicarbónico, II, 359.  
 Ácido persulfocianoico, 554.  
 — picolfínico, II, 391.  
 — picramico, II, 218.  
 — picrico, II, 93, 160, 215, 294, 456.  
 Ácido picrico (propiedades), II, 217.  
 Ácido picrico (reacción específica), II, 218.  
 Ácido pimárico, II, 317.  
 — pimélico, 456; II, 3.  
 — pinónico, II, 320.  
 — pipérico, II, 391.  
 — piperínico, II, 247, 272, 391.  
 Ácido piperonílico, II, 269.  
 —  $\beta$ -piridinsulfónico, II, 390.  
 — pirocinónico, 468, 471.  
 — pirogálico, II, 72.  
 — piroleñoso, 411.  
 — piromecónico, II, 392.  
 — piromelítico, II, 264.  
 — piromúico, II, 382.  
 — pirotartárico, 466.  
 — pirotérébico, 437, 445.  
 — pirúvico, 503.  
 — — (fermentación), 207.  
 — pirroglutámico, II, 386.  
 Ácido  $\alpha'$ -pirrolidón- $\alpha$ -carbónico, II, 386.  
 Ácido piválico, 434.  
 — pivalínico, 434.  
 — prehnítico, II, 264.  
 — prehnitilico, II, 251.  
 — prehnitolcarbónico, II, 251.  
 — propantricarbónico, 527.  
 —  $\omega$ - $\alpha$ - $\omega$  propantricarbónico, 473.  
 Ácido propargílico, 451.  
 — propilacetilencarbónico, 450.  
 Ácido propilcarbónico, 432.  
 — propilfumárico, 469.  
 —  $\gamma$ -propilitacónico, 469.  
 — propilmaleico, 469.  
 — propilmalónico, 462.  
 — propilsuccínico, 465.  
 — propiólico, 450, 451.  
 — propiónico, 388, 432.  
 — protalbínico, II, 420.  
 — protocatéquico, II, 251, 269.  
 — quelidónico, II, 392.  
 — quínico, II, 306, 408, 412.  
 — quinólico, II, 411.  
 —  $\gamma$ -quinolincarbónico, II, 412.  
 Ácido  $\alpha$ - $\beta$ -quinolindicarbónico, II, 412.  
 Ácido quinolínico, II, 388, 391.  
 — R, II, 368.  
 — racémico, 510.  
 Ácido ramnoexónico, 498.  
 — l-ribónico, 497.  
 — ricinelaídínico, 494.  
 — ricinisoleico, 638.  
 — ricinoleico, 494, 638.  
 — ricinsulfúrico, 494.  
 — rocélico, 456.  
 — rodánico, 554.  
 — rodínico, 446.  
 — rosólico, II, 352, 430, 468.  
 — rubeanhídrico, 552.  
 — ruberitrínico, II, 379.  
 — rufigálico, II, 377.  
 — sacárico, 525.  
 — sacarínico, 497.  
 — salicílico, II, 251, 264.  
 — — (fabricación), II, 266.  
 — — (reconocimiento), II, 268.  
 Ácido santálico, II, 485.  
 — sarcoláctico, 492.  
 — sativínico, 455.  
 — sebáico, 456, 467.  
 — secundaramilmalónico, 462.  
 Ácido secundarbutilmalónico, 462.  
 Ácido sinápico, II, 402.  
 Ácido o-sodiofenolcarbónico, II, 266.  
 Ácido sórbico, 454.  
 — sorbínico, 454.  
 — subérico, 456, 467; II, 3.  
 — succinámico, 543.  
 — succinamídico, 543.  
 — succínico, 456.  
 — — (derivados homólogos), 465.  
 Ácido succínico ordinario, 464.  
     o sulfocianoídrico, 554.  
 — sulfocianoico, 554.  
 — sulfocianoídrico, 554.  
 — sulfoictiólico, 155.  
 — talónico, 498.  
 — tánico, II, 272.  
 — tarirínico, 450, 452.  
 — tartárico (estadística y usos), 523.  
 Ácido tartárico (fabricación), 519.  
 Ácido tartárico (isomería), 30.  
 — d-tartárico, 509.  
 — l-tartárico, 510.  
 — tartárico artificial, 524.  
 — tartrónico, 508.  
 — taurocólico, 386, 547; II, 641.  
 — telfairiaco, 455.  
 — teracónico, 469.  
 — teracrílico, 437, 446.  
 — terciaramilmalónico, 462.  
 — terébio, 445, 508; II, 341.  
 — terebínico, 508; II, 320.  
 — terc-butilacetilencarbónico, 442.  
 Ácido tereftálico, II, 263.  
 — terpenílico, 446.  
 — tetracetilencarbónico, 472.  
 Ácido tetraetilsuccínico, 465.  
 — tetrabromoesteárico, 455.  
 — tetrametilbenzoico, II, 251.  
 Ácido tetrametilsuccínico, 465.  
 Ácido tetraoxipentancarbónico, 497.  
 Ácido tetrapropilsuccínico, 465.  
 Ácido tetrólico, 443, 450, 451.  
 — tetroxisteárico, 455.  
 — tíglico, 437, 445.  
 — tioacético, 540.  
 — tiocarbónico (derivados), 561.  
 Ácido tiocianoico, 554.  
 — tiosalicílico, II, 254.  
 — traquilólico, 640.  
 — tricarbálico, 454, 473, 527.

- Ácido tricloracético, 476.  
 — tridecílico, 388.  
 — trimelítico, II, 261.  
 — trimésico, II, 264.  
 — trimesínico, 499; II, 264.  
 — trimetilacético, 388, 434.  
 — trimetilbencencarbónico, II, 251.  
 Ácido trimetilendicarbónico, II, 2.  
 Ácido trimetilsuccínico, 465.  
 —  $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -trimetiltricarbalílico, 473.  
 Ácido trinitrobenzoico, II, 254, 304.  
 Ácido trioxibenzoico, II, 268.  
 — trioxiglutarico, 525, 702.  
 — trioxiisobutírico, 697.  
 — trioximonocarbónico, 497.  
 — tritiocarbónico, 561.  
 — trópico, II, 251, 402.  
 — umbélico, II, 272.  
 — undecilénico, 435, 437, 446.  
 — undecilico, 388, 435.  
 — undecólico, 450, 452.  
 — úrico, 564, 566.  
 — úvico, 510.  
 — valerianico activo, 434.  
 — — normal, 388, 433.  
 — vanilínico, II, 269.  
 — verátrico, II, 269.  
 — vinilacético, 437, 442.  
 —  $\beta$ -vinilacrílico, 454.  
 — xantogénico, 562.  
 — xantónico, 562.  
 — xerónico, 469.  
 — xilónico, 702.  
 — d-xilónico, 497.  
 — l-xilónico, 497.  
 —  $\beta$ -yodopropiónico, 476.  
 Ácidos, 388.  
 — (coeficientes de afinidad), 390.  
 Ácidos (constantes de afinidad), 392.  
 Ácidos (derivados halogenados), 474.  
 Ácidos (halogenuros), 477.  
 — acetilendicarbónicos, 472.  
 — alcoilsulfúricos, 354.  
 — alquilatónicos, 471.  
 — alkilitacónicos, 470.  
 — alkilmesacónicos, 471.  
 — amargos  $\alpha$  y  $\beta$ , 294.  
 — amidobenzoicos, II, 254.  
 — aminonaftoldisulfónicos, II, 370.  
 Ácidos aminonaftolsulfónicos, II, 369.  
 Ácidos antracencarbónicos, II, 377.  
 Ácidos antracendisulfónicos, II, 377.  
 Ácidos antracensulfónicos, II, 377.  
 Ácidos antraquinonsulfónicos, II, 377.  
 Ácidos aromáticos, II, 247.  
 — — (formación), II, 248.  
 — — bibásicos, II, 261.  
 — — monobásicos, II, 250.  
 — — polibásicos, II, 261, 264.  
 — azobenzoicos, II, 254.  
 — bencendicarbónicos, II, 248.  
 Ácidos bencentetracarbónicos, II, 264.  
 Ácidos bencentricarbónicos, II, 248, 264.  
 Ácidos benzoilsulfónicos, II, 350.  
 Ácidos bibásicos exavalentes, 525.  
 Ácidos bibásicos no saturados, 467.  
 Ácidos bibásicos pentavalentes, 525.  
 Ácidos bibásicos saturados, 456.  
 Ácidos butíricos, 432.  
 — cetónicos (propiedades), 503.  
 Ácidos cetónicos bibásicos, 525.  
 Ácidos  $\beta$ -cetónicos, 500.  
 — con dos dobles enlaces, 453.  
 Ácidos con tres dobles enlaces, 455.  
 Ácidos crotonicos, 437, 441.  
 — cumáricos, II, 251.  
 — de Dahl, II, 369.  
 — diazobenzoicos, II, 254.  
 — difenilcarbónicos, II, 348.  
 — difenilsulfúricos, II, 348.  
 — dinitrobenzoicos, II, 303, 304.  
 Ácidos diolefindicarbónicos, 472.  
 Ácidos dioxibenzoicos, II, 269.  
 Ácidos dioxicinámicos, II, 272.  
 — eptónicos, 493.  
 — etilbenzoicos, II, 251.  
 — exabromoesteáricos, 455.  
 — exaoxiesteáricos, 455.  
 — exónicos, 498.  
 — fenólicos, II, 264.  
 — fenólicos (formación), II, 249.  
 Ácidos fenolsulfónicos, II, 65.  
 Ácidos ftálicos, II, 248.  
 — grasos (constitución) 393.  
 — — (puntos de solidificación de la mezcla), 672.  
 Ácidos grasos (serie acrílica), 437.  
 Ácidos grasos (serie del ácido acetilcarbónico), 450.  
 Ácidos grasos (serie del ácido propiólico), 450.  
 Ácidos grasos (serie diolefinica), 453.  
 Ácidos grasos (serie oleica), 437.  
 Ácidos grasos (serie sorbínica), 453.  
 Ácidos grasos con tres dobles enlaces, 455.  
 Ácidos grasos con triple enlace, 450.  
 Ácidos grasos insolubles, 578.  
 Ácidos grasos monobásicos no saturados, 437.  
 Ácidos grasos monobásicos saturados, 388.  
 Ácidos grasos polibásicos, 456.  
 Ácidos grasos volátiles solubles en agua, 577.  
 Ácidos halogénicos, 474.  
 — hidroftálicos, II, 304.  
 — homospárticos, 548.  
 — isocinámicos, II, 261.  
 — isodurílicos, II, 251.  
 — lácticos, 486.  
 — metilbencencarbónicos, II, 251.  
 Ácidos monobásicos aldehídicos, 498.  
 Ácidos monobásicos cetónicos, 500.  
 Ácidos naftalinsulfónicos, II, 367.  
 Ácidos nafténicos, 118; II, 305.  
 — naftoicos, II, 372.  
 — naftolcarbónicos, II, 366.  
 —  $\beta$ -naftoldisulfónicos, II, 367.  
 Ácidos  $\beta$ -naftolsulfónicos, II, 367.  
 Ácidos negros, 145.  
 — nitrobenzoicos, II, 302, 303.  
 — nitrotrisulfónicos, II, 370.  
 — olefincarbónicos, 437.  
 — — (formación), 438.  
 — olefindicarbónicos, 467.  
 — olefincarbónicos (propiedades), 439.  
 Ácidos olefintetrocarbónicos, 473.

- Ácidos oxibenzoicos, II, 251, 269.  
 Ácidos oxibutíricos, 492.  
 — oxinaftalincarbónicos, II, 366.  
 Ácidos oxinaftoicos, II, 372.  
 — oxiolefincarbónicos, 493.  
 — oxipiridincarbónicos, II, 391.  
 Ácidos oxitoluólicos, II, 251.  
 — pentacarbónicos, II, 391.  
 — pentónicos, 696.  
 — piridindicarbónicos, II, 391.  
 — piridinmonocarbónicos, II, 391.  
 Ácidos piridintricarbónicos, II, 391.  
 Ácidos pirotartáricos, 466.  
 — quinolinbenzocarbóxilicos, II, 412.  
 Ácidos sacarínicos, 497.  
 — succínicos, 464.  
 — sulfonbenzoicos, II, 255.  
 — sulfónicos, 355; II, 52.  
 — tartáricos, 508.  
 — tetrabásicos, 473.  
 — toluicos, II, 251, 260.  
 — tribásicos, 472.  
 — trioxicinámicos, II, 272.  
 — valerianínicos, 433.  
 — xilílicos, II, 251, 260.  
 Acidol, 546.  
 Acidum aceticum, 400.  
 Acilaminas, 543.  
 Acinas, II, 471.  
 Acipenser sturio, II, 637.  
 Ackermann, 602.  
 Acoína, II, 407.  
 Aconitina, II, 392, 393.  
 Aconitum napellus, 473, 527.  
 Acridina, II, 32, 431.  
 Acrodextrinas, 847.  
 Acroleína, 377.  
 Acroleinanilina, II, 411.  
 Acrosa, 699.  
 Actividad óptica, 40.  
 Acumuladores hidráulicos, 620.  
 Achard, 664, 721, 730, 734.  
 Achioté, 605.  
 Achote, 605.  
 Achotillo, 605.  
 Achuete, 605.  
 Adam, 238.  
 Adamkiewicz (reacción), II, 632.  
 Adamsita, II, 205.  
 Adenina, 566, 572.  
 Adoberias, II, 287.  
 Adant, 788.  
 Adler, II, 284.  
 Adonita, 704.  
 Adormidera (composición), 616.  
 Adrenalina, II, 393.  
 Adrenalona, II, 397.  
 Adúcar, II, 529.  
 Afee, II, 374.  
 Agallas de Alepo, II, 274.  
 Agaricus integer, 340.  
 Agave americana, II, 526.  
 Aglutininas, 210.  
 Agramado, II, 521.  
 Agríos (estadística y precios), 536.  
 Agrocotto, 532.  
 Agua destilada (obtención), 777.  
 Agua (ebullición al vacío), 762.  
 Agua (infiltraciones), II, 263.  
 — para cerveza, 294.  
 — vegetal-mineral, 430.  
 Aguas residuarias de las azucareras, 822.  
 Aguardientes, 289.  
 — (envejecimiento artificial), 257.  
 Aguarrás, II, 317.  
 Ahlin, II, 607.  
 Airol, II, 271.  
 Aisinman, 99.  
 Ajenjo (licor), 289.  
 Ajonjolí, 652.  
 Aktien Gesellschaft für Anilin-fabrikation, II, 449, 453.  
 Alambique Salleron, 262.  
 Alambiques, 238.  
 Álamo temblón, 407.  
 Alanina, 492, 545.  
 Alantoína, 565.  
 Albana, II, 330.  
 Alberti, 521.  
 Albertita, 150.  
 Albúmina viviente, 208.  
 Albuminatos, II, 633.  
 Albuminoides, II, 625, 635.  
 Albumosas, II, 633.  
 Alcalamidias, 541.  
 Alcalialbúminas, II, 626.  
 Alcaloides, II, 388, 392.  
 — (la síntesis y la medicina), II, 394.  
 Alcaloides (consumo), II, 398.  
 — (ensayo), II, 392.  
 — (reactivos), II, 393.  
 — (separación), II, 392.  
 Alcanfor  $\beta$ , II, 343.  
 — artificial, II, 319, 345.  
 — ordinario, II, 342.  
 — de Borneo, II, 342.  
 — de lauríneas, II, 342.  
 Alcanfor de matricaria, II, 342, 343.  
 Alcohol de la menta, II, 339.  
 — del Japón, II, 342.  
 Alcanfores, II, 338.  
 Alckermes, 289.  
 Alcohol (alumbrado), 267.  
 — (contadores), 260.  
 — (depuración), 258.  
 — (desnaturalización), 265.  
 — (destilación), 238.  
 — (— de los líquidos fermentados), 238.  
 Alcohol (ebullición al vacío), 762.  
 Alcohol (ensayos), 259.  
 — (estadística), 268.  
 — (motores), 267.  
 — (preparación industrial), 213.  
 Alcohol (rectificación), 247.  
 — (reducción del grado), 265.  
 — (refinación), 258.  
 — (régimen fiscal), 268.  
 — (rendimiento de los cereales), 214.  
 Alcohol (usos), 265.  
 — (utilización de residuos de destilerías), 273.  
 Alcohol absoluto, 197.  
 — acetoisopropílico, 505.  
 — alílico, 327.  
 — amílico, 191.  
 — anísico, II, 243.  
 — bencílico, II, 239.  
 — butílico, 191.  
 — caprílico, 327.  
 — caproílico, 327.  
 — cerílico, 191, 327.  
 — cetílico, 327, 579.  
 — cinámico, II, 239.  
 — coniferílico, II, 245, 640.  
 — cumínico, II, 239.  
 — de aguas sulfúricas, 254.  
 — de cabeza, 247.  
 — de carburo de calcio, 257.  
 — de cola, 247, 248.  
 — de cristalización, 192.  
 — de frutas, 252.  
 — de heces, 255.  
 — de maíz verde, 257.  
 — de melazas, 249.  
 — de orujo, 255.  
 — de pasas, 255.  
 — de remolachas, 249.  
 — de sustancias leñosas, 252.  
 Alcohol decílico, 191.  
 — desnaturalizado, 265.  
 — dodecílico, 191.  
 — enántico, 327.

- Alcohol etílico, 191, 732.  
 — etílico, 191.  
 — — (composición de los vapores), 198.  
 Alcohol etílico (derivados), 324.  
 Alcohol etílico (estado natural), 196.  
 Alcohol etílico (fórmula de constitución), 25.  
 Alcohol etílico (propiedades), 197.  
 Alcohol etílico (puntos de ebullición), 198.  
 Alcohol etílico (reconocimiento), 199.  
 Alcohol etílico (síntesis), 197.  
 — exadecílico, 191, 327.  
 — exílico, 191, 326.  
 — fenílico, II, 55.  
 — fluorénico, II, 242.  
 — furfúrico, II, 382.  
 — ftálico, II, 239.  
 — glicídico, 387.  
 — glucovanilínico, II, 245.  
 — isoamílico (destilación fraccionada), 5.  
 Alcohol isobutílico, 191, 325.  
 — isoexílico, 327.  
 — isopropílico, 191, 325.  
 — melísico, 327.  
 — metílico, 191.  
 — — (destilación fraccionada), 5.  
 Alcohol metílico (ensayos), 194.  
 Alcohol metílico (preparación), 193.  
 Alcohol metílico (propiedades), 192.  
 Alcohol metílico (reconocimiento en el etílico), 260.  
 Alcohol metílico (tabla de pesos específicos), 192.  
 Alcohol metílico (usos y estadística), 195.  
 Alcohol miricílico, 191, 327.  
 — nonílico, 191.  
 — octílico, 191.  
 — octodécílico, 191.  
 — o-oxibencílico, II, 244.  
 — pentadécílico, 191.  
 — propargílico, 328.  
 — propílico, 191.  
 — real, 247.  
 — sintético, 257.  
 — sólido, 198.  
 — tetradécílico, 191.  
 — tridecílico, 191.  
 — trimetílico, 191.  
 — undécílico, 191.  
 Alcohol vanilínico, II, 244.  
 — vinílico, 327.  
 — xililénico, II, 239.  
 — y benceno (destilación fraccionada), 5.  
 Alcoholes, 188.  
 — (cuantivalencia), 338.  
 — (derivados), 343.  
 — (nomenclatura), 189.  
 — aldehídicos, 498.  
 — amílicos, 325.  
 — aromáticos, II, 238.  
 — butílicos, 325.  
 — cetónicos, 500, 505.  
 — — aromáticos, II, 243.  
 — divalentes, 328.  
 — monovalentes (formación), 190.  
 Alcoholes monovalentes (tablas), 191.  
 Alcoholes monovalentes no saturados, 327.  
 Alcoholes monovalentes saturados, 188.  
 Alcoholes octílicos, 327.  
 — polivalentes, 328, 339.  
 — — aldehídicos o cetónicos, 695.  
 Alcoholes primarios, 189.  
 — propílicos, 324.  
 — secundarios, 189.  
 — superiores al etílico, 324.  
 — terciarios, 189.  
 — tetraivalentes, 339.  
 — tolílicos, II, 239.  
 — trivalentes, 330.  
 Alcohólatos, 188.  
 Alcoholeno, 268.  
 Alcoholismo, 277.  
 Alcohometría, 261.  
 Alcohómetros, 262.  
 Alcoilamínicos (grupos), II, 436.  
 Alcoílenos, 161.  
 Aldehidocatalasas, 204.  
 Aldehidina, II, 389.  
 Aldehído acetacético, 507.  
 — acético, 376.  
 — acrílico, 377.  
 — alílico, 377.  
 — anísico, II, 244.  
 — benzoico, II, 239, 310.  
 — — (homólogos), II, 241.  
 — cinámico, II, 241.  
 — crotonico, 378.  
 — cumínico, II, 242.  
 —  $\alpha$ - $\beta$ -xilénico, 699.  
 — fórmico, 370.  
 — glicérico, 499.  
 — glicólico, 499, 697.  
 — industrial, 376.  
 Aldehído levulínico, 507.  
 — nonílico, 377.  
 — pirúvico, 507.  
 — propargílico, 378.  
 — propílico, 376.  
 — protocatéquico, II, 244.  
 — salicílico, II, 243, 244, 310.  
 — valérico, 376.  
 Aldehídos, 367.  
 — compuestos bisulfíticos, 368.  
 Aldehídos (condensación aldehídica), 369.  
 Aldehídos (condensación aldólica), 368.  
 Aldehídos (determinación por el método Strache), 383.  
 Aldehídos (polimerización), 369.  
 Aldehídos (propiedades), 367.  
 — (reacciones), 370.  
 — (reacción de Rimini), 199.  
 — (reacción de Schiff), 199.  
 — aromáticos, II, 239.  
 Aldehídos de radicales no saturados, 377.  
 Aldehídos de radicales saturados, 370.  
 Aldehídos fenólicos, II, 244.  
 Aldina, II, 392.  
 Aldinas, II, 241.  
 Aldoexosas, 696, 703.  
 Aldol, 369, 499.  
 Aldosas, 695.  
 Aldoximas, 369, 379.  
 Alegría, 652.  
 Aleno, 165.  
 Alerce, 407.  
 Aleurites cordata, 659.  
 Alfa, II, 605.  
 Alfílamínicos (grupos), II, 436.  
 Alforfón (almidón), 825, 826.  
 AlgarroBILLA, II, 275.  
 Algodón, 856; II, 509.  
 — (blanqueo), II, 571.  
 — (composición de las semillas), 616.  
 — (consumo), II, 515.  
 — (cultivo en España), II, 509.  
 Algodón (elaboración), II, 516.  
 Algodón (maquinaria de mercerización), II, 594.  
 Algodón (producción), II, 514.  
 Algodón colodión, II, 132, 145.  
 — — (fabricación), II, 146.  
 — fulminante, II, 132.  
 — — (compresión), II, 143.  
 — — (densidad límite de los

- gases de explosión), II, 97.  
 Algodón fulminante (energía de la explosión), II, 36.  
 Algodón fulminante (estabilización), II, 143.  
 Algodón fulminante (fabricación), II, 135.  
 Algodón fulminante (gelatinización), II, 149.  
 Algodón fulminante (inflamación), II, 95.  
 Algodón fulminante (lavado), II, 141.  
 Algodón fulminante (propiedades), II, 134.  
 Algodón fulminante (pulpación), II, 142.  
 Algodón fulminante (usos), II, 144.  
 Algodón fulminante (velocidad de detonación), II, 101.  
 Algodón hidrófilo, II, 135.  
 — hilado (determinación del número), II, 519.  
 Algodón mercerizado, 859, 860; II, 512.  
 Algodón (reconocimiento), II, 514.  
 Algodón pólvora, II, 132.  
 Alilánilina, II, 411.  
 Alileno, 166, 470.  
 Alilo, 175.  
 Aliltiocarbimida, 328.  
 Alingita, 464.  
 Alipina, II, 396, 407.  
 — (anestésicos), 180.  
 Aliso, 407.  
 Alizarina, II, 378.  
 Alizarina (preparación), II, 466.  
 Alizarina S, II, 495.  
 Alizarinastrol B, II, 496.  
 Alizarincianinas, II, 475, 493.  
 Alizarinirisol R, II, 496.  
 Alizarinsafiroil B, II, 496.  
 Alkilamidas, 541.  
 Alkilantrahidruros, II, 377.  
 Alkilenos, 161.  
 Alkilhidroantranoles, II, 377.  
 Alkilhidroxilaminas, 364.  
 Alkilmetálicos (compuestos), 364, 365.  
 Alkilisoureas, 560.  
 Almendras dulces (composición), 616.  
 Almidón, 695, 824.  
 — (análisis), 827.  
 — (determinación en la harina), 215.  
 Almidón (usos, estadística y precios), 845.  
 Almidón animal, 850.  
 — de arroz, 840.  
 — — (blanqueo), 843.  
 — de maíz, 844.  
 — de trigo, 837.  
 — en los vegetales, 202.  
 Almidones, 824.  
 Almidole al xilol, II, 338.  
 — artificial, II, 310, 338.  
 — cabardino, II, 338.  
 — natural, II, 337.  
 Alnus glutinosa, 407.  
 Aloína, II, 640.  
 Aloisomería, 31.  
 Aloxana, II, 387.  
 Aloxantina, 565.  
 Aloysia citriodora, II, 313.  
 Alpaca, II, 502.  
 Alquinas, II, 390.  
 Alquitira, 850.  
 Alquitrán (composición), II, 13.  
 Alquitrán (deshidratación), II, 18.  
 Alquitrán (destilación), II, 16.  
 — (destilación continua), II, 22.  
 Alquitrán (destilación en el vacío), II, 21.  
 Alquitrán (estadística y precio), II, 36.  
 Alquitrán (separación del gas del alumbrado), 67.  
 Alquitrán (sofocadores), II, 20.  
 — de asfalto, 148.  
 — de lignito, 144; II, 15.  
 — de madera, II, 16.  
 — de turba, II, 16.  
 — de hulla, II, 12.  
 — — (productos de destilación), II, 25.  
 Alquitrán mineral, 97.  
 — vegetal, II, 16.  
 All, II, 223.  
 Alleneck, 91.  
 Altramuces, 497.  
 Alvisi, II, 162.  
 Allihn, 215, 708, 818.  
 Amadori, II, 326.  
 Amagat, 264.  
 Amaldi, 278.  
 Amaranto, II, 460.  
 Amarillo al ácido, II, 229, 458.  
 — al alcohol, II, 228.  
 — al azufre, II, 498.  
 — batán O, II, 494.  
 — carbazol, II, 489, 498.  
 — ciba G, II, 476.  
 — cibanona, II, 478.  
 — de acridina, II, 474.  
 — de alizarina C, II, 350.  
 Amarillo de alizarina 5 G, II, 221.  
 Amarillo de alizarina GG, II, 211.  
 Amarillo de anilina, II, 228.  
 — de quinolina, II, 412, 474, 494.  
 Amarillo de antraceno, II, 475, 494.  
 — de Cuba, II, 483.  
 — diamante G, II, 491.  
 — diamina, II, 462.  
 — — M, II, 498.  
 — helindona, II, 477.  
 — índico, II, 458, 475.  
 — — natural, II, 484.  
 — Martins, II, 442, 456.  
 — metanilo, II, 442, 489.  
 — naftol S, II, 388, 494.  
 — — S (preparación), II, 456.  
 — sólido, II, 229, 442, 458.  
 — — al cromo, II, 220.  
 — sólido diamina A, II, 498.  
 Amarillo tiazol, II, 498.  
 — Victoria, II, 457.  
 Amarillos de alizarina, II, 460, 475, 489, 498, 499.  
 Amarillos diamante, II, 460.  
 Amasaderas, 596.  
 — Werner-Pfleiderers, II, 154.  
 Ámbar, 464.  
 — prensado, 464.  
 Ambroide, 464.  
 Ambühl, II, 231.  
 Amelida, 557.  
 Amelina, 557.  
 Ametisi, II, 278.  
 Amidas, 540.  
 — del ácido carbónico, 558.  
 — — málico, 543.  
 — diglicólicas, 543.  
 Amidas, 276.  
 Amidinas, 540, 548, 249.  
 Amidoácidos, 540.  
 Amidoanisolos, II, 221.  
 Amidoazofenileno, II, 196.  
 Amidoazonaftalina, II, 36.  
 Amidocloruros, 548.  
 Amidoderivados de los hidrocaburos aromáticos, II, 193.  
 Amidoguanidina, 563.  
 Amidol, II, 215, 222.  
 Amidotiazol, II, 387.  
 Amidotiofenoles, II, 226.  
 Amidoximas, 551.  
 Amidoxindol, II, 422.  
 Amigdalina, 206, 716; II, 639.  
 Amigdalus communis, II, 313.  
 Amilasa, 202, 203.

- n-Amilbenceno, II, 11.  
 Amilenos, 161, 165; II, 333.  
 Amilo, 175.  
 Amilodextrinas, 847.  
 Amiloideas, 832, 857.  
 Amimidas, 550.  
 Amina del ácido glicólico, 546.  
 Aminas, 360.  
 — (Formación), 361.  
 — (propiedades), 361.  
 Aminoácidos, 485, 540, 543.  
 — (fermentación), 276.  
 Aminoazoicos (derivados), II, 458.  
 p-Aminoazobenceno, II, 223.  
 Aminoazobencenos, II, 227, 236, 431.  
 Aminoazobenzol, II, 434.  
 Aminoazoderivados, II, 234.  
 Aminoazotoluenos, II, 229.  
 Aminobenceno, II, 194, 197.  
 Aminobenzol, II, 197.  
 Aminocetilbenceno, II, 194.  
 Aminoderivados de los hidrocarburos aromáticos, II, 193.  
 Aminoetanoico, 485, 546.  
 Aminoetilbenceno, II, 194.  
 Aminofenoles, II, 213, 219.  
 Aminoisoamilbenceno, II, 194.  
 p-Aminoisobutilbenceno, II, 194.  
 1-Aminonaftalina, II, 361.  
 Aminonaftoles, II, 366.  
 p-Aminoocetilbenceno, II, 194.  
 Aminoocetodecilbenceno, II, 194.  
 Aminopentametilbenceno, II, 194.  
 Aminopropilbenceno, II, 194.  
 Ammondinamita, II, 166.  
 Amonacroleína, 377.  
 Amonal, II, 173.  
 Amonaldehidos, 368.  
 Amylomyces rouxii, 234.  
 Anaerobios, 234.  
 Analgeno, II, 413.  
 Análisis cualitativo, 10.  
 — cuantitativo, 10.  
 — de las substancias orgánicas, 10.  
 Análisis elemental de las substancias orgánicas, II.  
 Ananas, 725.  
 Anaranjado (v. Naranja).  
 — -II, II, 460, 494.  
 — -IV, II, 459.  
 — de acridina, II, 474.  
 — de alizarina, II, 494.  
 — de croceína, II, 460, 494.  
 Anaranjado de metilo, II, 229.  
 — G, II, 460.  
 — Victoria, II, 457.  
 Anate, 605.  
 Anderlini, 51.  
 Andropogon schoenanthus, II, 309.  
 Anestesia espinal o medular, II, 397.  
 Anestesia general y local, II, 395.  
 Anestésicos, 180; II, 395.  
 Anestésina, II, 406.  
 Anestésiforos, II, 406.  
 Anethum foeniculum, II, 316.  
 Anetol, II, 67, 244.  
 Anfótera (reacción), 599.  
 Angele (rallo), 831.  
 Angeli, II, 82.  
 — (ensayo de explosivos), II, 179.  
 Angelica arcangelica, 444.  
 Angelico, 372.  
 Anguilulas del vinagre, 421.  
 Anhídrido acético, 478, 479.  
 — — (preparación), 480.  
 — — (valoración), 480.  
 — benzoico, II, 252.  
 — butírico, 479.  
 — carbónico en las azucaras, 751.  
 Anhídrido caprílico, 479.  
 — caprónico, 479.  
 — diglicólico, 484.  
 — enántico, 479.  
 — esteárico, 479.  
 — etanoico, 479.  
 — ftálico, II, 262, 424.  
 — glicólico, 484.  
 — isobutírico, 479.  
 — isovaleriano, 479.  
 — laurínico, 479.  
 — mecónico, II, 407.  
 — mirístico, 479.  
 — ortosulfaminbenzoico, II, 255.  
 Anhídrido palmítico, 479.  
 — pelargónico, 479.  
 — pirocincónico, 471.  
 — piromelítico, II, 264.  
 — protilglucílico, II, 636.  
 — propiónico, 479.  
 — trimetilacético, 479.  
 Anhídridos, 478.  
 — internos, 457.  
 Anhidrobases, II, 196.  
 Anhidroecgonina, II, 402.  
 Anhidroles, 343.  
 Anilidas, II, 206.  
 Anilina, II, 194, 197.  
 Anilina (aparato de destilación), II, 199.  
 Anilina (aparato de producción), II, 188.  
 Anilina (derivados), II, 201.  
 — (homólogos), II, 208.  
 Anís (licor), 289.  
 Anisaldehído, II, 244.  
 o-Anisidina, II, 219, 221.  
 Anisol, II, 63, 69.  
 Anitina, 156.  
 Annaratone, 349.  
 Anósmicos, 311.  
 Anschütz, II, 376, 464.  
 Anteraea mylitta, II, 538.  
 Anticuaajar, 210.  
 Anticuerpos, 209.  
 Antidiázoicos, II, 231.  
 Antidiázo - p - clorobenceno, II, 231.  
 Antifebrina, II, 206.  
 Antilactasa, 210.  
 Antimorfina, 209.  
 Antinonnina, II, 412.  
 Antipepsina, 210.  
 Antipirina, II, 366, 395.  
 Antipodas ópticos, 33.  
 Antirricina, 210.  
 Antisépticos, 228; II, 58.  
 Antisuero, II, 634.  
 Antitoxinas, 209.  
 Antocianina, II, 275.  
 Antraceno, II, 375.  
 — (productos de sustitución), II, 377.  
 Antracrisona, II, 377.  
 Antractylis gummifera, 372.  
 Anragalol, II, 377.  
 Antrahidroquinonas, II, 377.  
 β-Antramina, II, 377.  
 Antranilo, II, 255.  
 Antranol, 501; II, 377, 378.  
 Antrapurpurina, II, 377.  
 Antraquinona, II, 377, 430.  
 Antraquinonacina, II, 430.  
 Antraquinonimidas, II, 477.  
 Antraquinonmonosulfonato sódico, II, 379.  
 Antrarrufina, II, 377.  
 Antrol, II, 377.  
 Antrona, 50; II, 377.  
 Añil, II, 417.  
 Aphis chinensis, II, 274.  
 Apigenina, II, 414.  
 Apostolo, II, 286.  
 Appleyard, II, 507, 567.  
 Apresto de los tejidos, II, 588.  
 Apresto sublime, II, 593.  
 Arabana, 700.  
 Arabinosas, 697, 700, 704.

- Arabita, 340, 702.  
 Arachis hypogaea, 446, 653.  
 Arak, 289.  
 Arata, II, 279.  
 Arbutina, II, 640.  
 Arce sacarino, 725.  
 Arche, II, 216.  
 Areca catecu, II, 485.  
 Arenella, 538.  
 Argand, 238.  
 Arginina, 497; II, 633.  
 Arilo, II, 49, 230.  
 Aristol, II, 67.  
 Aristoquinina, II, 408.  
 Armeniaca vulgaris, II, 313.  
 Armonía de las coloraciones, II, 446.  
 Armstrong, II, 6, 113, 342.  
 — (acumuladores hidráulicos), 620.  
 Arnandon, II, 279.  
 Aromas naturales, II, 307.  
 Aromáticos (compuestos), II, 5.  
 Arsinas, 364.  
 Artemisia absinthium, II, 313.  
 Arraclán, 407.  
 — (carbón), II, 106.  
 Arreguine, 4.  
 Arrhenius, 209, 211.  
 Arroz (almidón), 825, 826, 840.  
 — (producción), 840.  
 Asafétida, II, 70.  
 Ascomicetos, 201.  
 Aschans, 99, 100; II, 333.  
 Asfaltado de pavimentos, 150.  
 Asfalteno, 149.  
 Asfaltita, 150.  
 Asfalto, 148.  
 — (v. Alquitrán mineral).  
 — (estadística), 150.  
 — artificial, 149.  
 Aso, 204.  
 Aspargina, 548.  
 Aspartamida, 548.  
 Asparragina, 548.  
 Asparraguina, 548.  
 Aspergillus gallomyces, II, 271.  
 Aspergillus niger, 200.  
 — orizae, 234.  
 Asperula odorata, II, 274, 310.  
 Aspirina, II, 268.  
 Astatki, 115.  
 — (v. Masut).  
 Asteria rubens, 209.  
 Astrocaryum acaule, 645.  
 — vulgare, 645.  
 Astruc, 282.  
 Atanquía, II, 529.  
 Atenuación en las fermentaciones, 232.  
 Atola, 605.  
 Atole, 289.  
 Atoxil, II, 223.  
 Atropa belladonna, II, 401.  
 Atropina, II, 392, 393, 401.  
 Aubepine, II, 66.  
 Audemars, II, 545.  
 Audouin, 67.  
 Auerbach, 371.  
 Auramina, II, 349, 442.  
 — (preparación), II, 467.  
 — en los aceites, 634.  
 — O, II, 498.  
 Aurancia, II, 205, 442.  
 Aurina, II, 352, 442, 468.  
 Auschkap, II, 4-7.  
 Austin, II, 176.  
 Autoclaves Henze, 215.  
 — para saponificación, 661.  
 Autovapor, 777.  
 Auwer, 379.  
 Auximonas, II, 643.  
 Auxocromos, II, 431.  
 Avellano (carbón), II, 106.  
 Avena (almidón), 826, 827.  
 Avenarius, II, 34.  
 Avicena, II, 394.  
 Avogadro, 22.  
 Azimidocompuestos, II, 196.  
 Azobenceno, II, 226, 429.  
 Azocarmin al ácido B, II, 496.  
 Azococcina 2 R, II, 367.  
 Azocochinilla, II, 220.  
 Azocromina, II, 220.  
 Azoderivados, II, 226.  
 Azodicarbonamida, 563.  
 Azoeosina, II, 220.  
 Azoflavina, II, 494.  
 Azofucsina G, II, 495.  
 Azofucsinas, II, 461.  
 Azolitmina, II, 483.  
 Azonegro ácido 3 B L, II, 493.  
 Azorrubí, II, 369.  
 — S, II, 460.  
 Azotolueno, II, 227.  
 Azoxazol, II, 388.  
 Azoxibenceno, II, 226, 227.  
 Azoxiderivados, II, 227, 459.  
 Azoxiestilbeno, II, 462.  
 Azúcar (centrifugación), 783.  
 — (clarificación), 783.  
 — (cobertura), 783.  
 — (combustión catalítica), 723; II, 635.  
 Azúcar (coste de producción), 795.  
 Azúcar (estadística), 796.  
 — (extracción de las remolachas), 734.  
 Azúcar (grados Brix), 810.  
 — (peso específico de las soluciones), 810.  
 Azúcar (producción), 804.  
 — (refinación), 785.  
 — (rendimiento), 785.  
 — de almidón, 706.  
 — de bellotas, II, 73.  
 — de caña, 721.  
 — — (estadística), 803.  
 — de fruta, 712.  
 — de leche, 718.  
 — de remolacha (cocción de los zumos), 780.  
 Azúcar de remolacha (concentración de los zumos), 761.  
 Azúcar de remolacha (estadística), 802.  
 Azúcar de remolacha (extracción por difusión), 738.  
 Azúcar de remolacha (historia), 734.  
 Azúcar de remolacha (procedimiento de Steffen), 746.  
 Azúcar de Saturno, 429.  
 — de uva, 706, 707.  
 — de los músculos, II, 74.  
 — invertido, 707, 722.  
 — — (constantes), 816.  
 — molido, 789.  
 — quemado, 710.  
 Azúcares, 695.  
 — (análisis de las mezclas), 818.  
 Azúcares (cociente de pureza), 818.  
 Azúcares (constantes), 816.  
 — (densidad real), 818.  
 — (ensayo cuantitativo), 819.  
 — (ensayos químicos), 817.  
 — (licor de Fehling), 817.  
 — (no azúcar), 818.  
 — (origen en los animales), 699.  
 Azúcares (origen en los vegetales), 698.  
 Azúcares (reactivo de Soldaini), 819.  
 Azucareras, 724.  
 — (aguas residuarias), 822.  
 Azufre (determinación en las sustancias orgánicas), 18.  
 Azufre (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 11.  
 Azul al azufre, II, 498.

Azul al cromo, II, 366.  
 — alcalino 4 B, II, 496.  
 — Capri, II, 470.  
 — carmín, II, 496.  
 — — pat., II, 468.  
 — — V, II, 496.  
 — ciba, II, 475.  
 — congo 2 B, II, 368.  
 — cromotropo, II, 372.  
 — de alizarina, II, 475, 493, 496.  
 Azul de amina 6 G, II, 369.  
 — de antraceno, II, 475.  
 — de metileno, II, 442.  
 — — (preparación), II, 470.  
 — diamante 2 R, II, 367.  
 — diamina, II, 371, 462, 497.  
 — — 6 G, II, 366.  
 — — BX, II, 367.  
 — diaminógeno BB, II, 368, 497.  
 Azul dianilo, II, 372.  
 — hidrona, II, 478.  
 — indantreno, II, 477.  
 — lanacilo BB, II, 366, 496.  
 — meldoia, II, 490.  
 — naftol, II, 364, 470.  
 — Nilo, II, 470, 496.  
 — noche, II, 364.  
 — oxamina, II, 497.  
 — para lana R, II, 496.  
 — puro immedial, II, 498.  
 — sólido al ácido, II, 221.  
 — victoria B, II, 363, 493.  
 Azules immedial, II, 220.  
 Azurina brillante 5 G, II, 497.

**B**

Bacilos, 201.  
 Bacillus aceticus, 420.  
 — acidi laevilactici, 492.  
 — acidificans longissimus, 230.  
 Bacillus butilicus, 325.  
 — butyricus, 433.  
 — Delbrücki, 226, 230.  
 — ethaceticus, 497.  
 — saprogeneo vini, 515.  
 Bacterias, 201.  
 — cromógenas, II, 448.  
 Bacteriolisinas, 210.  
 Bacteriología, 200.  
 Bacterium aceti, 420.  
 — sorbose, 341.  
 Bach, 204.  
 Bachots, 835.  
 Badische Anilin u. Soda-fabrik, 166, 559; II, 332, 422, 423, 449.  
 Baer, 278.

Baeyer, 26, 32, 162, 697, 698; II, 2, 6, 60, 304, 306, 348, 380, 421, 433, 449.  
 Baeyer (reacción), 163.  
 — (síntesis del indigo), II, 422.  
 Bagazo, 728.  
 Baglioni, 238.  
 Bain, 678.  
 Båhkeland, II, 60, 62.  
 Bakelita, II, 60, 374.  
 — (usos), II, 63.  
 Balata, II, 330.  
 — (vulcanización), II, 326.  
 Baldrati, II, 418.  
 Balistita, II, 155, 157.  
 Balling, 829.  
 — (tabla), 302.  
 Bamberger, 557; II, 358, 373.  
 Baño de arena, 3.  
 Baphia nitida, II, 485.  
 Bar, 212.  
 Barassi, II, 279.  
 Barbé, 588, 679.  
 Barbet, 248, 281.  
 — (calderas), 347.  
 Barboni, 712.  
 Bardach, II, 635.  
 Bardin, 376.  
 Bardy, II, 449.  
 Barfoed (reactivo), 708.  
 Barnices, 580.  
 — al óleo, 640.  
 — cocidos, 641.  
 — de litógrafos, 641.  
 — en frío, 641.  
 Bari, II, 224.  
 Baruch, 448.  
 Barwood, II, 485.  
 Barrilete, 65.  
 Baschieri, II, 142.  
 Bases aldehídicas, II, 196.  
 — arsónicas cuaternarias, 365.  
 Bases cuaternarias, II, 196.  
 — vegetales, II, 392.  
 Basilio Valentín, 48.  
 Bassani, 156.  
 Bassei, 524.  
 Bassi, II, 528.  
 Bastol, 710.  
 Batería de difusores, 740.  
 Batocromos, II, 429.  
 Batuecas, 164.  
 Baubigny, II, 449.  
 Baudouin, 633.  
 — (reacción), 596.  
 Bauer, 228, 293, 426, 429, 472.  
 Baumann, 155, 156; II, 252, 395, 472.  
 Baumert, 215, 827.

Baur, 699; II, 310, 338.  
 Bauschlicher, 429.  
 Bayer, 351, 853; II, 268, 331, 332, 333, 396, 408.  
 Beadle, 853; II, 548.  
 Beale (aspiradores para el gas), 77.  
 Beam, 578, 605.  
 Bebidas alcohólicas, 277.  
 Beck, II, 17.  
 Becker, 98.  
 Beckerita, 464.  
 Beckmann, 453.  
 — (transposición), 379; II, 243.  
 Béchamp, II, 134, 135, 197, 223.  
 Bedford, 455, 613.  
 Béhal, II, 344.  
 Beham, II, 104.  
 Behm, 753.  
 Behr, 846.  
 Behrend, 829.  
 Behring, 210, 211.  
 Beilby, 152.  
 Beker, II, 591.  
 Belford, II, 327.  
 Beltrami, II, 516.  
 Beltzer, II, 555.  
 Belliez (ensayo del aceite), 633.  
 Bellucci, 579.  
 Bencenazobenceno, II, 226.  
 Benzenazodimetilanilina, II, 236.  
 Bencendimetildioicos, II, 248.  
 Bencenexametiloxaico, II, 248.  
 Bencénico (radical), II, 49.  
 Bencenilo, II, 49.  
 Bencenmetiloico, II, 248.  
 Benceno, II, 11, 37.  
 — (constitución), II, 6.  
 — (derivados), II, 5.  
 — (derivados isómeros), II, 7.  
 — (destilación), II, 39.  
 — (estadística), II, 44.  
 — (formación), II, 10.  
 — (fórmula), II, 6.  
 — (productos de sustitución halogenados), II, 48.  
 Benceno purísimo, II, 44  
 — y alcohol (destilación fraccionada), 5.  
 Bencensulfamidas, II, 52.  
 Bencensulfocloruro, II, 52.  
 Bencensulfonato sódico, II, 57.  
 Bencentrimetiltrioicos, II, 248.  
 Bencidina, II, 230, 347, 461.  
 Bencilamina, II, 209.  
 Bencilanilina, II, 205.

- Bencildioximas, II, 354.  
 Bencileno, II, 49.  
 Bencilfenilamina, II, 205.  
 Bencilfenilhidracina, II, 238.  
 Bencilideno, II, 49.  
 Bencilo, II, 49, 354.  
 Bencimidazoles, II, 196.  
 Bencina (consumo), 128.  
 — (ebullición al vacío), 762.  
 — (estadística), 129.  
 — (precio), 128.  
 — de alquitrán, II, 37.  
 — de lignito, II, 15.  
 — disolvente, 128.  
 — para lavar, 128.  
 — para motores pesados, 128.  
 — quitamanchas, 128.  
 Bencinas (destilación por el método de Cracking), 127.  
 Bencinas (elaboración), 126.  
 — (rectificación), 128.  
*Benedikt*, 494, 665.  
*Benrup*, 61.  
*Benyschek*, 156.  
*Benz*, II, 486.  
 Benzácida, II, 253.  
 Benzal, II, 49.  
 Benzalacina, II, 243.  
 Benzal cetona, II, 242.  
 Benzaldehído (ebullición al vacío), 762.  
 Benzaldoximas, II, 242.  
 Benzamida, II, 253.  
 Benzanilida, II, 208, 252.  
 Benzantrona, II, 477.  
 Benzazurina G, II, 348.  
 Benzhidracida, II, 253.  
 Benzhidrol, II, 242, 348.  
 Benzidam, II, 197.  
 Benzoanaranjado R, II, 498.  
 Benzoato de calcio, II, 250.  
 — de etilo, II, 253.  
 Benzoazul, II, 497.  
 Benzoazurina II, 462, 468.  
 — G, II, 367.  
 — 3 G, II, 368.  
 — GGG, II, 497.  
 Benzofenona, II, 242, 349.  
 Benzofenonoxima, II, 243.  
 Benzoflavina, II, 474.  
 Benzofurfurano, II, 414.  
 Benzoi azoimida, II, 253.  
 Benzoi carbinol, II, 247.  
 Benzoi cetona, II, 242.  
 Benzoi glicocola, 546.  
 Benzoilo, 21; II, 49.  
 Benzoi salicina, II, 640.  
 Benzoi tropina, II, 396.  
 Benzoina, II, 354.  
 Benzol, II, 11, 37.  
 — (ensayos), II, 43.  
 Benzol (fabricación con naf-ta), 131.  
 Benzol artificial, II, 38.  
 Benzol cetofenona, II, 242.  
 Benzolfenilhidrazona, II, 243.  
 Benzólico (radical), II, 49.  
 Benzonaranja, II, 369.  
 Benzonegroazul G, II, 497.  
 Benzonitrilo, II, 234.  
 Benzonitrol, II, 463.  
 Benzopardos, II, 462, 499.  
 Benzopinacona, II, 242.  
 Benzopirrol, II, 414.  
 Benzopurpurina 4 B, II, 347, 499.  
 Benzopurpurina, 4 B y 10 B, II, 369.  
 Benzoquinona, II, 74, 429.  
 Benzorrojos, II, 462.  
 Benzotiofeno, II, 414.  
 Benzotricloruro, II, 51.  
*Berard*, 238.  
 Berberina, II, 404.  
*Berg*, 829; II, 537.  
 Bergamota, 529.  
*Bergins*, II, 58.  
*Bergmann*, 410; II, 566.  
*Bergreen*, 745.  
*Bergstrom*, 253.  
 Beri-beri, II, 642.  
*Berlinerblau*, II, 221.  
*Bernstein*, II, 326.  
*Bertagnini*, II, 310.  
*Bertheim*, II, 222, 223.  
*Berthelot*, 4, 50, 97, 168, 197, 257, 330, 338, 394, 573, 671, 698; II, 99, 104.  
*Berthollet*, 48; II, 104, 162.  
*Bertrand*, 204, 701.  
*Berzelius*, 1, 22, 48, 345, 420; II, 272, 283.  
*Berzelius* (análisis de las sustancias orgánicas), 11.  
*Berzelius* (estereoisomería), 27.  
*Besson*, 183.  
 Beta marítima, 730.  
 — vulgaris, 724, 730.  
 Betaína, 486, 546.  
*Bethell*, II, 12, 30.  
 Betol, II, 366.  
*Betti*, 696.  
 Betula alba, 407.  
 Betún, 148.  
 — para calzado, II, 14.  
*Bevan*, 703, 851, 855, 857, 858, 859; II, 548, 610, 611.  
*Bevling*, II, 169.  
*Bezdzich*, II, 478.  
 Bialdehidos, 498.  
*Bianchi*, 728.  
 Biazoi cos (colorantes), II, 461.  
*Bickford*, II, 171.  
 Bicloro-1-2-etano, 179.  
 Bicloruro de monometilarsé-nico, 365.  
*Bichel*, II, 89, 100, 163.  
*Biehler*, II, 636.  
*Bielefeld*, II, 170.  
*Biginelli*, II, 273, 409.  
 Bija, 605.  
 Biliares (compuestos), II, 641.  
 Bilifucsina, II, 641.  
 Bilineurina, 385.  
 Bilirrubina, II, 641.  
 Biliverdina, II, 641.  
*Bilz*, 211, 847; II, 568.  
*Binet*, 674.  
 Binitranilina, II, 212.  
 Binitro- $\alpha$ -naftolato sódico, II, 456.  
 Binitroacetanilida, II, 224.  
 m-Binitroazobenceno, II, 81.  
 Binitrocelulosa, II, 133.  
 Binitroclorobenceno, II, 90.  
 Binitrofenoles, II, 214.  
 Binitronaftalinas, II, 360.  
 Binitrotolueno, II, 84.  
*Binney*, 98.  
 Biógeno, 208.  
 Biosas (hidrólisis), 717.  
*Biol*, 104.  
 Bioxalato potásico, 460.  
 p-Bioxiexametileno, II, 305.  
*Bischoff*, 471.  
 — (origen del petróleo), 98.  
*Bisow*, II, 326.  
 Bisulfato de quinina, II, 408.  
 Bisulfuro de etilo, 353.  
 Bisulfuro de fenilo, II, 225.  
 Bitartrato potásico, 511.  
*Bitter*, 642.  
 Biuret, 561.  
 — (reacción), II, 626.  
 Bixa orellana, 605; II, 480.  
 Bixina, II, 480.  
*Bizio*, 55.  
*Bizioli*, II, 443.  
 Black-Wattle-bark, II, 275.  
 Blanco de ballena, 608.  
*Blank*, 371.  
 Blanquita, 729, 787.  
 Blastomicetos, 201.  
*Blach*, II, 327.  
 Blown oil, 582.  
*Blumenthal*, 238.  
*Blumer*, II, 60.  
*Block*, 784.  
 — (cristalizadores), 782.  
*Bode*, 215, 827.

- Boehmeria utilis, etc., II, 526.  
 Boehringcr, II, 290, 362.  
 Boerhave, 421.  
 Boes, II, 373.  
 Böhm, 163; II, 475.  
 Boidin, 234, 236.  
 Bolin, 204.  
 Bolley, II, 508.  
 Bombyx mori, II, 527.  
 — processionea, 394.  
 — Yamamai, II, 537.  
 Bonelli, 491.  
 Bonelli-Fabbr. ital. materie coloranti, II, 451.  
 Bono, 250.  
 Bonrepos, 725.  
 Booby, 248.  
 Borck, II, 55.  
 Bordas, 599, 602.  
 Bordet, II, 634.  
 Borghesani, 407.  
 Borlanda (v. Vinaza).  
 Borneol, II, 339, 342.  
 Bornesita, II, 74.  
 Bornhardt, II, 172.  
 Börnstein, II, 16.  
 Bornträger, 282.  
 Borodin, II, 486.  
 Borujo, 632.  
 Borzi, II, 516.  
 Bosia, 265.  
 Bosques (estadística), II, 621.  
 Bosse, 748.  
 Botrytis Bassiana, II, 528.  
 Bottaro, 661.  
 Böttcher, II, 636.  
 Böttger, II, 133.  
 Bottiger, II, 461.  
 Bottlomey, II, 643.  
 Bougault, II, 67.  
 Boule, 763.  
 Boulton, II, 30.  
 Boutmy, II, 122.  
 Bouveault, II, 342.  
 Bouvier, II, 13.  
 Boysen, 206.  
 Boysen Jensen, 222.  
 Braasch, 226.  
 Braconnot, 252, 330; II, 132.  
 Bradolitos, II, 352.  
 Brandley, II, 278.  
 Brasileina, II, 484.  
 Brasileto, II, 484.  
 Brasilina, II, 484.  
 Brassica campestris, 656.  
 — napus, 656.  
 Bräunlich, 118; II, 69.  
 Bräutigam, 371.  
 Brea mineral, II, 35.  
 Bréandat, II, 642.  
 Bréant, II, 30.  
 Bredt, 7; II, 342, 343.  
 Bregeat, 350.  
 Bréguet, II, 172.  
 Bretonnière, II, 441, 478.  
 Briem, 730.  
 Briggs, 855.  
 Brillantina, II, 300.  
 Brinck y Hübner, 621.  
 British Dyestuffs Co., II, 451.  
 British-gum, 848; II, 564.  
 Brix (grados), 810.  
 Brochet, 494.  
 Brodhun, 93.  
 Bromo (determinación en las sustancias orgánicas), 17.  
 Bromo (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 11.  
 α-Bromocumarona, II, 414.  
 α-Bromoestirolo, II, 52.  
 β-Bromoestirolo, II, 52.  
 Bromofenol, II, 64.  
 Bromoformo, 175.  
 Bromotoluenos, II, 49.  
 Bromometilfurfurolo, 703.  
 Bromonitrilina, II, 233.  
 Bromoxilonato de cadmio, 701.  
 Bromuro de alilo, 187.  
 — de bencilo, II, 49, 51.  
 — de butirilo, 478.  
 — de diazobenceno, II, 234.  
 — de etileno, 179.  
 — de etilmagnesio, 366.  
 — de fenacilo, II, 247.  
 — de fenildiazonio, II, 234.  
 — de isobutirilo, 478.  
 — de isovalerilo, 478.  
 — de ortobromobencilo, II, 376.  
 Bromuro de propionilo, 478.  
 — de vinilo, 175.  
 Bromuros alcohólicos, 175.  
 Bronce diamina, II, 499.  
 — — G, II, 371.  
 Bronnert, II, 547.  
 Brooke, II, 449.  
 Broossard-Vidal, 264.  
 Brown-Séguar, II, 395.  
 Brownsdon, II, 168, 170.  
 Brucina, II, 392, 393, 407.  
 Brun, 70, 98.  
 Brunet, II, 18.  
 Bruni, II, 326, 327.  
 Bryson, 152.  
 Bruckner-Speads, 112.  
 Buchta, 657.  
 Buchner, 202, 206, 210, 221, 528; II, 636.  
 Bueb, 62, 67, 72.  
 Bucherer, II, 461, 473.  
 Bühler, 410.  
 Buignet, 282.  
 Buisine, 381, 588, 679.  
 Bujia decimal, 91.  
 Bujias (análisis), 676.  
 — (estadística), 675.  
 — (fabricación), 670.  
 — (formación), 672.  
 — (historia), 670.  
 — (tratamiento de las grasas), 660.  
 Bülmann, II, 261.  
 Bunsen, 21, 365; II, 223.  
 — (fotómetro), 91.  
 Buntrock, II, 513.  
 Burdeos ciba B, II, 476.  
 — de alizarina B, II, 495.  
 — G, II, 368.  
 — de alizarina W, II, 367.  
 — indantreno, II, 477.  
 — S, II, 460.  
 Burkheiser, 75.  
 Burnett, II, 3'.  
 Burt, II, 30.  
 Burton, 666.  
 Burujo, 632.  
 Bussy, 282.  
 Butadieno, 173.  
 Butandieno, 165.  
 Butandioico, 464.  
 Butandiona, 506.  
 Butano normal (propiedades), 52.  
 Butanoico, 432.  
 Butanol, 325.  
 Butanoldioico, 5° 8.  
 Butanolona, 505.  
 Butanona, 383.  
 Butanondioico, 525.  
 Butanos, 47.  
 — (isómeros), 52.  
 Butantetrolo, 340.  
 Butantrioloico, 497.  
 Butendioico-cis, 470.  
 Butendioico-trans, 468.  
 1-Butenoico, 442.  
 Butenos, 165.  
 Butilbencenos, II, 11.  
 Butilenos, 161, 165.  
 Butilo, 44, 175.  
 Butindioico, 472.  
 2-Butino, 166.  
 3-Butino, 166.  
 2-Butinoico, 451.  
 Butiramida, 543.  
 Butirato de calcio, 433.  
 — etílico, 576.  
 Butirómetro, 603.  
 Butirorrefractómetro, 581.  
 Butlerow, 698.  
 Büttner, 274, 746, 828.

Buzzi, II, 487.  
Byasson, 97.

## C

- Cabras (población cabría), II, 503.  
Cabras (razas), 502.  
Cacahuete, 653.  
Cacahuetes (composición), 616.  
Cacao, 567.  
Caciento, 605.  
Cacodilo, 21, 365.  
Cachalote, 608.  
Cachemira, II, 502.  
Cachú, II, 485.  
Cachunde, II, 277, 485.  
Cadarzo, II, 529.  
Cadaverina, 386.  
Cadenas hidrocarburadas, 46.  
Cadenas laterales (hipótesis de Ehrlich), 208.  
Caesalpinia brasilensis, II, 481.  
Caesalpinia brevifolia, II, 275.  
Caesalpinia coriaria, 275.  
Café, 568.  
— (substitutivos), 570.  
Cafearina, 568.  
Cafeína, 566, 568; II, 392, 393.  
Cafeona, 568.  
Cafeto, 568.  
Cagniard de Latour, 199.  
Cahours, II, 310.  
Caiti, 238.  
Cakes de índigo, II, 419.  
Cal en las azucareras, 751.  
Calandrias, II, 592.  
Calciclanamida, 556.  
Calcona, II, 242.  
Caldana, 494.  
Calderas-vagones para la destilación del petróleo, 113.  
Calicantos, II, 280.  
Calientavino, 241.  
Calmette, 234, 236, 710; II, 419.  
Calor de combustión, 37, 38.  
— de formación, 37, 38.  
— de neutralización, 38.  
Calorímetro de Junker, 89.  
Cámara húmeda, 223.  
Cambaçeres, 670.  
Cambí, 554.  
Cámara de oxidación, II, 598.  
Camera agrumaria, 532.  
Campeche, II, 480, 493, 500.  
Camwood, II, 485.  
Candelita, 616.  
Candia, 519.  
Canfano, II, 316, 319.  
Canfeno, II, 319.  
Canfolida, II, 342.  
Cannabis sativa, II, 522.  
Cannizzaro, II, 51, 610.  
Cantaridina, II, 641.  
Cantoni, 516.  
Canzoneri, 632.  
Caña de azúcar, 724, 726.  
— — (cultivo en España), 807.  
Caña de maíz, 725.  
— manteiga, 728.  
— preta, 728.  
Cañamiel, 726.  
Cañamiza, II, 522.  
Cañamo, II, 522.  
— (carbón de tallos), II, 106.  
— (estadística), II, 523, 526.  
— de Manila, II, 527.  
Cañamones (composición), 616.  
Capilarímetro, 265.  
Capoteani, II, 204.  
Caprileno, 165.  
Caramelo, 710.  
Carano, II, 316.  
Carbacida, 560.  
Carbamida, 559.  
Carbamidato amónico, 558.  
Carbamídicos (compuestos), 561.  
Carbazol, II, 34, 348, 375, 414.  
Carbenos, 149.  
Carbilaminas, 360; II, 195.  
Carbinol, 189.  
— (v. Alcohol metílico).  
Carbodifenilimida, 557.  
Carbodiimida, 557.  
Carbodinamita, II, 131.  
Carbohidracida, 560.  
Carbolíneo, II, 31, 34.  
Carbolol, II, 26.  
Carbón animal (revivificación), 786.  
Carbón bituminoso, 155.  
— de vinazas, 790.  
Carbones para gas, 56.  
Carbonato de guayacol, II, 69.  
Carbonato de quinina, II, 408.  
— etílico, 558.  
Carbonílicos (compuestos), 561.  
Carbonilquinina, II, 409.  
Carbonitas, II, 93, 131, 164.  
Carbono (determinación en las sustancias orgánicas), 11.  
Carbono (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 10.  
Carbono asimétrico, 27, 28.  
— tetraédrico, 27.  
Carbostirilo, II, 412.  
Carboxihemoglobina, II, 635.  
Carboxilo, 189; II, 49.  
Carburo de calcio (obtención de ácido acético), 416.  
Carburo de calcio (obtención de alcohol), 257.  
Carcel (lámpara), 91.  
Card, II, 30.  
Cardas, II, 590.  
Cardencha, II, 591.  
Cardenillo, 431.  
— cristalizado, 431.  
Cardo de laneros, II, 591.  
Carini, II, 292.  
Cariofileno, II, 321.  
Carius, II, 17, 18.  
Carles, 511, 514, 516.  
Carmin de índigo, II, 421.  
Caro, II, 449, 456, 458.  
Carona, II, 339.  
Carotina, II, 537.  
Carpe, 407.  
Carpinus betulus, 407.  
Cartones para techumbres, II, 29, 35.  
Carvacrilamina, II, 194.  
Carvacrol, II, 55, 339.  
Carveno, II, 307, 312.  
Carvol, II, 340.  
Carvomentol, II, 338, 339.  
Carvomentona, II, 339.  
Carvona, II, 340.  
Carracido, 222.  
Carraseo (aparato de combustión de sustancias orgánicas), 13.  
Carrer, II, 224.  
Caseína, 601; II, 632.  
Caseínas vegetales, II, 632.  
Cassella & Co., II, 449.  
Castanea vesca, II, 275.  
Castaño (tanino), II, 275, 277.  
— de Indias (tanino) II, 277.  
Castel'franco, 678.  
Castellano, 11.  
Castelli, II, 225.  
Catalana Agrícola Algodonera, II, 511.  
Catalano, 372.  
Catalasa, 204.  
Cataldi, II, 610, 611.  
Catalisol, 171.  
Catalizadores húmedos, 573.  
— inorgánicos y orgánicos, 205.

- Catecol, II, 639.  
 Catecú, II, 485.  
 Catequina, II, 63, 274.  
 Cato, II, 277, 485.  
 — al azufre R, II, 499.  
 — de Laval, II, 478.  
 — immedial O, II, 409.  
 Caucho, II, 321.  
 — (coagulación), II, 322.  
 — (coeficiente de vulcanización), II, 329.  
 Caucho (conservación), II, 327.  
 Caucho (elaboración), II, 324.  
 — (estadística y precios) II, 333.  
 Caucho (formas comerciales), II, 323.  
 Caucho (hoja aserrada o inglesa), II, 325.  
 Caucho (plantaciones), II, 322.  
 Caucho (producción), II, 334.  
 — (propiedades), II, 324.  
 — (regeneración), II, 327.  
 — (substitutivos), II, 330.  
 — (usos), II, 329.  
 — (variedades), II, 323.  
 — (vulcanización), 325.  
 — al ácido carbónico, II, 333.  
 — ozono, II, 333.  
 — artificial, II, 330.  
 — sintético, II, 330.  
*Caventon*, II, 394.  
*Cazzani*, II, 223.  
 Cebada, 291.  
 — (almidón), 825, 826.  
 — (germinación), 297.  
 — (hinchamiento), 296.  
 — (potencia germinativa), 298.  
 Cebos para explosivos, II, 167, 169.  
*Cederkreutz*, 170.  
*Cedford*, 85.  
 Cedreno, II, 321.  
 Ceiba pentandra, 651.  
 Celasa, 203.  
 Celita, 853.  
 Celofana, II, 557.  
 Celuloide, 854; II, 343.  
 Celulosa, 695, 824, 851.  
 — (determinación en la madera), II, 603.  
 Celulosa (reactivo de Schweitzer), 852.  
 Celulosa (sodiooxantogenato), II, 549.  
*Cellier*, 238.  
 Centeno (almidón), 825, 826.  
 Centímetro cúbico Mohr, 814.  
 Centímetro cúbico verdadero, 814.  
 Centrifugas 783, 788.  
 — para algodón fulminante, II, 139.  
 Cera amarilla, 584.  
 — carnauba, 584.  
 — de abejas, 584.  
 — de algas, 98.  
 — de extracción, 158.  
 — de fusión, 158.  
 — japonesa, 584.  
 — montana, 143.  
 — mineral, 157.  
 — vegetal, 584.  
 — virgen, 584.  
 Ceras, 583.  
 — (saponificación), 586.  
 Cereales (determinación del almidón), 215.  
 Cereales (rendimiento en alcohol), 214.  
 Cerebrina, II, 395, 641.  
 Ceresina, 160.  
 Cerotato de cerilo, 576.  
 Ceroteno, 161, 165.  
 Cerotina, 327.  
 Cerveza, 290.  
 — (análisis), 320.  
 — (composición), 320.  
 — (estadística), 321.  
 — (expedición), 317.  
 — (extracto), 313.  
 — (fermentación), 309.  
 — (grado de atenuación), 313.  
 — (heces del mosto), 307.  
 — (maltaje), 297.  
 — (pastorización), 318.  
 — (preparación del mosto), 304.  
 Cerveza (procedimiento Nathan-Bolze), 315.  
 Cerveza (refresca por el mosto), 309.  
 Cerveza (toneles), 317.  
 — sin alcohol, 319.  
 — Stout, 320.  
 Cetenas, 383.  
 Ceteno, 161.  
 Cetilbenceno, II, 11.  
 Cetoaldehidos, 500, 507.  
 Cetoametileno, II, 3.  
 Cetoexametileno, II, 3, 304.  
 Cetoexosas, 696, 703.  
 Cetona de Michler, II, 349.  
 Cetonas, 367, 378.  
 — aromáticas, II, 242.  
 — divalentes, 500.  
 Cetónica y enólica (formas), 500.  
 Cetopentametileno, II, 3.  
 Cetosas, 696.  
 Cetoximas, II, 243.  
 Cevadina, II, 402.  
 Ciamelida, 551.  
*Ciamician*, 716; II, 4, 396.  
 Cianácidos, 475.  
 Cianamida, 556.  
 Cianaminas, II, 471.  
 Cianato amónico, 552.  
 — potásico, 552.  
 Cianatos, 551.  
 Cianhidrinas, 359.  
 Cianicos (compuestos), 551.  
 Cianina, II, 471.  
 Cianógeno, 551.  
 Cianol AB, II, 496.  
 — extra, II, 496.  
 Cianoquinolinas, II, 412.  
 Cianuro de etileno, 384.  
 — de metilo, 359.  
*Clapetti*, 512, 515.  
 Cibanonas, II, 478.  
 Cicloetpano, II, 3.  
 Cicloheptanona, 445.  
 Cicloheptatrieno, II, 4.  
 Ciclohexano, II, 3.  
 — (composición del petróleo), 166.  
 Ciclohexanol, II, 59, 73.  
 Ciclohexanona, II, 59.  
 Ciclohexapentol, II, 73.  
 Ciclooctadieno, II, 4.  
 Ciclooctano, II, 4.  
 Ciclooctatreno, II, 4.  
 Cicloolefinas, II, 2.  
 Cicloparafinas, II, 2.  
 Ciclopentadieno, II, 3.  
 Ciclopentano (composición del petróleo), 106.  
 Ciclopentanona, II, 3.  
 Cicutae de agua, II, 316.  
 Cicutina, II, 398.  
*Cichorium intybus sativum*, 570.  
 Cidronela, II, 313.  
 Cimeno, II, 11, 47.  
 Cimógeno, 53, 128.  
 Cimol, II, 47.  
 Cinamilcocaína, II, 404.  
 Cinamilecgonina, II, 404.  
 Cinarasa (anticuerpo), 210.  
 Cinconidina, II, 407.  
 Cinconina, II, 392, 393, 407, 408.  
 Cinchona, II, 407.  
 Cineno, II, 308.  
 Cineol, II, 341.  
 Círculo cromático, II, 444.  
 Cis-isomería, 31.  
 Cisteína, 503, 548.  
 Cistina, 503, 548.

- Citasa, 203.  
 Citral, 328, 378.  
 Citrato de bario, 539.  
 — de calcio (análisis), 537.  
 — — (estadística), 537.  
 — — (fabricación), 533.  
 — — (propiedades), 539.  
 — de hierro, 539.  
 — de magnesio, 539.  
 Citratos, 539.  
 Citreno, II, 307, 312.  
*Citromyces citricus*, 528.  
 — *Glaber*, 528.  
 — *Pfefferianus*, 528.  
 Citronelal, 378.  
 Citronelol, 328.  
*Citrus aurantium*, II, 312.  
 — *bergamia*, 529; II, 313.  
 — *bigaradia*, II, 313.  
 — *deliciosa*, II, 313.  
 — *limetta*, 529.  
 — *limonium*, 529; II, 312.  
 — *madurensis*, II, 312.  
*Claassen*, 331, 748, 761.  
 Clasificación de las sustancias orgánicas, 42.  
*Classen*, 252.  
*Claude*, 171.  
*Claus*, 71, 75; II, 6.  
*Claus-Stebel*, II, 224.  
*Clausius*, II, 96.  
 Clavija, II, 598.  
*Clegg*, 55, 71.  
 — (contadores de gas), 82.  
 — (reguladores de presión), 80.  
*Clöz*, 97.  
 Cloracetanilida, II, 207.  
 Cloral, 377.  
 Cloralamida, 542.  
 Cloranhídridos, 477.  
 Cloranoil, II, 75.  
 Cloretano (v. Cloruro de etilo).  
 Cloretanoico, 475.  
 Clorhidrato de adrenalina II, 397.  
 Clorhidrato de anilina II, 201.  
 — de betaína, 546.  
 — de benzaldina, II, 241.  
 — de fenilhidracina, II, 238.  
 — de pineno, II, 319.  
 — de quinona, II, 409.  
 — del éter formimídico, 542.  
 Clorhidrinas, 162, 386.  
 Cloro (determinación en las sustancias orgánicas), 17.  
 Cloro (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 11.  
 Cloroanisol, II, 65, 69.  
 Clorobromoantracenos, II, 377.  
 Clorocarbonato etílico, 558.  
 Clorocruorina, 208.  
 Clorofenol, II, 65.  
 Clorofila (acción clorofílica), 698.  
 Clorofila, II, 485.  
 Clorofilasa, II, 485.  
 Cloroforniato etílico, 558.  
 Cloroformo, 175.  
 — (ensayo), 183.  
 — (estadística y precio), 184.  
 — (fabricación), 181.  
 — (propiedades), 179.  
 — (usos), 180.  
 — *Pictet*, 181.  
 Clorometano, 177.  
 Cloronaftalina, II, 359.  
 Cloronitrobenzenos, II, 89.  
 Cloronitrofenol, II, 233.  
 Cloronitronaftalina, II, 359.  
 Cloropirina, 356.  
 Cloroplatino de anilina, II, 202.  
 Cloroplatino de diazonio, 232.  
 $\alpha$ -Cloropropileno, 187.  
 Cloruro de acetilo, 477.  
 — de ajo, 187.  
 — de bencendiazonio, II, 237.  
 — de bencenilo, II, 51.  
 — de bencilo, II, 51.  
 — de benzol, II, 51.  
 — de benzol (ebullición al vacío), 762.  
 Cloruro de benzoilo, II, 252.  
 — de butirilo, 478.  
 — de cacodilo, 365.  
 — de carbamidilo, 559.  
 — de cianógeno, 552.  
 — de diazobenceno, II, 234.  
 — de dimetilarsénico, 365.  
 — de dimetil-p-aminobenzoilo, II, 349.  
 Cloruro de ditioglicol, 385.  
 — de etanoilo, 477.  
 — de etileno (v. Cloruro de etilideno).  
 Cloruro de etileno, 179.  
 — de etilideno, 179.  
 — de etilo, 177.  
 — de fenildiazonio, II, 234.  
 — de formilo, 477.  
 Cloruro de formiloxima, 551.  
 — de ftalilo, II, 262.  
 — de isatina, II, 422.  
 — de isobutirilo, 478.  
 — de isovalerilo, 478.  
 — de metilo, 177.  
 — de nitrógeno, II, 96.  
 Cloruro de propionilo, 478.  
 — de tiocarbamidilo, 561.  
 — de trifenilmetano, II, 352.  
 — de trimetilacetilo, 478.  
 — de vinilo, 175.  
 — yodosobenceno, II, 50.  
 Cloruros alcoólicos, 175.  
 — del ácido carbónico, 558.  
 Cloveno, II, 321.  
 Clupeina, II, 633.  
 Coca (licor), 289.  
 Cocaína, II, 393, 394, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
 — (fabricación), II, 404.  
 Cocainomanía, II, 405.  
 Cocamina, II, 404.  
 Coccus cacti, *ilicis*, etc., II, 483.  
 Coco (composición), 616.  
 Cocos (esferobacterias), 201.  
 — *butyracea*, 648.  
 — *nucifera*, 648.  
 Cochinilla, II, 483, 495.  
 Codamina, II, 404.  
 Codeína, II, 392, 393, 394, 404.  
 Coenzimas, 211.  
*Coffea arabica*, 568.  
*Coffey*, 239, 243.  
*Cohn*, 201.  
*Cohol*, 852.  
 Cok de petróleo, 116.  
 Cola (análisis), II, 638.  
 — (estadística), II, 638.  
 — (fabricación), II, 636.  
 — de huesos, II, 637.  
 — de pescado, II, 637.  
 — de pieles, II, 637.  
 — fuerte, II, 637.  
 — líquida, II, 637.  
 — vegetal, 848.  
 Colágenos, II, 636.  
 Coláinas, II, 636.  
 Colchicina, II, 392, 393.  
 Colegios del Arte mayor de la Seda, II, 531.  
 Colesterina, II, 641.  
 Colidinas, II, 390.  
 Colina, 385.  
 Colodión, II, 145.  
 Colofeno, II, 321.  
 Colofonia, II, 317.  
 — de ámbar, 464.  
 Coloides protectores, 599.  
*Colombo*, II, 536.  
 Color de azúcar, 710.  
 — de las sustancias orgánicas, 38.  
 Colores (v. Colorantes).  
 — (definición según Ostwald), II, 444.  
 Colores a la tina, II, 475.

- Colores absolutos, II, 443.  
 — catígenos, II, 478.  
 — criógenos, II, 478.  
 — cromáticos, II, 443.  
 — immedial, II, 478.  
 — lanacilo, II, 371.  
 — no cromáticos, II, 443.  
 — relativos, II, 443.  
 Colorantes (v. Colores).  
 — II, 428.  
 — (acción fisiológica), II, 441.  
 Colorantes (clasificación), II, 455.  
 Colorantes (ensayo), II, 486.  
 — (ensayo de las mezclas), II, 487.  
 Colorantes (ensayo espectroscópico), II, 487.  
 Colorantes (ensayos químicos), 487.  
 Colorantes (estadística), II, 452.  
 Colorantes (fabricación), II, 449.  
 Colorantes (productos intermedios), II, 454.  
 Colorantes ácidos, II, 440, 456, 491.  
 Colorantes aditivos, II, 441.  
 — al azufre, II, 478, 492.  
 — amarillos para algodón, II, 498.  
 Colorantes amarillos para lana (reconocimiento), II, 494.  
 Colorantes azoicos, II, 457.  
 — azules para lana (reconocimiento), II, 496.  
 Colorantes básicos, II, 435, 440, 456, 488.  
 Colorantes bencidina, II, 462.  
 — benzo, II, 462.  
 — biazóicos, II, 461.  
 — Colombia, II, 462.  
 — de acridina, II, 474.  
 — de quinolina, II, 474.  
 — de las hidrazonas, II, 464.  
 — de las pirazolonas, II, 464.  
 — de las quinonimidas, II, 469.  
 Colorantes del difenilmetano, II, 467.  
 Colorantes del tiazol, II, 474.  
 — del trifenilmetano, II, 467.  
 — desarrollados sobre fibra, II, 462.  
 Colorantes diamina, II, 462.  
 — dianilo, II, 462.  
 — helindona, II, 476.  
 — indantrenos, II, 476.  
 Colorantes insolubles, II, 456.  
 — Jano, II, 462.  
 — naturales, II, 480.  
 — negros para algodón (reconocimiento), II, 497.  
 Colorantes negros para lana y seda (reconocimiento), II, 493.  
 Colorantes neutros, II, 439, 456.  
 Colorantes nitro, II, 456.  
 — paranilo, II, 463.  
 — pardos para algodón (reconocimiento), II, 499.  
 Colorantes pardos para lana (reconocimiento), II, 497.  
 Colorantes poliazóicos, II, 461.  
 Colorantes poligenéticos, II, 439.  
 Colorantes quinónicos, II, 465.  
 Colorantes quinonoxímicos, II, 465.  
 Colorantes rojos para algodón (reconocimiento), II, 498.  
 Colorantes rojos para lana (reconocimiento), II, 495.  
 Colorantes sobre fibras teñidas (reconocimiento), II, 492.  
 Colorantes sobre mordente, II, 456, 467.  
 Colorantes substantivos, II, 439, 441, 456, 457, 462.  
 Colorantes tetrazóicos, II, 461.  
 Colorantes verdes para algodón (reconocimiento), II, 498.  
 Colorantes verdes para lana, II, 494.  
 Colorantes violeta para lana y seda (reconocimiento), II, 493.  
 Colorantes Zambeze, II, 462.  
 Columna rectificante de Kubbierschky, II, 39.  
 Columnas de destilación, 239.  
 Colza (composición), 616.  
 Colla, II, 162.  
 Colles, II, 310.  
 Collette, 234.  
 Collie, II, 342.  
 Comanducci, 603.  
 Combustión (velocidad), II, 99.  
 Comp. Gen. d. Asphaltes de France, 149.  
 Composición cualitativa de las sustancias orgánicas, 10.  
 Composición cuantitativa de las sustancias orgánicas, 11.  
 Conductibilidad eléctrica, 42.  
 Congrev (granador), II, 111.  
 Conicina, II, 398.  
 Conidias, 201.  
 Coniferina, 716; II, 245, 640.  
 Conina, II, 398.  
 Conileno, 166.  
 Conina, II, 390, 392, 393, 398.  
 Coniophora cerebella, II, 30.  
 Conium maculatum, II, 398.  
 Conneler, 701.  
 Connstein, 666.  
 Conserva de tomate, 658.  
 Consonno, II, 360.  
 Consortium für elektrochemische Industrie, 185.  
 Consorzio agrumario, 532.  
 Constante de refracción, 39.  
 Contadores de alcohol, 260.  
 — de gas, 81.  
 — de zumo, 748.  
 Contardi, 155; II, 9, 81, 82, 86, 89, 203, 204, 205, 223, 224, 225.  
 Continental Gas Gesellschaft, 58.  
 Coñac, 257, 289.  
 Cooper, 23.  
 Copal, 640; II, 318.  
 Copelidinas, II, 391.  
 Coppadoro, 150.  
 Copra, 648.  
 Cops, II, 583.  
 Copulación, II, 458, 463.  
 Cora, 287.  
 Coralina, II, 468.  
 Corcho, II, 622.  
 — (estadística), II, 623.  
 Corchorus capsularis, II, 524.  
 Cordes Hermann y Co., 157.  
 Cordita, II, 135, 157.  
 Cordobanes, II, 299.  
 Cornalba, 602.  
 Cornalia, II, 528.  
 Corneina, II, 638.  
 Cortadora de remolachas, 737.  
 Corydthymus capitatus, II, 313.  
 Corridi, II, 286.  
 Cotarnina, II, 407.  
 Coupier, II, 449.  
 Courtot, II, 436, 437.  
 Counstein-Ludecke, 330.  
 Coze, 64.  
 Crabbing, II, 578.  
 Crafts, II, 10, 249.

- Cracking* (procedimiento de destilación), 10, 131.  
 Creatina, 563.  
 Creatinina, 563.  
 Cremas, 289.  
*Cremer*, 207.  
 Cremonita, II, 162.  
 Crémor tártaro, 509, 511.  
 — — (estadística y usos), 518.  
 — — en la panificación, 519.  
 Creolina, II, 65.  
 Creosol, II, 68, 71.  
 Creosotado de la madera, II, 30.  
 Cresol (ebullición al vacío), 762.  
 Cresoles, II, 55, 63.  
*Crichton*, 152.  
 Crines artificiales, II, 555.  
 Criptidinas, II, 32.  
 Criptopina, II, 404.  
 Crisacina, II, 377.  
 Crisamina, II, 268.  
 — R, II, 498.  
 Crisazol, II, 377.  
 Criseno, II, 381.  
 Crisina, II, 414.  
 Crisofenina, II, 353, 498.  
 Crisoidina (preparación), II, 458.  
 Crisoidinas, II, 228.  
 Crisoína, II, 460.  
 Cristales de tártaro, 513.  
 — de Venus, 431.  
 — líquidos, 211.  
 Cristalina, II, 197.  
 Cristalización, 2.  
 — fraccionada, 2.  
 Cristalosa, II, 255.  
*Crivelli*, II, 528.  
 Croceína brillante, II, 369.  
 Croceínas, II, 460, 461.  
*Croissant*, II, 441, 478.  
 Cromóforo fulvénico, II, 437.  
 Cromóforos, II, 429.  
 Cromógeno I, II, 372.  
 Cromógenos, II, 429.  
 Cromona, II, 413.  
 Cromotropo 2 R, II, 489, 496.  
 Cromotropos (colorantes), II, 461.  
 Cronógrafo Le Boulangé, II, 181.  
*Cross*, 703, 851, 853, 855, 856, 857, 858, 859; II, 548, 610, 611.  
 Crotonileno, 166.  
 Crud, 72.  
*Crum*, II, 568.  
 Crusher, II, 98, 100, 180.  
 Crutoleína, 616.  
 Cuajar, 210.  
 Cuantivalencia del carbono, 21.  
 Cuero, II, 283.  
 — artificial, II, 344.  
 — endurecido, II, 300.  
 Cumarina, II, 249, 310, 475.  
 Cumarona, II, 414.  
 Cumeno, II, 11, 47.  
 Cumidina, II, 194.  
 Cuminaldehído, II, 242.  
 Cuminol, II, 242.  
 Cuminum cyminum, II, 47.  
 Cunerol, 598.  
 Cupressus sempervirens, II, 312.  
 Curaçao, 289.  
 Curarina, II, 392, 407.  
 Curcumina, II, 480.  
 Curtido (clases), II, 286.  
 — (teoría), II, 283.  
 — al aceite, II, 296.  
 — al alumbre, II, 294.  
 — al cromo, II, 294.  
 — blanco, II, 294.  
 — — francés, II, 296.  
 — — húngaro, II, 296.  
 — de las pieles, II, 282.  
 — Dórgola, II, 236.  
 — mixto, II, 296.  
 — ordinario, II, 291.  
 Curtidos (poder curtiembre), II, 286.  
 Curtidos (temperatura de gelatinización), II, 286.  
 Curtimbre en fosas, II, 291.  
 — por infusión, II, 291.  
 Curtimiento acelerado, II, 292.  
*Curtius*, 547, 699.  
*Cusson* (ensayo del aceite), 632.  
 Cutina, 701, 851.
- CH**
- Challen*, II, 143.  
*Chamberland* (matraces), 223.  
*Champigneul* (prensa), II, 149.  
*Champion*, II, 117.  
*Champonnois* (rallo), 831.  
*Champy* (toneles), II, 113.  
 Chamuscadoras, II, 575.  
*Chandelon*, II, 145, 167.  
*Chardonnet*, II, 545, 546.  
*Charitschkoff*, 105, 139; II, 305.  
 Chartreuse, 289.  
*Chauterns*, 516.  
 Chelidonium majus, 668.  
*Chemical Foundation*, II, 453.  
*Chemische Fabrik Griesheim Elektron*, 185.  
 Cheviot, II, 501.  
*Chevreul*, 330, 447, 610, 670, 676; II, 445, 481, 484.  
 Chica, 289.  
 Chincona brachiata, II, 274.  
 Chlamydomucor orizae, 234.  
*Chnowsky*, 494.  
 Chocolate, 567.  
*Chodat*, 204.
- D**
- D'Arcet*, 591.  
 Dafnetina, II, 272, 640.  
 Dafnina, II, 272.  
*Dahl*, II, 599.  
 Dale, 458.  
 Dalia, 714.  
 Dambonita, II, 74.  
 Dammar, II, 318.  
*Dammeyer*, 753.  
*Danèk*, 735.  
*Darby*, II, 38.  
*Darèk* (filtros), 758.  
 Datura stramonium, II, 401.  
 David, 212.  
*Davis*, 94; II, 568.  
*Davy*, 84, 168; II, 283, 514.  
*Day*, 107.  
*De Bary*, 201.  
*De Laire*, II, 204.  
*De Paoli*, 588.  
*De Savona Co.*, 156.  
 Decahidroquinolina, II, 412.  
 Decandioico, 467.  
 Decano, 47.  
 Decatisaje, II, 592.  
 Decileno, 161.  
 Defecación calcárea, 749.  
 Deflagración (velocidad), II, 99.  
*Deglotigny*, 197, 257.  
 Degradación de las sombras, II, 447.  
 Degragene, 609.  
*Degrand*, 762.  
*Degrange*, 516.  
 Degrás, 609.  
*Dehne* (filtros-prensa), 757.  
*Deicke*, 72.  
*Dekman*, II, 173.  
*Delaborde*, 212.  
*Delbrück*, 309, 323, 828; II, 333.  
 Delfinina, II, 392.  
*Della Fonte*, 150.  
*Denigès*, 195.  
 — (reacción del ácido cítrico), 529.  
*Denning*, 852.  
*Dennis*, II, 294.  
*Depouilly*, II, 513.

- Dépsidos, II, 274.  
 Dermatol, II, 271.  
*Derosne*, 238.  
 Derrick, 96, 110.  
 Desfleador, 238, 245.  
 Desfleadores para el petróleo, 115.  
 Deshollajadores, 219.  
 Desictiol, 156.  
 Desinfectante inodoro, II, 66.  
 Desinfectantes, II, 58.  
 Desmobacterias, 201.  
*Desmouts*, 197, 257.  
 Desmotropía, 26.  
 Desnaturalizantes, 266.  
 Desoxibenzoina, II, 354.  
*Despeissis*, II, 547.  
*Dessan*, II, 18.  
 Destilación, 3.  
 — del alcohol, 238.  
 — del carbón (balance térmico), 65.  
 Destilación en el vacío, 7.  
 — fraccionada, 4.  
 — seca de la madera, 403.  
 — — (productos líquidos), 410.  
 Destilación seca de la madera (rendimientos), 407.  
 Detonación (definición), II, 92.  
 Detonadores, II, 169.  
 — (reglamento de fabricación), II, 191.  
*Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt*, II, 425.  
*Dewar*, 131.  
 Dextrasa, 222.  
 Dextrina, 824, 847.  
 — (estadística), 849.  
 — (fabricación), 848.  
 — (reconocimiento), 849.  
 Dextrinasa, 203, 309.  
 Dextrosa, 706.  
*Dey*, II, 57.  
 Diacetamida, 542, 544.  
 Diacetanilidas, II, 207.  
 Diacetato de glicol, 384.  
 Diacethidracida, 550.  
 Diacetilaminas, 542.  
 Diacetileno, 173.  
 Diacetylglioxima, 506.  
 Diacetilo, 503, 506.  
 Diacetilpropano, II, 331.  
 Diacetina, 386.  
 Diacida sulfanílica, II, 229.  
 Diacilaminas, 542.  
 Dialdehído succínico, II, 382.  
 Dialilo, 166.  
 Diamalta, 212, 845.  
 p-Diamidodifenilmetano, II, 348.  
 Diaminas, II, 196.  
 p-Diaminestilbeno, II, 353.  
 Diaminoácidos, 547.  
 Diaminoazobencenos, II, 228, 229, 431.  
 Diaminobencenos, II, 194.  
 Diaminodifenilo, II, 230.  
 p-p-Diaminodifenilo, II, 347.  
 Diaminofenol, II, 222.  
 2-4-Diaminofenol, II, 215.  
 Diaminógeno, II, 497.  
 Diamol, II, 222.  
 Dianisidina, II, 214, 347.  
 Diastafa, 212, 845.  
 Diastasa, 203.  
 Diastatina, 212.  
 Diazoaminobenceno, II, 236.  
 Diazoaminocompuestos, II, 234.  
 Diazoaminoderivados, II, 235.  
 Diazoanisol, II, 231.  
 Diazoazul, II, 497.  
 Diazobencenimida, II, 235.  
 Diazobencensulfonato sódico, II, 237.  
 Diazoderivados, II, 230.  
 Diazoescarlatas, II, 220.  
 Diazoguanidina, 463.  
 Diazoicos (compuestos), II, 231.  
 Diazometano, 364.  
 $\alpha$ -Diazonaftalina, II, 362.  
 Diazonegro brillante B, II, 497.  
 Diazonio (sales), II, 230.  
 Diazopardo R, II, 499.  
 Dibencilo, II, 353.  
 Dibenzamida, II, 253.  
 Dibenzofurfurano, II, 414.  
 Dibenzopirrol, II, 414.  
 Dibenzotiofeno, II, 414.  
 Dibifenilneteno, II, 430.  
 Dibromobencenos, II, 49.  
 Dibutiramida, 543.  
 Dicetilo, 47.  
 $\alpha$ -Dicetobutano, 506.  
 p-Dicetoexametileno, II, 304, 433.  
 $\gamma$ -Dicetoexano, 507.  
 Dicetonas, 505.  
 Diciandiamida, 557.  
 Dickmaische, 306.  
 Dicköl, 641.  
 Dicloretileno, 175, 185, 186.  
 Diclorobencenos, II, 49, 51.  
 Dicloro-1-etano (v. Cloruro de etilideno).  
 Diclorhidrina, 386.  
 Dicloroisopentano, II, 333.  
 Dicloronaftalina, II, 373.  
 1-4-Dicloropentano, II, 311.  
 Dicroicas (substancias), II, 428.  
*Dieckhoff*, 99.  
 Dietilacetal, 368.  
 Dietilacetilurea, II, 396.  
 Dietilamina, 364.  
 Dietilcarbinol, 191.  
 Dietilcianamida, 557.  
 Dietilendiamina, 385, 386.  
 Dietilmalonilurea, II, 396.  
 Dietilmetilal, 368.  
 Dietilo, 52.  
 Dietilsulfona, 352, 353.  
 Dietiltiurea, 562.  
 $\alpha$ -Dietilurea, 560.  
 $\beta$ -Dietilurea, 560.  
*Dietrich*, 521.  
 Diexilmetilal, 368.  
 Difenilacetanilida, II, 208.  
 Difenilacetileno, II, 353.  
 Difenilamina, II, 203.  
 Difenilbutadieno, II, 436.  
 Difenilcarbinol, II, 348.  
 Difenilcetena, 383.  
 Difenilcetona, II, 242, 349.  
 Difenilcloroarsina, II, 205.  
 Difenilendibenzofulveno, II, 438.  
 Difenilfenimina, II, 414.  
 Difenilfenmetano, II, 350.  
 Difenileno, II, 49.  
 Difeniletano, II, 350.  
 — simétrico, II, 353.  
 Difeniletileno simétrico, II, 353.  
 Difenilexatrieno, II, 437.  
 Difenilfulveno, II, 437.  
 Difenilhidracina, II, 238.  
 Difenilmetano, II, 348.  
 Difenilnitrosamina, II, 238.  
 Difenilo, II, 234, 346.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Difenilpropano, II, 275.  
 Difusores, 740.  
 Digitalina, II, 392, 393, 639.  
 Digitalis purpurea, II, 639.  
 Digitonina, II, 639.  
 Digíttoxina, II, 393, 639.  
 Diglicerina, 331.  
 Dihidrácidas, 550.  
 Dihidroantraceno, II, 376.  
 Dihidrocimeno, II, 367, 316.  
 Dihidroimidazol metilado, II, 387.  
 Dihidrometilpiridina, II, 390.  
 Dihidronaftalina, II, 373.  
 Dihidropirrol, II, 386.  
 Diisoamilacetal, 368.  
 Diisoamilmetilal, 368.  
 Diisobutilacetal, 368.  
 Diisobutilmetilal, 368.  
 Diisobutiramida, 543.

- Diisopropilmetilal, 368.  
 Dimetilacetilal, 368.  
 Dimetilacetamida, 541.  
 Dimetilacetileno, 166.  
 Dimetilacetol, 505.  
 Dimetilaleno, 166.  
 Dimetilamina, 363.  
 Dimetilaminobencenos, II, 194, 229, 236.  
 Dimetilanilina, II, 202.  
 Dimetilantracenos, II, 377.  
 Dimetilarsina, 365.  
 Dimetilbenceno, II, 11, 46.  
 Dimetilbutadieno, II, 333.  
 Dimetiletilcarbinol, 191, 325, 326.  
 Dimetilcetena, 383.  
 Dimetilciclooctadieno, II, 331.  
 Dimetildinitrobencenos, II, 77.  
 Dimetilfenilpirazolona, II, 388.  
 Dimetilfulveno, II, 3, 437.  
 Dimetilgloxima, 506.  
 Dimetilmetano, 52.  
 Dimetilitrobencenos, II, 77.  
 Dimetiloxibenceno, II, 55.  
 1-Dimetil-4-oxibenceno, II, 55.  
 Dimetilpiridina, II, 390.  
 Dimetilquinondiimina, II, 434.  
 Dimetiltiofeno, II, 383.  
 Dimetiltrinitrobenceno, II, 77.  
 Dimetilxantina, 567.  
 Dimorfismo de los compuestos orgánicos, 35.  
 Dimetil-p-aminobenzóilo (cloruro), II, 349.  
 2-6-Dimetil-2-6-8-decatrienoi-co-10, 455.  
 3-7-Dimetil-2-6-dioxipurina, 567.  
 Dimetil-p-fenilendiamina, II, 434.  
 2-6-Dimetil-2-6-octadienoi-co-8, 454.  
 2,6-Dimetil-1-octenoico-8, 446.  
 2,6-Dimetil-2-octenoico-8, 446.  
 2,3-Dimetil-2-pentenoico-5, 446.  
 Dimetil-2-propano, 53.  
 Dimetil-2-propanoico, 434.  
 Dinaftilo, II, 372.  
 $\alpha$ -Dinaftol, II, 364.  
 Dinamita, II, 117, 130.  
 — (energía de la explosión), II, 96.  
 Dinamita (velocidad de detonación), II, 100.  
 Dinamita goma, II, 188.  
 Dinamitas, II, 128.  
 — (estabilizadores), II, 159.  
 — (estadística), II, 132.  
 — de bases activas, II, 131.  
 — — inertes, II, 129.  
 — — — (propiedades), II, 131.  
 Dinamitas especiales negra y roja, II, 192.  
 Dinamitas gelatinas, II, 152.  
 — — (productos gaseosos de la explosión), II, 93.  
 Dinero, II, 505.  
 Dinitrato de glicol, 384.  
 Dinitroacetylgllicerina, II, 116.  
 Dinitroaminofenol, II, 218.  
 Dinitroantracenos, II, 377.  
 Dinitrobencenos, II, 77, 79.  
 Dinitrodifenilamina, II, 206.  
 Dinitroetano, 358.  
 Dinitroformylgllicerina, II, 116.  
 Dinitrogllicerina, II, 114.  
 Dinitroisodureno, II, 77.  
 Dinitrocresol, II, 457.  
 Dinitromesitileno, II, 77.  
 Dinitrometano, 358.  
 Dinitromonoclorhidrina, II, 116.  
 Dinitroprehniteno, II, 77.  
 Dinitrostilbendisulfonato sódico, II, 354.  
 $\gamma$ -Dinitrotolilfenilamina, II, 87.  
 Dinitrotolueno, II, 77, 83.  
 Dinitroxilenos, II, 77.  
*Dinnendhal*, 56.  
 Diocilmetilal, 368.  
 Diolefinas, 165.  
 Dionina, II, 394.  
 Dioxiacetona, 505.  
 Dioxiacetonasa, 222.  
 Dioxiantraquinonas, II, 377, 378.  
 Dioxibenzofenonas, II, 350.  
 Dioxicumarina, II, 272, 460.  
 Dioxidiamidoarsenobenzol, II, 222.  
 Dioxidifenilo, II, 348.  
 Dioxietilamina, 385.  
 Dioxinaftalinas, II, 366, 368.  
 Dioxinaftoquinona, II, 372.  
 Dioxindol, II, 415.  
 Dioxitolueno, II, 71.  
 Dipenteno (dihidrocloratos), II, 311.  
 Dipenteno (tetrabromuro), II, 311.  
 $\gamma$ -Dipiridilo, II, 390.  
 Dipiridina, II, 390.  
 Diplococos, 201.  
 Dipropargilo, 173.  
 Dipropilacetilal, 368.  
 Dipropilmetilal, 368.  
 Dipropionamida, 543.  
 Dipsacus fullosus, II, 591.  
 Diquinolilina, II, 412.  
 Diquinolina, II, 413.  
 Disazoaminocompuestos, II, 228.  
 Disolución, 2.  
 Disolventes inflamables, 185.  
 Disulfurdialilo, 328.  
 $\beta$ - $\beta$ -Ditetralilo, II, 374.  
 Ditiouretano, 562.  
*Ditmar*, II, 374.  
 Diureidos, 564.  
 Divi-divi, II, 275, 277.  
 Diyodobencenos, II, 49.  
*Djer*, 16.  
 DM (difenilcloroarsina), II, 205.  
*Dmitrieff*, 290.  
*Döbereiner*, 708.  
 Doble refracción, 39.  
 Docosano, 47.  
 9-Docosenoico-22, 449.  
 9-Docosinoico-22, 453.  
 Dodecano, 47.  
 Dodecileno, 161.  
*Doms*, 157.  
 Dongola, II, 296.  
 Donnar, II, 162.  
*Donnersmark*, 853; II, 548.  
*Doremus*, II, 113.  
 Dormiol, II, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
*Dorogi*, II, 473.  
*Dorta*, 634, 655.  
*Dorronsoro*, II, 312, 329, 340.  
 Dotriacontano, 47.  
*Douane*, 177.  
*Drake*, 96.  
*Dreaper*, II, 568.  
*Dreher*, 488.  
*Drehschmidt*, 75.  
*Drewsen*, II, 422.  
*Dreyfuss*, 258, 481.  
*Droux* (aparato), 334.  
*Drummond*, II, 643.  
*Dubois*, II, 537.  
*Dubose*, 852; II, 279.  
*Dubrunfaut*, 791.  
*Duckam*, 65.  
*Duclaux*, 205, 222.  
*Duchemin*, 575.  
*Dufour*, II, 278.  
*Dühring*, 761.  
 Dulcina, II, 221, 258.  
 Dulcita, 342.

- Dumas*, 15, 21, 22, 179, 184, 192; II, 283.  
*Dundoland*, 55.  
*Dunlap*, 667.  
*Duotal*, II, 69.  
*Dupont de Nemours*, II, 453.  
*Durand*, II, 263.  
 — *Huguenin & Co.*, II, 450.  
*Dureno*, II, 11, 47.  
*Durenol*, II, 55.  
*Durs Egg*, II, 167.  
*Duttenhofer*, II, 159.
- E**
- Ebanita, II, 330.  
 Ebonita, II, 330.  
 Ebullición a diversos grados de vacío, 762.  
 Ebuliómetro, 264.  
 Ebulioscopio, 264.  
 Ecgonina, II, 406.  
*Eckert* (lavador mecánico), 215.  
*Eckett*, 347.  
*Eckström*, 253, 254, 255.  
 Echallier, II, 554.  
*Edeleanu*, 116.  
*Eder*, II, 133.  
 Edonal, II, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
*Effront*, 103, 213, 222, 230, 251, 276, 312, 432, 542, 827.  
*Effront* (fermentación alcohólica), 219.  
*Egerton*, II, 178.  
*Egrot* (aparato de destilación), 255.  
*Egrot* (columnas de destilación), 246.  
*Ehrlich*, 208, 209, 210, 222, 224, 249, 276, 464, 793.  
 606-*Ehrlich*, II, 222, 223.  
 Eicosano, 47.  
 Eicosileno, 161.  
*Eichengrün*, 854, 855.  
*Eichler*, 95, 116.  
*Eijkman*, II, 642.  
*Eisenmann*, II, 216.  
*Eissler*, 826.  
*Ekenberg*, 601.  
*Ekman*, II, 600, 607.  
*Elaeis guineensis*, 645.  
 — *melanococca*, 645.  
 Elastina, II, 636.  
*Elektron* de Griesheim, II, 449.  
*Elps*, II, 230.  
*Ellenberg*, 274.  
*Ellenberg* (aparato de sacarificación), 217.
- Ellingers*, II, 395.  
*Ellis*, II, 90.  
*Emmerling*, 206; II, 421.  
 Emplastos, 436.  
 Emulsina, 203.  
 Emulsor centrífugo, 629.  
 Enantiomorfia, 28.  
 — cristalina, 35.  
 Enantol, 376, 434.  
 Encáustico, 584.  
 Encina (tanino), II, 275, 277.  
 Enclavijadoras (máquinas), II, 598.  
 Endurecimiento de los aceites, 612.  
 Eneicosano, 47.  
 Enfurtido de tejidos, II, 574.  
 Engenhos, 728.  
*Engler*, 98, 99; II, 333, 421.  
 — (matraces), 113.  
 — (viscosímetro), 135.  
 Engrudo de almidón, 824.  
 Enólica y cetónica (formas), 500.  
 Enranciamiento, 580.  
 Entriacontano, 47.  
 Enriado, II, 521.  
 Enula campana, 714.  
 Enzimas, 202; II, 638.  
 Enzimas glucolíticas, 698.  
 Enzimas principales, 203.  
 Eosamina B, II, 496.  
 Eosina, II, 495.  
 — (preparación), II, 469.  
 Epiclorhidrina, 387.  
*Epicoccum purpurescens*, 200.  
 Eptacloropropano, 185.  
 Eptacosano, 47.  
 Eptacosano (obtención), 54.  
 Eptadecano, 47.  
 1-6-Eptadien-4-metilóico, 454.  
 Eptano, 47.  
 Eptanoico, 434.  
 Eptilaldehído, 376.  
 n-Eptilbenceno, II, 11.  
 Eptileno, 161.  
 Eptilfenol, II, 55.  
 Eptilo, 175.  
 Eptosas, 700, 716.  
 Equinocromo, 208.  
*Erban*, II, 572.  
*Erdmand*, 856.  
*Erdmann*, 142, 170, 455, 613; II, 421, 481.  
*Erdmann* (reactivo de los alcaloides), II, 392.  
 Erdwachs, 143.  
 Erica B, II, 499.  
 Eriocianina, II, 496.  
 Eriocromoflavina A, II, 253.
- Eriodendrum anfractuosum* 651; II, 520.  
 Eritreno, 165.  
 Eritrina, 340.  
 Eritrita, 340.  
 Eritrodextrinas, 847.  
 Eritroleína, II, 483.  
 Eritrolitmina, II, 483.  
*Erlenmeyer jun*, II, 261.  
*Erlworthy*, 183.  
 Erodina, II, 291.  
 Erysiphe, 201.  
*Erythroxyton coca*, II, 404.  
*Escales*, 559; II, 114, 173.  
 Escarlata ciba G, II, 476.  
 — cochinilla 4 R, II, 368.  
 — croceína, II, 369.  
 — de Biebrich, II, 228, 461, 495.  
 — de cochinilla, II, 460.  
 — de croceína 3 B, II, 495.  
 — de xilidina, II, 495.  
 — diamina B, II, 368, 499.  
 — indulina, II, 499.  
 — palatino, II, 460.  
 — A, II, 495.  
 — tioindigo G, II, 476.  
 Escatol, II, 416.  
 Esco, II, 291.  
 Esculetina, II, 272, 640.  
 Esculina, II, 272, 640.  
*Escher-Wyss*, 777.  
 Esencia artificial de violetas, II, 337.  
 Esencia de ajo, 328.  
 — de albahaca, II, 309.  
 — de albaricoques, 575.  
 — de alcaravea, II, 340.  
 — de almendras amargas, II, 239.  
 Esencia de ananas, 575.  
 — de anís, II, 67.  
 — de café, 570.  
 — de clavo, II, 71.  
 — de cidronela, II, 309.  
 — de corteza de naranja, II, 312.  
 Esencia de eucalipto, II, 309.  
 — de fresas, 575.  
 — de frutas, 575.  
 — de gaulteria, II, 310.  
 — de geranio, II, 309.  
 — de hinojo, II, 341.  
 — de jazmín, II, 309.  
 — de lavanda, II, 309.  
 — de limón, 534.  
 — de manzanas, 575.  
 — de mejorana, II, 309.  
 — de melocotón, 575.  
 — de menta, II, 309, 339.  
 — de mirbana, II, 78, 310.  
 — de mirto, II, 309.

- Esencia de mostaza, 328.  
 — de naranja, II, 309.  
 — de naranjitas, II, 309.  
 — de neroli, II, 309.  
 — de ocimo, II, 309.  
 — de palmarrosa, II, 309.  
 — de peras, 575.  
 — de petitgrain, II, 309.  
 — de romero, II, 309.  
 — — española, II, 314.  
 — de ron, 400.  
 — de rosas, II, 309.  
 — de rosamarino, II, 309.  
 — de trementina, II, 307, 317.  
 — de trementina (variedades), II, 319.  
 Esencia de tuya, II, 341.  
 — de violeta, II, 310.  
 — de Wintergreen, II, 310.  
 Esencias (estadística), II, 311.  
 — de menta españolas, II, 340.  
 Esencias españolas, II, 312, 319.  
 Esferobacterias, 201.  
 Esmeraldina, II, 473.  
 Espadado, II, 521.  
 Espaniolitmina, II, 483.  
 Esparteína, II, 402.  
 Esparto, II, 605.  
 Esperma de ballena, 608.  
 Espermacti, 608.  
 Espesantes para el estampado, II, 564.  
 Espirilos, 201.  
 Espíritu de madera, 194.  
 — de vino (v. Alcohol etílico).  
 Espíritu de vino dulcificado (v. Cloruro de etilo).  
 Espirobacterias, 201.  
 Espongina, II, 637.  
 Esporangio, 201.  
 Esquistos bituminosos, 151.  
 — — (hornos Bryson), 152.  
 Esquizomicetos, 201.  
 Estafilococos, 201.  
 Estampado (ensayos), II, 562.  
 — (maquinaria), II, 595.  
 Estearina, 436.  
 — de destilación, 664.  
 — de lana, 611.  
 — doble, 662.  
 Estearinas de primera y de segunda expresión, 672.  
 Estenolitos, II, 352.  
 Estenosage, II, 554.  
 Ester cianúrico, 553.  
 — isocianúrico, 553.  
 Esteres, 353, 572.  
 Estereoisomería, 27.  
 — del nitrógeno, 32.  
 Estereoisómeros (separación), 33.  
 Estereoisómeros (transformación), 33.  
 Estereolactona, 666.  
 Esterigmas, 201.  
 Estibinas, 365.  
 Estilbeno, II, 353.  
 Estiracina, II, 239.  
 Estirás, II, 297.  
 Estireno, II, 239.  
 Estirol, II, 47.  
 Estopa de seda, II, 530.  
 Estoraque, II, 239.  
 Estovaina, II, 397, 407.  
 Estreptococos, 201.  
 Estricnina, II, 392, 393, 407.  
 Estupefacientes, II, 403, 405.  
 Esturina, II, 633.  
 Etanalóico, 498.  
 Etanamida, 542.  
 Etandial, 499.  
 Etandioico, 458.  
 Etanditioetano, 353.  
 Etanditiol, 385.  
 Etanetilhidrazona, 369.  
 Etano, 47.  
 — (propiedades), 52.  
 Etanodiol, 329.  
 Etanoico, 400.  
 Etanol (v. Alcohol etílico).  
 Etanolal, 499.  
 Etanolóico, 484.  
 Etanonitrilo, 359.  
 Etanoxietano, 345.  
 Etansulfonetano, 353.  
 Etansulfoxietano, 353.  
 Etantioamida, 549.  
 Etantioetano, 352.  
 Etantiool, 352, 353.  
 Eteniletildiamina, II, 387.  
 Eteno, 164.  
 Etenol, 327.  
 Éter (índice o número), 584.  
 — acetacético, 500, 504, 575.  
 — acético (síntesis), 502.  
 — amilacético, 576.  
 — bisodiomalónico, 462.  
 — butírico, 576.  
 — cianúrico, 553.  
 — cloracético, 186.  
 — de petróleo, 128.  
 — diacetilsuccínico, 501, 505.  
 — diazoacético, 486, 547.  
 — dicetoapocanfórico, II, 342.  
 — dicetocanfórico, II, 342.  
 — dicloracético, 505.  
 — dicloretilico, 347.  
 — diclorovinílico, 186.  
 — dihidrocolidincarbónico, II, 389.  
 Éter  $\beta$ - $\beta$  dimetilglutárico, II, 342.  
 Éter etilacético, 575.  
 — etil-láctico, 854.  
 — etilfórmico, 400, 575.  
 — etilfosfórico, 354.  
 — etílico, 345.  
 — — (derivados), 351.  
 — — (ensayos), 351.  
 — — (preparación industrial), 347.  
 Éter etílico (producción), 350.  
 Éter etílico (propiedades), 346.  
 Éter etílico (recuperación), 350.  
 Éter etílico (usos), 350.  
 — — del ácido succínico, 577.  
 Éter etílico dimetilmalónico, 576.  
 Éter etilquinincarbónico II, 409.  
 Éter flogluclintricarbónico, II, 72.  
 Éter glicoldietílico, 384.  
 — glicoletilico, 384.  
 — isocianúrico, 553.  
 — malónico, 461.  
 — metilacético, 575.  
 — metilbenzolacético, 501.  
 — metilfórmico, 400, 854.  
 — metílico, 345.  
 — — (fórmula de constitución), 25.  
 Éter metílico del ácido antranílico, II, 254.  
 Éter metílico del ácido metilantranílico, II, 254.  
 Éter metílico del ácido succínico, 577.  
 Éter metilnitríco, 355.  
 — metilortonitrofenólico, II, 214.  
 Éter metilsalicílico, II, 269.  
 — monocloracetacético, 505.  
 — monocloretilico, 347.  
 — monosodiomalónico, 462.  
 — nítrico, 355.  
 — oxicrotónico, 500.  
 — oxiestearinaftalinsulfónico, 668.  
 Éter perclorético, 347.  
 — ricinoleinricinoleico, 494.  
 — ricinoleinsulfúrico, 494.  
 — sodioacetacético, 503, 504.  
 — sulfúrico, 345; II, 395.  
 — — (ebullición al vacío), 762.  
 Éter sulfúrico del ácido  $\alpha$ -oxiesteárico, 493.

- Éter tricarbimídico, 553.  
 — tricloretilico, 347.  
 Éteres ácidos, 354.  
 — alcohólicos, 343.  
 — butíricos, 433.  
 — compuestos, 353, 572.  
 — de los ácidos, 572.  
 — de los alcoholes con ácidos inorgánicos, 353.  
 Éteres de los alcoholes polivalentes, 384.  
 Éteres del ácido carbónico, 558.  
 Éteres del ácido nítrico, 355.  
 — — nitroso, 355.  
 — — sulfúrico, 354.  
 — malónicos, 576.  
 — mixtos, 343.  
 — neutros, 354.  
 — nítricos de la glicerina, 387.  
 Éteres óxidos, 343.  
 — simples, 343.  
 — sodiomalónicos, 462.  
 — sulfurosos, 355.  
 — valeriánicos, 434.  
 Etideno, 175.  
 Etil- $\alpha$ -naftilamina, II, 363.  
 Etilacetamida, 541.  
 Etilacetamidocloruro, 548.  
 Etilacetileno, 166.  
 Etilacetimidocloruro, 548.  
 Etilamina, 363.  
 Etilaminobenceno, II, 194.  
 Etilato de calcio, 324.  
 — sódico, 199, 324.  
 Etilbenceno, II, 11, 46.  
 Etilcarbinol, 324.  
 Etilcarbonato de quinina, II, 409.  
 Etilcarbonato potásico, 558.  
 Etilcianamida, 557.  
 Etildiocarbamidato de etilamina, 562.  
 Etilencianhidrina, 384.  
 Etilendiacetato, 368.  
 Etilendiamina, 385.  
 Etilendibutinato, 368.  
 Etilendiisovalerianato, 368.  
 Etilendipropionato, 368.  
 Etileno, 161, 164.  
 Etilfenoles, II, 55.  
 Etilhidracina, 369.  
 Etilidenacetona, 505.  
 Etilideno, 175.  
 Etilisopropilo, 53.  
 Etilmercaptán, 353.  
 Etilmetilcarbinol, 325.  
 Etilmetilcetona, 383.  
 Etilmorfina, II, 394.  
 Etilo, 44, 175.  
 Etiloxibencenos, II.  
 Etilsulfona, 353.  
 Etilsulfonato etílico, 355.  
 Etiluretano, 559.  
*Etti*, II, 273.  
 Eucaina, II, 394, 407.  
 Eucainas (anestésicos), 180.  
 Eucaliptus globulus, II, 313.  
 Eugenol, II, 71.  
*Euler*, 204, 698.  
 Euquinina, II, 395, 408.  
 Eurodinas, II, 471.  
 Eurotium, 201.  
 Eutriacontano (obtención), 54.  
 Euxantina, II, 484.  
 Euxantona, II, 484.  
 Evaporador autocondensador, 773.  
*Evers*, II, 122.  
*Evonymus europaeus*, 386.  
*Evrard*, 591.  
*Ewen*, 252, 253.  
 Exabenciletano, II, 354.  
 Exabiasas, 717.  
 Exabromobenceno, II, 49.  
 Exacloretano, 186.  
 Exaclorobenceno, II, 49.  
 Exacloroexahidrobenceno, I, 52.  
 Exacontano, 47.  
 — (obtención), 54.  
 Exacosano, 47.  
 Exadecano, 47.  
 Exadecanoico, 435.  
 7-Exadecenoico-1, 446.  
 Exadecilaminobenceno, II, 194.  
 Exadecileno, 161.  
 Exadecilfenol, II, 55.  
 2-4-Exadienoico, 454.  
 Exadiino, 173.  
 2-5-Exadiona, 507.  
 Exaetilbenceno, II, 11.  
 Exafeniletano, II, 352.  
 Exahidrobenceno, II, 3, 305.  
 Exahidrocimeno, II, 307, 316, 339.  
 Exahidrocumol en el petróleo, 106.  
 Exahidrofenoil, II, 305.  
 Exahidropiridina, II, 389, 391.  
 Exalgina, II, 207.  
 Exametilbenceno, II, 11, 47.  
 Exametileno, 161; II, 3, 305.  
 Exametilentetramina, 372.  
 — (v. Urotropina).  
 Exanas, 700.  
 Exanexol, 340.  
 Exanitrodifenilamina, II, 205.  
 Exanitroetano, 358.  
 Exanitromanita, II, 132.  
 Exanol, 326.  
 Exanos, 47.  
 — (formación), 54.  
 Exanpentoloicos, 498.  
 Exantetroloico, 497.  
 Exaoxiantraquinonas, II, 377.  
 Exaoxibenceno, II, 73.  
 Exaoxibenzofenona, II, 273.  
 Exaoxidifenilo, II, 348.  
 Exapropilbenceno, II, 11.  
 Exatetrosas, 823.  
 Exatriosas, 822.  
 Exileno, 161.  
 Exilo, 175.  
 Exino, 166.  
 Exitas, 342, 696.  
 Exodeciloibenceno, II, 55.  
 Exosas, 705.  
 Explosión (calor desarrollado), II, 93.  
 Explosión (definición), II, 92.  
 — (densidad límite de los gases), II, 97.  
 Explosión (presión de los gases), II, 97.  
 Explosión (productos gaseosos), II, 93.  
 Explosión (provocación), II, 101.  
 Explosión (régimen), II, 100.  
 — (temperatura de los gases), II, 94.  
 Explosión (trabajo mecánico), II, 95.  
 Explosión (velocidad), II, 98.  
 — (volumen crítico de los gases), II, 97.  
 Explosión (volumen de los gases), II, 96.  
 Explosión por influencia, II, 102.  
 Explosivos (análisis), II, 176.  
 — (aparato de Guttmann), II, 180.  
 Explosivos (blindaje), II, 174.  
 — (calor de los gases desarrollados), II, 179.  
 Explosivos (cápsulas), II, 169.  
 — (cebos), II, 169.  
 — (clasificación), II, 103.  
 — (conservación), II, 174.  
 — (depósito), II, 174.  
 — (destrucción), II, 173.  
 — (determinación de la velocidad de detonación), II, 182.  
 Explosivos (ensayo Angeli), II, 179.  
 Explosivos (ensayo con el bloque de plomo), II, 181.

Explosivos (estadística), II, 184.  
 Explosivos (expedición), II, 174.  
 Explosivos (fuerza), II, 180.  
 — (mechas), II, 169.  
 — (módulo de progresividad), II, 99.  
 Explosivos (potencia del choque), II, 100.  
 Explosivos (precios), II, 192.  
 Explosivos (presión desarrollada), II, 179.  
 Explosivos (presión específica), II, 98.  
 Explosivos (prueba Abel), II, 178.  
 Explosivos (reglamentos), II, 186.  
 Explosivos (sensibilidad para el choque), II, 180.  
 Explosivos (temperatura de inflamación), II, 95.  
 Explosivos (teoría), II, 92.  
 — (usos), II, 182.  
 — de seguridad, II, 163, 189.  
 — detonantes, II, 167.  
 — diversos, II, 173.  
 — en agricultura, II, 184.  
 — incongelables, II, 115.  
 — lacerantes, II, 98.  
 — progresivos, II, 99.  
 — rompedores, II, 98.  
 — tipo Spengel, II, 161.  
 — triturantes, II, 98.  
 Explosor Bornhardt, II, 172.  
 — Bréguet, II, 172.  
 Extracto de cebada, 212.  
 — de tabaco, II, 400.  
 Extractos cortientes, II, 277.  
 — — (estadística), II, 281.  
 — — (precio), II, 280.  
 — tintóreos, (estadística), II, 282.  
 Extractor universal, 624.

## F

*Fabris*, 633.  
*Factis*, II, 330.  
*Facturado* (caucho), II, 330.  
*Fachini*, 634, 655.  
*Fagus sylvatica*, 407.  
*Fahl*, 253.  
*Fahlberg*, II, 256.  
*Fahrión*, 605, 639; II, 284, 296.  
*Falk*, 212.  
*Fanchini*, 612.  
*Faraday*, II, 197, 257; II, 37, 175, 395.

*Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.*, II, 449.  
*Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning*, II, 449.  
*Farkas*, 195.  
*Fasal*, II, 534.  
*Fascetti*, 600.  
*Faucher*, II, 122.  
*Faversham*, II, 173.  
*Favier*, II, 161.  
*Favre*, II, 440.  
*Fécula* (blanqueo), 835.  
 — (deseccación), 836.  
 — (fabricación), 828.  
 — (potencia adherente), 845.  
 — (usos, estadística y precios), 845.  
*Fécula* contenida en las patatas, 214.  
*Fécula* soluble, 332, 845.  
 — verde, 834.  
*Feculerías* (rendimiento), 836.  
 — (residuos), 836.  
*Fecundación* artificial, 209.  
*Fechner* (ley de la visión), II, 443.  
*Fedeli*, 459.  
*Federer*, 370.  
*Fehling* (licor), 817.  
*Feist*, II, 273.  
*Feistmann*, 847.  
*Felandreno*, II, 316.  
*Felandrio*, II, 316.  
*Feld*, 73.  
*Fenacetina*, II, 221, 471.  
*Fenacina*, II, 430, 471.  
*Fenantreno*, II, 380.  
*Fenantrenquinona*, II, 380.  
*Fenaroli*, 104, 106, 467, 582; II, 641.  
*Fenatos*, II, 54, 63.  
*Fencona*, II, 339, 341.  
*Fenetidinas*, II, 221.  
*Fenetol*, II, 63, 221.  
*Fenilacetanilida*, II, 208.  
*Fenilacetileno*, II, 47.  
*Fenilamina*, II, 197.  
*Fenilantraceno*, II, 377.  
*Fenilantranol*, II, 377.  
*Fenilbenzamida*, II, 208.  
*Fenilbenzofulveno*, II, 437.  
*Fenilcloracetamida*, II, 207.  
*Fenildiazometano*, 370.  
*Fenildibenzofulveno*, II, 437.  
*Fenilendiaminas*, II, 194, 209.  
*Fenilestirilcetona*, II, 275.  
*Fenilfulveno*, II, 437.  
*Fenilglicerina*, II, 239.  
*Fenilglicocola*, II, 208.  
*Fenilgloxal*, II, 217.  
*Fenilhidracina*, II, 237.

*Fenilhidracinsulfonato* sódico, II, 237.  
*Fenilhidroxilamina*, II, 226, 238.  
*Fenilmetilhidracina*, II, 238.  
*Fenil- $\alpha$ -naftilamina*, II, 363.  
*Fenilnitrometano*, II, 91.  
*Fenilo*, II, 9.  
*Feniloxiantranol*, II, 377.  
*Fenilsuccinimida*, 543.  
*Fenol*, II, 55, 56.  
 — (ebullición al vacío), 762.  
 — (ensayo), II, 56.  
 — (estadística), II, 59.  
 — (homólogos), II, 65.  
 — (propiedades), II, 58.  
 — sintético, II, 57.  
*Fenolcarbonato* sódico, II, 265.  
*Fenoles*, II, 53.  
 — bivalentes, II, 67.  
 — monovalentes, II, 54.  
 — polivalentes, II, 73.  
 — trivalentes, II, 71.  
*Fenoltaleína*, II, 262, 468.  
*Fenóico* (radical), II, 49.  
*Fenotiacina*, II, 470.  
*Fenoxacina*, II, 431, 470.  
*Fenueno*, II, 319.  
*Feofitina*, II, 486.  
*Fermentación* (antisépticos), 228.  
*Fermentación* (factores), 228.  
 — (grado), 232.  
 — (pérdidas y rendimientos), 231.  
*Fermentación* (procedimiento Amyló), 234.  
*Fermentación* (procedimiento práctico), 229.  
*Fermentación* (tabla de factores alcohólicos), 233.  
*Fermentación* acética, 420.  
 — alcohólica, 220.  
 — alta y baja, 310.  
 — de los aminoácidos, 276.  
 — láctica, 486.  
*Fermentos*, 201.  
 — (adaptación), 229.  
 — (industria), 225.  
 — comprimidos, 225.  
 — hidrolíticos, 205.  
 — puros, 223.  
 — silvestres, 309.  
*Fernández*, II, 320.  
*Fernbach*, 251.  
*Ferri*, 278.  
*Ferriani*, 278.  
*Fesca*, 735, 840.  
*Fibra* vulcano, 859.  
*Fibras* teñidas (reconoci-

- miento del colorante), II, 492.
- Fibras textiles, II, 500.
- ( acondicionamiento ), II, 560.
- Fibras textifes ( ensayos de tintura y estampados ), II, 562.
- Fibras textiles ( ensayos químicos ), II, 558.
- Fibras textiles ( maquinaria de estampado ), II, 595.
- Fibras textiles ( maquinaria de tintura y acabado ), II, 570.
- Fibras textiles ( peso mercantil ), II, 560.
- Fibras textiles ( reprise ), II, 560.
- Fibras textiles ( secadores ), II, 587.
- Fibre, 729.
- Fibrinógeno, 208; II, 632.
- Fibroína, II, 532, 638.
- Ficita, 340.
- Ficus elastica, II, 321.
- Fieltro, II, 501.
- Figuier*, 735.
- Filadiz, II, 531.
- Filoxera, 283.
- Filtros a presión, 753.
- continuos, 760.
- mecánicos, 758.
- prensa, 753.
- Finkenheiner*, 371.
- Fino*, 250.
- Fischer*, 33, 88, 566, 573, 625, 698, 716; II, 273, 274, 396, 433, 537, 625, 627, 633, 636.
- Fischer* ( hidratos de carbono ), 695.
- Fisostigmina, II, 392, 393.
- Fitoclorina, II, 486.
- Fitoglobulinas, II, 632.
- Fitol, II, 486.
- Fitorodina, II, 486.
- Fittig*, 439, 471; II, 346.
- ( síntesis ), II, 11.
- Flashoff*, 56.
- Flavantreno, II, 477.
- Flavina, II, 414, 484.
- Flavol, II, 377.
- Flavona, II, 275, 413, 475.
- Flavopurpurina, II, 377, 475.
- Flechtsig*, 253, 852.
- Fleischer*, 118, 351.
- Fleischmann* ( fórmula ), 603.
- Flema, 238.
- Flint*, 702.
- Flobafenos, II, 274, 285.
- Flores Domont*, II, 132.
- Floretina, II, 640.
- Floricina, II, 640.
- Florio*, 286.
- Floroglucina, II, 72, 274.
- Floxina, II, 495.
- Fluavilo, II, 330.
- Flügge*, II, 58.
- Fluorantreno, II, 381.
- Fluoreno, II, 350.
- Fluoresceína, II, 262, 442.
- ( preparación ), II, 468.
- Fluorindinas, II, 472.
- Fluoruro de etilo, 178.
- Flürscheim*, II, 213.
- Fokin*, 668.
- Foley*, II, 278.
- Forcitas, II, 153.
- Forma cristalina de los compuestos orgánicos, 35.
- Formaldehído, 370.
- ( análisis ), 371.
- ( aplicaciones ), 375.
- ( estadística ), 376.
- ( precios ), 376.
- ( preparación industrial ), 373.
- Formaldehído ( propiedades ), 372.
- Formalina, 371.
- Formamida, 542.
- Formamidoxima, 551.
- Formánek*, II, 487.
- Formanilida, II, 206.
- Formeno, 48.
- Formenófono, 49.
- Formiato etílico, 575.
- Formiatos, 399.
- Formica rufa, 394.
- Formio, II, 526.
- Formol, 371.
- Formolita ( reacción ), 106.
- Formosa, 697.
- Fórmula bruta, 19.
- de constitución, 24.
- de estructura, 24.
- empírica, 19.
- mínima, 19.
- Fórmulas dualistas, 21.
- racionales, 25.
- unitarias, 21.
- Forona, 383.
- Fortini*, 586.
- Forrajes ( valores nutritivos ), 274.
- Forrajes melazados, 250.
- Foscamina G, II, 220.
- Fosfato de guayacol, II, 70.
- Fosfina, II, 474.
- Fosfinas, 364.
- Fósforo ( determinación de las sustancias orgánicas ), 18.
- Fósforo ( reconocimiento de las sustancias orgánicas ), II.
- Fosgeno, 179, 558.
- Fotógeno, 147; II, 15.
- Fotómetros, 91.
- Fouché* ( aparato ), 591.
- Fournier*, 665, 666.
- Foucault*, 39.
- Fraas*, 99.
- Fraccionador ( v. Desfleador ).
- Fránchel*, II, 534.
- Franchimont*, 853.
- Frank*, 351; II, 32, 323, 449.
- Frankland*, 21.
- Franklin*, II, 175.
- Frankolina, 171.
- Fransen*, 207, 398.
- Fränzens*, 699.
- Frasch*, 119.
- Fraser*, 126.
- Fraxinus ornus, 340.
- rotundifolia, 340.
- sostrata, 340.
- Frederkirg*, II, 266.
- Fremery-Urban*, II, 547.
- Fremy*, 664.
- Frendenberg*, II, 273.
- Frendenreich*, 290.
- Frenk*, II, 643.
- Frerichs*, 181.
- Fresas, 725.
- Freundlich*, II, 568, 569.
- Friedel*, 331; II, 10, 249.
- Friedel y Crafts* ( síntesis ), II, 10.
- Friedländer*, II, 475, 478.
- Friedmann*, II, 32.
- Fritsche*, II, 197.
- Fritzsche*, 251, 350; II, 421.
- Frohberg*, 309.
- Fröhde* ( reactivo de los alcaloides ), II, 393.
- Frontera*, 603.
- Fructosa, 712.
- Frutos oleaginosos ( composición ), 616.
- Frydender*, II, 443.
- Ftalilo, II, 49.
- Ftalofenona, II, 352.
- Ftalinas, II, 262, 468.
- Ftalida, II, 262.
- Ftalideinas, II, 377.
- Ftalidinas, II, 377.
- Ftalimida, II, 263, 424.
- Ftalofenona, II, 262.
- Fucosa, 704.
- Fucsina, II, 351, 442, 468, 499.
- Fucsina al ácido, II, 468, 495.

- Fucinas sólidas al ácido, II, 371.  
*Fuchs*, 141.  
 Fuegos griegos, II, 104.  
 — sagrados, 48.  
 Fuerza vital, I.  
 Fulard, II, 588.  
 Fulgorita, II, 131, 169.  
 Fulminato de mercurio, II, 96  
 — — (análisis), II, 168.  
 — — (densidad límite de los gases de explosión), II, 97.  
 Fulminato de mercurio (fabricación), II, 167.  
 Fulminato de mercurio (inflamación), II, 95.  
 Fulminato de mercurio (reglamento de fabricación), II, 191.  
 Fulöpít, II, 173.  
*Fuller*, II, 118.  
 Fullererde, 630.  
*Fumaria officinalis*, 468.  
*Funaro*, 631.  
*Funk*, II, 642, 643.  
 Furano, II, 382.  
 Furazano, II, 388.  
 Furazol, II, 387.  
 Furfuraldehído, II, 382.  
 Furfurano, II, 382.  
 Furfuroides, 703, 851.  
 Furfurool, II, 382.  
 — (determinación en el alcohol), 261.  
 Furool, II, 382.  
 Fuselöl, 222, 247, 248.  
 — (reacción de Kamarowski), 259.  
 Fusión, 8.
- G**
- Gabriel*, II, 263.  
*Gadus morrhua*, 608.  
*Gaglio*, II, 643.  
*Galacina*, 290.  
*d-Galactosa*, 715.  
*Galalita*, 375, 602.  
*Galbano*, II, 70.  
*Galeazzi*, 282.  
*Galeno*, II, 394.  
*Galocianina*, II, 271, 471, 490, 493.  
*Galoflavina*, II, 271.  
*Gallalita*, II, 374.  
*Galland* (germinadores), 298.  
 Gamas equicóloras, equibás y equinigras, II, 446.  
*Gambir*, II, 485.  
*Gamuceria*, II, 296.  
*Gandechon*, 698.  
*Gansser*, II, 278.  
*Garden*, II, 355.  
*Garelli*, 531, 588, 679, 794; II, 284, 286.  
*Garez*, 748.  
 Gas azul (v. Gas de agua).  
 — de aceite, 93; II, 15.  
 — de agua mezclado con el del alumbrado, 84.  
 Gas de aire, 394.  
 — de los pantanos, 48.  
 — del alumbrado (aspiradores), 77.  
 Gas del alumbrado (balance industrial), 85.  
 Gas del alumbrado (colector), 65.  
 Gas del alumbrado (componentes), 58.  
 Gas del alumbrado (compuestos sulfurados y cianicos), 70.  
 Gas del alumbrado (contadores), 81.  
 Gas del alumbrado (determinación de la potencia calorífica), 89.  
 Gas del alumbrado (determinación del poder lumínico), 91.  
 Gas del alumbrado (distribución), 79.  
 Gas del alumbrado (eliminación del sulfuro de carbono), 76.  
 Gas del alumbrado (ensayos), 87.  
 Gas del alumbrado (escapes callejeros), 81.  
 Gas del alumbrado (estadística), 85.  
 Gas del alumbrado (exhaustores), 77.  
 Gas del alumbrado (historia), 54.  
 Gas del alumbrado (industria), 54.  
 Gas del alumbrado (lavador centrifugo), 75.  
 Gas del alumbrado (loción para separar el amoníaco), 68.  
 Gas del alumbrado (pérdidas), 81.  
 Gas del alumbrado (peso específico), 58.  
 Gas del alumbrado (potencia calorífica), 58.  
 Gas del alumbrado (precio), 84.  
 Gas del alumbrado (propiedades), 58.  
 Gas del alumbrado (purificación), 65.  
 Gas del alumbrado (purificación por el politionato amónico), 74.  
 Gas del alumbrado (reguladores de presión), 77, 79.  
 Gas del alumbrado (rendimiento), 84.  
 Gas del alumbrado (retortas), 59.  
 Gas del alumbrado (separador de alquitrán), 67.  
 Gas del alumbrado (separadores de naftalina), 67.  
 Gas del alumbrado (transporte a distancia), 81.  
 Gas del alumbrado (valor), 84  
 — montard, 357.  
 — natural del alumbrado, 51.  
 Gases intestinales, 49.  
 Gasógenos para el gas del alumbrado, 64.  
 Gasolina, 128.  
 Gasómetros, 78.  
 — telescópicos, 78.  
*Gattermann*, II, 230, 232.  
*Gaultheria procumbens*, II, 265.  
*Gautler*, 338.  
*Gay-Lussac*, 21, 345, 458, 670; II, 167.  
*Gay-Lussac* (alcoholómetro), 262.  
*Gay-Lussac* (análisis de las substancias orgánicas), II.  
*Gedanita*, 464.  
*Geigy*, II, 246, 425, 450.  
*Geissler*, 264.  
*Geitel*, 586, 672.  
 — (ensayo de las grasas), 589.  
 Gelatina explosiva (energía de la explosión), II, 96.  
 Gelatina explosiva (velocidad de detonación), II, 100.  
 Gelatina (fabricación), II, 636.  
 Gelatinas dinamitas, II, 152.  
 — explosivas, II, 152.  
 Gelignita, II, 152.  
*Gelmo*, II, 284.  
 Generadores de acetileno, 171.  
*Gentzen*, 252.  
*Georgievics*, II, 568.  
*Geranial*, 378.  
*Geranina 2 B*, II, 499.  
 — brillante B, II, 499.

- Geranio índico, II, 309.  
 Geraniol, 328; II, 341.  
*Gerber* (butirómetro), 603.  
*Gerhardt*, 22, 345, 391, 478; II, 167.  
 Germinatorio, 297.  
*Geromont*, 513.  
*Gesellschaft für chemische Industrie*, II, 450.  
*Gessard*, 210.  
*Gianoli*, 562, 578; II, 534, 535, 536.  
*Gierisch*, II, 611.  
*Giesecke*, 730.  
*Gigli*, II, 634.  
*Giglioli*, II, 346.  
*Gilardini*, II, 292.  
*Gilbert*, 667.  
 Gilsonita, 150.  
*Gillet*, II, 18, 541, 568.  
 Ginebra, 289.  
*Girard*, II, 172, 204.  
*Girard y de Laire*, II, 449.  
*Giua*, II, 83, 84, 86, 87, 89.  
*Giussani*, II, 31.  
*Gladstone*, 280.  
*Gladysz*, 522.  
 Glanzstoff, II, 547.  
 Glasto, II, 418.  
 Glessita, 464.  
 Gliicéridos, 572, 577.  
 Glicerina, 330.  
 — (decoloración), 334.  
 — (destilación), 334.  
 — (ebullición al vacío), 762.  
 — (ensayos), 337.  
 — (estadística), 336.  
 — (precios), 336.  
 — (preparación industrial), 333.  
 Glicerina (propiedades), 331.  
 — (tabla de Lenz), 332.  
 — (usos), 333.  
 — bruta, 334.  
 — para dinamita, 336.  
 — para nitroglicerina, 337.  
 Glicerosa, 505, 697.  
 Glicilglicina, II, 627.  
 Glicina, 485, 546.  
 Glicociamidina, 563.  
 Glicociamina, 563.  
 Glicocola, 485, 546.  
 Glicógeno, 824, 850.  
 Glicol etilénico, 329.  
 Glicoles, 328.  
 — propilénicos, 329.  
 Glicolamida, 543.  
 Glicolclorhidrina, 384.  
 Glicólida, 485.  
 Glicolmercaptán, 385.  
 Glicorzo, 212.  
 Glicosina, 499.  
 Glioxal, 499.  
 Glioxalina, 499; II, 387.  
 Globina, II, 632.  
 Globulinas, II, 632.  
 Glonoína, II, 116.  
*Glover* 65, 67.  
 Glucoproteidos, II, 635.  
 d-Glucosa 706.  
 i-Glucosa, 715.  
 Glucosa (constantes), 816.  
 — (determinación), 707.  
 — (estadística y precios), 710.  
 — (fabricación), 708.  
 — (usos), 710.  
 — granulada, 709.  
 — imponderable, 709.  
 Glucosamina, 696.  
 Glucósidos, 716; II, 639.  
 d-Glucosoxima, 705.  
 Glucovanillina, II, 245.  
 Glutarimida, 543.  
 Gluten, 843.  
*Gnehm*, II, 569.  
 Gnoscopina, II, 404.  
*Goldenberg*, 513, 533, 538.  
*Goldschmidt*, 379, 394, 460, 481; II, 236.  
*Goldschmidt* (obtención del ácido oxálico), 459.  
*Goldsobel*, 494.  
*Gollich*, 828.  
*Golodetz*, 5.  
 Goma, 701, 824, 849.  
 — adracanto, 850.  
 — arábica, 849.  
 — artificial, 848.  
 — elástica, II, 321.  
 — endurecida, II, 330.  
 — explosiva, II, 152.  
 — Pará, II, 323.  
 — tragacanto, 850.  
 Gomalina, 848.  
*Gomberg*, II, 353.  
*Goodyear*, II, 325.  
*Gorini*, 600.  
*Gossart*, II, 107.  
 Gossypium, II, 509.  
 Gossypium herbaceum, etc. 650.  
 Goteamiento, 9.  
*Gottlieb*, 447.  
*Gottlob*, II, 332, 333.  
*Gräbe*, II, 379, 449.  
*Grafton*, 59.  
*Graham*, 345.  
 Grahamita, 150.  
*Grandmongin*, II, 487.  
*Granet*, 657.  
 Granos del profeta, 290.  
 Grasa de buey, 587, 590.  
 — de caballo, 587.  
 — de carnero, 590.  
 — de cerdo, 607.  
 — de hombre, 587.  
 — de huesos, 606.  
 — de lana, 610.  
 — de Marathy, 597.  
 — de pato, 587.  
 — mineral, 140.  
 Grasas, 577.  
 — (aparato de Soxhlet), 580.  
 — (comercio en Alemania), 607.  
 Grasas (desdoblamiento biológico o enzimático), 666.  
 Grasas (desdoblamiento con ácido sulfúrico), 664.  
 Grasas (desdoblamiento con agua caliente a presión), 665.  
 Grasas (desdoblamiento según Twitchell), 668.  
 Grasas (determinación del punto de fusión), 9.  
 Grasas (disolventes), 627.  
 — (punto de goteamiento), 9.  
 — (saponificación), 586.  
 — (tratamiento para jabones y bujías), 660.  
 Grasas animales, 589.  
*Grasso* (mantequera), 595.  
*Gray*, 14.  
*Green*, 666, 858; II, 83, 492.  
 — nafta, 154.  
 — oil, 154.  
*Greve*, 398.  
*Griesheim*, II, 240, 254.  
*Griesheim-Elektron*, 257.  
*Griess*, II, 231, 458.  
 Gris ciba G, II, 476.  
 — medio práctico, II, 443.  
*Grignard* (reacción), 48, 366.  
 Grisú, 49.  
 — (explosiones), II, 163.  
 Grisutita, II, 166.  
*Groningen*, 264.  
*Grosse*, 784, 792.  
*Groth*, 35.  
*Grouven*, 155.  
*Grün*, 494, 496, 578.  
*Grünstein*, 257.  
*Gry*, II, 246.  
 Gualda, II, 414.  
 Guanaminas, 563.  
 Guanidina, 562.  
 Guanina, 566, 572.  
 Guano de pescado, 609.  
 Guarana, 571.

Guarapo, 728.  
 Guaray, 728.  
 Guayacol, II, 68.  
 — (síntesis), II, 69.  
 — o-sulfonato potásico, II, 70.  
 Gude, 702.  
 Guillaume (columnas de destilación), 246.  
 Guinon, II, 449.  
 Gulinelli, 491.  
 Gunn, II, 173.  
 Gusano de seda, II, 527.  
 Gusano de seda (partenogénesis artificial), 209.  
 Guta, II, 330.  
 Gutapercha, II, 329.  
 Guthrie, II, 326.  
 Güttler, II, 107, 122.  
 Guttman, II, 142, 180.  
 — (prensa de dinamita), II, 130.  
 Guyot, II, 246.

## H

Haarmann, II, 245, 310.  
 Haase, 293.  
 Haber, 50; II, 230.  
 Hacosan, 225.  
 Haematoxilón campechianum, II, 480.  
 Hägele, 54.  
 Hagemann, 335.  
 Hager, II, 392.  
 Hahn, 97, 212.  
 Halógeno-fenoles, II, 64.  
 Halógenos (determinación en las substancias orgánicas), 17.  
 Halógenos (reconocimiento en las substancias orgánicas), II.  
 Halogenuros de los ácidos, 477.  
 Halphen, 282.  
 — (ensayo del aceite al sulfuro), 632.  
 Halphen (reacción), 592.  
 Halle, 838; II, 580.  
 Haller, 494; II, 433.  
 Halliday, 407.  
 Hamlin, 212.  
 Hamm, II, 184.  
 Hammarsten, II, 625.  
 Hancock, II, 325.  
 Hansen, 220, 222.  
 Hansena, 315.  
 Hantzsch, 32, 379; II, 231, 233, 235, 350, 389, 432, 433.  
 Hardy, 49.

Harina blanca (composición), 838.  
 Harina de azúcar, 789.  
 — de madera, II, 152.  
 — de malta, 212.  
 — de trigo (blancura), 839.  
 — fósil, II, 129.  
 Harlé, 773.  
 Harpf, II, 608.  
 Harnack, 193.  
 Harteneck, II, 279.  
 Hartl, 666.  
 Hartley, II, 428.  
 Hartwig, 699.  
 Harries, 163, 166, 377, 444, 448, 451, 452, 468; II, 4, 319, 331, 332.  
 Harris, 345.  
 Hasenclever, 411, 413.  
 Hata, II, 222.  
 Hatmaker, 601.  
 Hatschek, 274.  
 Hauser, II, 286.  
 Hausmann, 131.  
 Hüussler (reacción del ácido cítrico), 529.  
 Haya común, 407.  
 Heces de vino, 512.  
 — — (estadística y usos), 518.  
 Heckel, 414.  
 Heckmann (producción del éter), 235, 349; II, 43.  
 Hedin, II, 625.  
 Heermann, II, 443, 535, 536.  
 Hefner-Alteneck (lámpara), 91.  
 Hefner, 338.  
 — (número o índice), 578.  
 Heidenhain, II, 32, 284.  
 Heidenstam, 410.  
 Heinholt, 142.  
 Heinke, II, 87.  
 Heinzerling, II, 284.  
 Heise, II, 31, 163.  
 Helenio, 714.  
 Heliantina, II, 236.  
 Helicina, II, 640.  
 Heliotropina, II, 247.  
 Heliotropo artificial, II, 247.  
 — ciba D, II, 476.  
 Hell, 54.  
 Hellhoff, II, 161.  
 Hellich, II, 106.  
 Hellet, II, 568.  
 Hemateína, II, 481.  
 — sólida, II, 482.  
 Hematina, II, 633.  
 Hematoxilina, II, 481.  
 Hemelileno, II, 11.  
 Hemelitenol, II, 55.  
 Hemicelulosas, 851.  
 Hemiedría, 27.  
 Hemina, II, 633.  
 Hemiterpeno, II, 321.  
 Hemocianina, 208.  
 Hemoeritrina, 208.  
 Hemoglobina, 208; II, 633.  
 Hempel, 347, 397; II, 256, 266.  
 — (rectificador), 6.  
 Henderson, 152.  
 Henneberg, 828.  
 Hennel, 197, 257.  
 Henninger, 6.  
 Henri, II, 322.  
 Henriques, II, 325.  
 Henry, 48.  
 Hentschel (aparato de sacarifación), 218.  
 Hentschel (deshollejador), 219.  
 Hentschel (refrigerante), 219.  
 Henze, 307.  
 — (autoclave), 215.  
 Hepp, II, 81.  
 Heracleum giganteum, 196, 327.  
 Heracleum spondylium, 327.  
 Heratol, 171.  
 Herbig, 495.  
 Hermann, 373.  
 Hertigberg, 828.  
 Herzfeld, 259, 748.  
 Herzig, II, 273, 537.  
 Herzog, 528; II, 284.  
 Hesperideno, II, 307, 312.  
 Hesperidina, II, 640.  
 Hess, 171; II, 163, 172, 481.  
 Hesse, II, 345.  
 Heterocíclicos (compuestos), II, 382.  
 Heuès, 848.  
 Heumann, II, 423.  
 Heuster, 99, 107.  
 Hevea brasiliensis, II, 321.  
 Heyden, II, 256, 427.  
 Hibbert, II, 118, 563.  
 Hidantoína, 560.  
 Hidracelulosa, 857.  
 Hidracidas, 550; II, 238.  
 Hidracinas, II, 236.  
 Hidrastina, II, 393, 402.  
 Hidrastinina, II, 402.  
 Hidrato de amileno, 326.  
 — de celulosa, 857.  
 — de cloral, 377.  
 — de fenildiazonio, II, 235.  
 — de p-fenilendiamina, II, 210.  
 Hidrato de oxietyltrimetilamonio, 385.  
 Hidrato de sindiazobenceno, II, 235.  
 Hidrato de terpina, II, 341.

- Hidrato de tetralkilfosfonio, 365.  
 Hidrato de tetrametilarsonio, 365.  
 Hidrato de trietilsulfonio, 352.  
 Hidrato de trimetilvinilamonió, 385.  
 Hidratos de carbono, 695.  
 Hidrazobenceno, II, 226, 229, 429.  
 Hidrazoderivados, II, 229.  
 Hidrazodicarbonamida, 563.  
 Hidrazonas, 369, 696.  
 Hidrindeno, II, 375.  
 Hidroacetilcelulosa, 853.  
 Hidroantraceno, II, 376.  
 Hidroantranol, II, 377.  
 Hidrobenzamida, II, 239.  
 Hidrobenzoina, II, 354.  
 Hidrocarburo de Dubois, II, 537.  
 Hidrocarburos, 45.  
 — aromáticos, II, 10.  
 — (nitroderivados), II, 75.  
 — bencénicos de cadena lateral no saturada, II, 47.  
 Hidrocarburos bencénicos de cadena lateral saturada, II, 45.  
 Hidrocarburos con dos dobles enlaces, 165.  
 Hidrocarburos con triple enlace, 166.  
 Hidrocarburos (derivados halogenados), 174.  
 Hidrocarburos no saturados, 161.  
 Hidrocarburos saturados, 45.  
 — — (formación), 46.  
 — — (métodos generales de producción), 46.  
 Hidrocarburos saturados, (tabla), 47.  
 Hidrocelulosa, 852, 857.  
 Hidrociancarbodifenilimida, II, 425.  
 Hidrocimenos, II, 307.  
 Hidrocinconidina, II, 407.  
 Hidrocloruro de caucho, II, 331.  
 Hidrocotarnina, II, 404.  
 Hidroextractores, 783.  
 Hidrógeno (determinación en las substancias orgánicas), II, 11.  
 Hidrógeno (reconocimiento en las substancias orgánicas), 10.  
 Hidrógeno naciente, 46.  
 Hidronaftalinas, II, 373.  
 Hidronas, II, 478.  
 Hidropiridinas, II, 391.  
 Hidroquinina, II, 407.  
 Hidroquinona, II, 70, 434.  
 Hidrosulfito sódico, 729.  
 Hidroxilaminderivados de los ácidos, 551.  
 Hifomicetos, 201, 234.  
 Hifos, 201.  
 Higgins, 613.  
 Hiladillos de seda, II, 531.  
 Hilados (título), II, 505.  
 Hilaza, II, 521.  
 Hilbing, II, 343.  
 Hildebrand, 210.  
 Hiller, 821.  
 Hillger, 678.  
 Hills, 71, 75.  
 Hinojo de agua, II, 316.  
 Hinrichsen, II, 326, 329.  
 Hinsberg, II, 221.  
 Hiosciamina, II, 402.  
 Hipnona, II, 242.  
 Hipnóticos, II, 395.  
 Hipócrates, II, 394.  
 Hipoxantina, 566.  
 Hitzel, 133, 664; II, 43.  
 — (destilación del alquitrán), II, 22.  
 Histonas, II, 632.  
 Hlasiwetz, II, 272, 273.  
 Höfer, 98, 99, 159.  
 Hoffmann, 370; II, 267.  
 Hofmann, 23, 361; II, 37, 197, 202, 332, 333, 449, 548.  
 Hogston, 537.  
 Holandesas, II, 611.  
 Holcoimmer, II, 121.  
 Holde, 99, 138, 261.  
 — (ensayo de las grasas), 589.  
 Hölm, II, 326.  
 Holoquinoides, II, 433.  
 Hollings, II, 144.  
 Homberg, II, 30.  
 Homoasparraginas, 548.  
 Homoftalida, II, 413.  
 Homología, 34.  
 Homopirocatequina, II, 71.  
 Honig, 714.  
 Honigmann-Kayser, 773.  
 Hoppe-Seyler, II, 625.  
 Hordeum, 291.  
 Hornos de calefacción para el gas del alumbrado, 64.  
 Hornos de cámaras para el gas del alumbrado, 64.  
 Horsm Deon, 752.  
 Hortsmann, 36.  
 Hottenroth, II, 551.  
 Hough, II, 132.  
 Howard, 735, 762; II, 167.  
 Hoyer, 212, 666.  
 Hübel, 583.  
 Hubner, 624; II, 514.  
 Huesos (cola y gelatina), II, 636.  
 Huevos (composición), II, 630.  
 Huevos (conservación), II, 630.  
 Huevos (estadística), II, 630.  
 Hugouneng, II, 627.  
 Hulla para gas, 56.  
 Hulle, II, 374.  
 Humboldt, 97.  
 Hummel, II, 439, 548.  
 Humuleno, 294.  
 Humulona, 294.  
 Humulus lupulus, 293.  
 Hwass, II, 568.  
 Hyatt, II, 343.  
 Hydrastis canadensis, II, 402.  
 Hyosciamus niger, II, 402.  
 Hyronimus, II, 170.  
 Hyross, 739, 748.  
 Iacol, II, 225.  
 Iconógeno, II, 369.  
 Ictiocola, II, 637.  
 Ictioformo, 156.  
 Ictiol, 155.  
 Idita, 342.  
 Igrina (fabricación), II, 404.  
 Ilgés, 243.  
 Illicium verum, II, 67.  
 Imida diglicólica, 543.  
 Imidas, 540, 543.  
 Imidazol, II, 387.  
 Imidocarbamida, 562.  
 Imidocarbamidácida, 563.  
 Imidocarbamídicos (compuestos), 561.  
 Imidocarbónicos (compuestos), 561.  
 Imidocloruros, 548.  
 Imidodicarbonato dietílico, 559.  
 Imidoéteres, 540, 542, 543, 544.  
 Imidohidrina del ácido glicólico, 543.  
 Imidotioéteres, 549.  
 Imidourea, 562.  
 Imperatoria romana, II, 313.  
 Imperial Continental Gas Association, 55.  
 Indacina, II, 496.  
 Indamina, II, 430, 469.  
 Indantreno, II, 430, 477, 497.  
 Indazol, II, 417.

- Indeno, II, 374.  
 Indicán, II, 418.  
 Indicán de la orina, II, 416.  
 Índice de acetilo (v. Número de acetilo).  
 Índice de refracción, 39.  
 Índigo, II, 475, 493.  
 — (análisis), II, 419.  
 — (derivados), II, 415.  
 — (determinación cuantitativa sobre tejidos), II, 500.  
 — (estadística), II, 426.  
 — (extracción), II, 418.  
 — (extracto), II, 496.  
 — (origen), II, 417.  
 — (propiedades), II, 420.  
 — azul, II, 418.  
 — blanco, II, 418.  
 — coloide, II, 420.  
 — de Bengala, II, 420.  
 — del Natal, II, 418.  
*Indigo Planters Cooperative Association*, II, 426.  
 Indigofera erecta, II, 418.  
 — leptostachya, II, 418.  
 — tinctoria, II, 417.  
 Indigoides, II, 475.  
 Indigolignoides, II, 478.  
 Indigotina, II, 418.  
 — (constitución), II, 421.  
 — (determinación), II, 419.  
 — (síntesis), II, 421.  
 — blanca, II, 421.  
 Indirrubina, II, 476.  
 Indofenina, II, 383.  
 Indofenol, II, 430, 469.  
 Indóforo, II, 416.  
 Indol, II, 414, 416.  
 Indolignona, II, 478.  
 Indonaftalina, II, 478.  
 Indoxilol, II, 416, 418, 424.  
 Indreno, II, 375.  
 Indulinas, II, 472.  
*Industria Nazionale Colori di Anilina*, II, 451.  
 Inflamación de los explosivos, II, 95.  
 Ingenios, 728.  
*Ingham*, 286.  
 Inosita, II, 73, 305.  
 Inula helenium, 714.  
 Inulina, 713, 714.  
 Inulita, 713, 714.  
 Inversión del azúcar, 722.  
 Invertasa, 202, 203.  
 Invertina, 202.  
 Ioneno, II, 336.  
 Ionona, II, 310, 337.  
*Ipatieff*, 50, 613; II, 305.  
 Iprita, 357.  
 Ipsocromos, II, 429.  
*Ira Remsen*, II, 256.  
 Ireño, II, 336.  
 Iridina, II, 640.  
 Irigenina, II, 640.  
 Irona, II, 337.  
*Isaak*, 112.  
 Isatina, II, 415, 416, 422.  
 $\alpha$ -Isatinanilida, II, 425.  
 Isatis tinctoria, II, 418.  
 Isatoxima, II, 422.  
*Ishida*, 703.  
*Ister*, II, 486.  
 Iso- $\alpha$  cloropropileno, 187.  
 Isoamibenceno, II, 11.  
 Isoamilo, 175.  
 Isobutano (propiedades), 53.  
 Isobutilbenceno, II, 11.  
 Isobutilcarbinol, 222, 326.  
 Isobutilo, 175.  
 Isobutiramida, 543.  
 Isobutirato de calcio, 433.  
 $\alpha$ -Isocaucho, II, 331.  
 Isocianato de etilo, 552.  
 Isocianatos, 552.  
 Isocianuros, 360.  
 Isocíclicas (combinaciones), II, 1.  
 m-Isocimeno, II, 47.  
 Isodulcita, 704; II, 484.  
 Isodureno, II, 11, 47.  
 Isoduridina, II, 194.  
 Isoeugenol, II, 71, 245.  
 Isología, 34.  
 Isomaltosa, 717, 718.  
 Isomelamina, 557.  
 Isomería, 21.  
 — en el espacio, 27.  
 — especular, 28.  
 Isómeros cis y trans, 31.  
 — físicos, 27.  
 — ópticos, 27.  
 Isonitríco (grupo), II, 385.  
 Isonitrilos, 359, 360; II, 195.  
 Isonitrosoantipirina, II, 386.  
 Isonitrosocetona, 506.  
 Isooxazol, II, 387.  
 Isopentano, II, 332.  
 — (propiedades), 53.  
 Isopreno, 166; II, 310, 321, 332.  
 Isopropilacetileno, 167.  
 Isopropilbenceno, II, 11, 47.  
 Isopropilbenzaldehído, II, 242.  
 p-Isopropilfenol, II, 55.  
 Isopropilo, 175.  
 Isoquinolina, II, 413.  
 Isorramnosa, 704.  
 Isosacarina, 497.  
 Isosafrol, II, 247.  
 Isovalerianato isoamílico, 576.  
 Isovanillina, II, 246.  
*Issoglio*, 282.  
 Isuret, 551.  
 Isuretina, 551.  
*Ita*, II, 575.  
 Iuvelita, II, 62.  
 Iversen, II, 223.  
*Iwanhoff*, 211.  
**J**  
 Jabón, 586.  
 — (acción detergente), 677.  
 — (análisis), 693.  
 — (deseccación), 691.  
 — (enfriamiento), 688.  
 — (estadística), 691.  
 — (fabricación), 676.  
 — (historia), 676.  
 — (liquidación), 678, 680.  
 — (maduración), 691.  
 — (moldes), 688.  
 — (saladura), 678.  
 — (solidificación), 688.  
 — de Marsella, 632, 683.  
 — de sebo, 681.  
 — transparente, 679.  
 Jabones, 435, 447.  
 — (sublejas), 333.  
 — (tratamiento de las grasas), 660.  
 Jabones blandos, 688.  
 — — granulados, 688.  
 — de ácidos grasos, 683.  
 — de elevado rendimiento, 685.  
 Jabones de empaste, 685.  
 — de Eschwege, 687.  
 — de oleina, 683.  
 — desinfectantes, 118.  
 — jaspeados, 686.  
 — resinados, 684.  
 — transparentes, 687.  
 — veteados, 686.  
*Jacquemin*, 251, 488; II, 567.  
 — (aparato para obtener fermentos puros), 226.  
*Jaffe*, 338.  
*Jai y Co.*, 257.  
 Jalonka, 110.  
*Janhoff*, II, 537.  
*Jelinek*, 739.  
 — (aparatos), 768.  
*Jensen*, 206.  
*Jeremias*, 676.  
*Jerez*, 287.  
*Jevler*, II, 162.  
*Jigger*, II, 184.  
*Jobbins*, 335.  
*Jolles*, 702.  
*Jonas*, 197, 257.

*Jones*, 841.  
*Jonescu*, II, 252.  
*Jorissen*, II, 268.  
*Joslin, Schmidt y Co.*, 670.  
*Juglona*, II, 372.  
*Juillard*, 494.  
*Juniperus communis*, II, 312.  
 — *sabina*, II, 312.  
*Junker* (calorímetro), 89.  
*Jurenka*, II, 278.

**K**

*Kablukow*, 5.  
*Kaffer*, II, 405.  
*Kaki*, II, 485.  
*Kalle*, II, 69.  
*Kalle y Co.*, II, 449.  
*Kamarowski* (reacción), 259.  
*Kämmér*, 513.  
*Kamptulikon*, II, 329.  
*Kant*, II, 18.  
*Kantorowicz*, II, 374.  
*Kapok*, 651; II, 520.  
*Karmarsch*, II, 133.  
*Kast*, II, 117.  
*Kaufmann*, II, 428, 435, 438.  
*Kefir*, 289, 601.  
 — (antilactosa), 210.  
*Keghel*, 268.  
*Kekulé*, 22, 23, 27, 370, 553; II, 5, 167, 249, 342.  
*Kelbetz*, II, 106.  
*Keller*, II, 599, 600.  
*Kellner*, 588; II, 610, 611.  
*Kelly* (filtros-prensa), 757.  
*Kerb*, 207.  
*Kern*, 290.  
*Kern y Sandoz*, II, 450.  
*Kestner*, 772.  
*Ketonas*, 378.  
*Kettner*, 471.  
*Keukelaeres*, II, 583.  
*Kianización*, II, 30.  
*Kianol*, II, 197.  
*Kieselgur*, II, 128.  
*Killani*, 487.  
*Kindscher*, II, 326, 329.  
*Kinzelberger*, II, 375, 378.  
*Kirchhoff*, 708.  
*Kirchner*, 459.  
*Kirschwasser*, 289.  
*Kitasato*, 210.  
*Kite*, 735, 739.  
*Kitschelt*, II, 373.  
*Kitt*, II, 355.  
*Kjeldahl*, 16.  
 — (modificación del método para derivados aromáticos), II, 76.  
*Klarfeld*, 104.

*Klark*, 762.  
*Klason*, 402, 858; II, 607.  
*Klauder-Weldon* (máquina de tintura), II, 581.  
*Klayton*, 55.  
*Kleeberg*, II, 60.  
*Klinksiec*, II, 445.  
*Klumpp*, 690.  
*Kluzemann* (prensas), 744.  
*Knapp*, II, 283, 286, 294.  
*Knecht*, II, 500, 507, 514, 563, 566, 567, 568.  
*Kness*, 631.  
*Knoevenagel*, 76.  
*Knoll y Co.*, 156; II, 60.  
*Knop*, II, 133, 421.  
*Knorr*, 501; II, 395, 633.  
*Knösel*, II, 605.  
*Kolbel*, 98.  
*Koch*, II, 223.  
*Koeklin*, II, 474.  
*Kohlendinamita*, II, 166.  
*Köhler*, II, 216.  
*Kohnstein*, II, 284.  
*Koji japonés*, 234.  
*Kolbe*, II, 264, 265, 266.  
*König*, 701, 851, 858.  
*Königs*, II, 408.  
*Konowaloff*, II, 338.  
*Kontakt*, 670.  
*Kopp*, 36; II, 449.  
*Koppers*, 70.  
*Koppeschaar*, II, 55.  
*Körner*, 252, 471, 545; II, 6, 9, 81, 82, 86, 89, 220, 284, 389, 412.  
*Körner* (regla), II, 233.  
*Kornfeld*, II, 584.  
*Körting* (aspiradores para el gas), 77.  
*Kosakowski*, 750.  
*Kostanecki*, II, 433, 439.  
*Kosters*, 629.  
*Kothmeyer*, 156.  
*Köttstorj* (número o índice), 589.  
*Kowalski*, 750.  
*Krafft*, 54, 345, 494; II, 568.  
*Krämer*, 144, 195, II, 373.  
 — (origen del petróleo), 98.  
*Kratitas*, II, 162.  
*Krebitz* (saponificación), 663.  
*Kreis*, 259.  
*Krell-Krämer*, 195.  
*Kremann*, 586, 588.  
*Kreuse*, II, 291.  
*Krey*, 131, 146.  
*Kropf*, 139.  
*Krüger*, II, 310, 337.  
*Krull*, 688.  
*Krupp*, 304.  
*Kubierschky*, 115, 243.

*Kubierschky* (columna rectificante), II, 39.  
*Kuer*, 156.  
*Kuhn*, 730.  
*Kullgren*, II, 119.  
*Kullrep*, 707.  
*Kumis*, 290.  
*Kummel* (licor), 289.  
*Kummler, Matter y Wirt*, 777.  
*Kunerol*, 598.  
*Kunz*, II, 199.  
*Kurtz*, II, 122.  
*Küster*, II, 625, 633, 635.  
*Kützing*, 420.  
*Kwan*, 95.  
*Kyan*, II, 30.

**L**

*Laar*, 212.  
*Lacas*, 854; II, 374, 439.  
 — al óleo, 640.  
*Lacasa*, 204.  
*Lacre*, II, 317.  
*Lacre* (substitutivos), II, 60.  
*Lactamas*, 546.  
*Lactasa*, 203.  
*Lactatos*, 491.  
*Lactita*, 602.  
*Lactoalbúmina*, II, 628.  
*Lactoglobulinas*, II, 632.  
*Lactona β-bromobutírica*, 442.  
*Lactona isocaprónica*, 445.  
*Lactonas*, 484.  
*Lactosa*, 718.  
 — (constantes), 816.  
 — (ensayo), 721.  
 — (estadística y precios), 720.  
*Lademburg*, II, 6.  
*Lafou* (reactivo de los alcaloides), II, 393.  
*Lagar Pauksch*, 218.  
*Lagerbier*, 291.  
*Lago de la pez*, 148.  
*Laing*, 131.  
*Lamas*, II, 556.  
*Laming*, 70, 71.  
*Lampadius*, 55, 708.  
*Lámpara Carcel*, 91.  
 — *Hefner-Alteneck*, 91.  
*Lana*, II, 500.  
 — (azufrado), II, 572.  
 — (elaboración), II, 505.  
 — (enfurtido), II, 574.  
 — (estadística), II, 503.  
*Lana* (grasa), 610.  
 — (lavaje), II, 572.  
 — (propiedades químicas), II, 506.

- Lana (sulfuración), II, 572.  
 — fucsina, II, 496.  
 — mecánica, II, 502.  
 — regenerada, II, 502.  
*Landesberg*, 157.  
*Landloff*, II, 107.  
*Lange*, 183; II, 139, 514.  
*Langenberg*, 251.  
*Langheld*, 444.  
*Lanolina*, 610.  
*Lanza*, 663.  
*Laricina*, II, 245.  
*Larix europea*, II, 316.  
*Larsen*, 410.  
*Larrien*, 488.  
*Lassaigne*, 10.  
*Laubenheimer* (regla), II, 233.  
*Laudanidina*, II, 404.  
*Laudanina*, II, 404.  
*Laudanosina*, II, 401.  
*Laudolphia*, II, 321.  
*Lauer*, II, 172.  
*Laureno*, II, 316.  
*Laurent*, 22, 345; II, 261, 421.  
 — (polarímetro), 812.  
*Laurus camphora*, II, 342.  
*Lauth*, II, 202, 210, 449.  
*Lautopina*, II, 404.  
*Lavador centrifugo Feld*, 75.  
*Laval* (separadores), 599.  
*Lavandula latifolia*, II, 313.  
*Lavandula spica*, II, 313.  
 — *stoechas*, II, 313.  
*Lavarraices*, 737.  
*Lavenir*, II, 279.  
*Lavoisier*, 2.  
 — (análisis de las sustancias orgánicas), 11.  
*Le Bel*, 6, 27, 28.  
*Le Boutangé*, II, 181.  
*Le Chatelier*, II, 163, 164.  
*Le Pileur d'Aptigny*, II, 568.  
*Lebach*, II, 60, 62.  
*Lebedew*, 212.  
*Lebon*, 55, 403.  
*Lecanora tinctoria*, II, 483.  
*Lecitalbúmina*, II, 629.  
*Lecitinas*, 387, 579; II, 623, 640.  
*Leche*, 598.  
 — (análisis), 602.  
 — (reconocimiento del ácido benzoico), II, 252.  
*Leche cruda* (distinción de la cocida), II, 210.  
*Leche de coco*, 643.  
 — en polvo, 601.  
 — fermentada, 289.  
 — hervida (distinción), 204.  
 — magra, 601.  
*Lederer*, 853.  
*Leduc*, 211.  
*Lefèvre* (granador), II, 110.  
*Leffmann*, 578, 605.  
*Legier*, 250.  
*Legler*, 373.  
*Legrange*, 708.  
*Leguizamón Pondal*, II, 278, 279, 280, 282.  
*Lehmann*, 211, 235.  
*Lehner*, II, 546.  
*Leiser*, 50.  
*Lemery*, 1.  
*Lenchs*, 679.  
*Lencks*, 588.  
*Lenk*, II, 133.  
*Lenz*, 331.  
*Leonhardt*, II, 449, 616.  
*Lepetit*, II, 285.  
*Lepetit-Dollfus*, II, 278.  
*Leucanthemum parthenium*, II, 343.  
*Leucina*, 547.  
*Leucobases*, II, 350, 429.  
*Leucoderivados*, II, 430.  
*Leucol*, II, 478.  
*Leucotanino*, II, 272.  
*Levaduras* (preparación), 223.  
 — comprimidas, 225.  
 — de cerveza, 309.  
*Levallols*, 725.  
*Leviatán*, II, 504.  
*Levinstein & Co. Ltd.*, II, 449.  
*Levulosa*, 712.  
 — (constantes), 816.  
*Lewes*, 58.  
*Lewkowitsch*, 586.  
*Libavius*, 48.  
*Libri*, II, 104.  
*Licores*, 289.  
*Lidita*, II, 160.  
*Liebe*, 212.  
*Lieben* (reacción), 184.  
 — (reacción del alcohol), 199.  
*Liebermann*, II, 261, 379, 439, 449, 457.  
 — (reacción), II, 54, 202.  
*Liebermann-Storch-Morawsky* (ensayo de las grasas), 589.  
*Liebig*, 2, 3, 21, 22, 95, 179, 199, 345, 420, 527; II, 116, 167, 272, 273.  
*Liebig* (análisis de las sustancias orgánicas), 11.  
*Lignina*, 701, 851, 858.  
*Lignito bituminoso*, 142.  
*Lillie*, 772.  
*Limero*, 529.  
*Limón silvestre*, 529.  
*Limones* (estadística), 536.  
*Limonares*, 530.  
*Limonero*, II, 307, 312, 315.  
*Linard*, 749.  
*Linaria purpurea*, 668.  
*Linaza*, 639; II, 521.  
 — (composición), 616.  
 — (estadística), 643.  
*Lincrusta*, 642.  
*Linde*, 414.  
*Lindenbaum*, 459.  
*Link*, 212.  
*Lino*, II, 520.  
 — de Nueva Zelanda, II, 526.  
 — (elaboración), II, 521.  
 — (estadística), 644; II, 521, 526.  
*Linoleum*, 640.  
*Linossier*, 204.  
*Lintner*, 212, 215, 294, 303, 827, 847.  
*Linum usitatissimum*, 639; II, 520.  
*Lipasa*, 203.  
*Lipinsky*, 81.  
*Lipoides*, II, 398.  
*Lippia citriodora*, II, 313.  
*Lisidina*, II, 387.  
*Lisinas*, 210, 497, 547.  
*Lisocloro*, II, 66.  
*Lisoformo*, 375.  
*Lisol*, II, 65.  
*Litoclastita*, II, 131.  
*Livache*, 639.  
*Lixosa*, 704.  
*Ljoyd*, II, 273.  
*Lüb*, 375.  
*Lübblich*, 784.  
*Lobo de trapos*, II, 502.  
*Loeb*, 209.  
*Loew*, 373, 698.  
*Logos*, 309.  
*Long*, II, 395.  
*Lorin*, 394.  
*Loseo*, II, 568, 569.  
*Lossen*, 36; II, 406.  
*Löw*, 204.  
*Löwe*, II, 273, 513.  
 — (reactivo), II, 559.  
*Luft*, II, 60.  
*Lugo*, 113.  
*Lührig*, 597.  
*Lumen* (unidad de luz), 91.  
*Lummer y Brodhun* (fotómetro), 93.  
*Lundholm*, II, 156.  
*Lunge*, 170.  
*Lupetidas*, II, 391.  
*Lupulina*, 294.  
*Lúpke*, 93.  
*Lúpulo*, 293.  
*Luteolina*, II, 414.  
*Lutidinas*, II, 390.  
*Lux* (unidad de luz), 91.

Luz (comparación de diversos manantiales), 92.  
Luz (unidades), 91.  
— polarizada, 39.

**M**

*Macchiavelli*, II, 104.  
*Maclura tinctoria*, II, 483.  
*Maclurina*, II, 483.  
*Macnab*, II, 163.  
*Machioté*, 605.  
*Madera*, 859.  
— (carbonización), II, 107.  
— (composición), 402.  
— (conservación), II, 30.  
— (destilación), II, 107.  
— (destilación seca), 403.  
— (determinación de la celulosa), II, 603.  
*Madera (estadística)*, II, 622.  
— pasta para papel, II, 602.  
*Maderna*, 150.  
*Madinavelitia*, II, 318, 320.  
*Madres de los fermentos*, 229.  
*Madsen*, 209, 211.  
*Magnanini*, 282.  
*Magnesia efervescente*, 539.  
*Magnier*, II, 344.  
*Mahoux*, 282.  
*Maihe*, 343, 573, 574.  
*Maillard*, II, 164.  
*Maíz (almidón)*, 825, 826, 844.  
— (composición), 616.  
— (producción), 844.  
*Makowka*, 167.  
*Málaga*, 287.  
*Malam* (contadores de gas), 82.  
*Malamida*, 543.  
*Malaria*, II, 410.  
*Malerba*, 155.  
*Malonato etílico*, 461.  
*Malta* (limpieza y molienda), 303.  
*Malta* (potencia diastásica), 303.  
*Malta* (tostación), 300.  
— (valor comercial), 302.  
— verde, 297.  
*Maltaje*, 213, 299.  
*Maltasa*, 202, 203.  
*Maltodextrinasa*, 203, 309.  
*Maltol*, 856.  
*Maltosa*, 717.  
— (constantes), 816.  
*Malvasía*, 287.  
*Mallard*, II, 163.  
*Maná*, 340.  
*Manbréné*, 708.

*Mandelin* (reactivo de los alcaloides), II, 393.  
*Manguito Auer*, II, 555.  
*Manihot Glaziovii*, II, 322.  
*Manita*, 340.  
— (extracción), 341.  
— fulminante, II, 132.  
*Manlianita*, II, 162.  
*Manosa*, 697.  
d-*Manosa*, 714.  
l-*Manosa*, 715.  
*Manotetrosa*, 823.  
*Mansfeld*, II, 310.  
*Manson Auld*, 716.  
*Manteca*, 587, 598.  
— artificial, 593.  
— de cacahuete, 656.  
— de cacao, 567, 587.  
— de cerdo, 587, 607.  
— de coco, 587, 648.  
— regenerada, 606.  
*Mantequera*, 595.  
*Manzato*, 282.  
*Manzella*, 150.  
*Maquenne*, 396.  
*Marambat*, 278.  
*Maraña*, II, 529.  
*Marasse*, II, 265.  
*Marco Polo*, 95.  
*Marcusson*, 104, 106, 150.  
*Marendazzo*, 287.  
*Marfil artificial*, 436.  
*Margarina*, 593.  
— (estadística), 597.  
*Margarita*, II, 300.  
*Margosches*, II, 411.  
*Margraf*, 724.  
*Marinelli*, 157.  
*Marinoni*, 137.  
*Märker*, 827, 829.  
*Markowntkoff*, II, 120.  
*Markwald*, II, 323.  
*Marnas y Bonnet*, II, 449.  
*Marquis* (reactivo de los alcaloides), II, 393.  
*Marquina*, II, 67.  
*Marsala*, 286.  
*Martens*, 136.  
*Martignier*, 517.  
*Martins*, II, 231.  
*Marz*, 625.  
*Marrasquino*, 289.  
*Marro*, 278.  
*Mástico*, 640.  
— de asfalto, 149.  
*Masut*, 115, 129.  
*Mate*, 571.  
*Mateczek*, 810.  
*Mallet*, 70, 71.  
*Mattigand*, 264.  
*Matraces Chamberland*, 223.

*Matracio Pasteur*, 223.  
*Matricaria parthenium*, II, 342, 343.  
*Matter*, II, 170.  
*Mathews*, II, 332.  
*Maumené* (número o índice), 583.  
*Max Verworn*, 268.  
*Maxwell*, II, 445.  
*Mayer*, II, 163.  
*Maze*, 528.  
*Meconidina*, II, 404.  
*Mechas Bickford*, II, 170.  
— detonantes, II, 172.  
— eléctricas, II, 171.  
— instantáneas, II, 172.  
*Medicus*, 566.  
*Mecus*, 274.  
*Mége-Mouries*, 593.  
*Méhay*, 274.  
*Meisenburg*, II, 333.  
*Meisenheimer*, 206, II, 82.  
*Meisling*, II, 636.  
*Meissel*, 821.  
*Meister*, II, 535.  
*Meister, Lucius y Brining*, II, 223, 246, 424.  
*Melam*, 557.  
*Melamina*, 557.  
*Melampirina*, 342.  
*Melazas de lactosa*, 720.  
— de remolacha (fermentación), 250.  
*Melazas de remolacha* (utilización), 789.  
*Melca*, 725.  
*Meldrum*, 151.  
*Meleno*, 165.  
*Melibiasa*, 203.  
*Melibiosa*, 823.  
*Melinita*, II, 160, 215, 218.  
*Melissa officinalis*, II, 313.  
*Meliteno*, II, 47.  
*Mellitriosa*, 822.  
*Melsen*, 671.  
— (reacción), 416.  
*Melsens*, 252.  
*Ménard*, II, 132.  
*Mendelejeff*, 97; II, 134.  
*Menorri*, 471, 545.  
*Menta* (licor), 289.  
— común, II, 339.  
— romana, II, 339.  
— verde, II, 339.  
*Mentano*, II, 316.  
*Mentanona*, II, 340.  
*Menteno*, II, 316.  
*Mentha crista*, II, 339.  
— piperita, II, 339.  
— pulegium, II, 313, 339, 340.  
— viridis, II, 339.

- Mentol, II, 338, 339.  
 Mentona, II, 338, 339, 340.  
 Mercaptanes, 352, 353.  
 Mercáptida mercúrica, 353.  
 — sódica, 353.  
 Mercáptidas, 352.  
*Mercker*, II, 512.  
 Mercerización, II, 512.  
 — (grado), II, 513.  
 — (maquinaria), II, 594.  
*Merck*, II, 396.  
*Mercurialis perennis*, 363.  
 Mercurio (ebullición al vacío), 762.  
*Mering*, II, 396.  
 Merinos, II, 501.  
 Merquinoides, II, 434.  
*Merulius lacrymans*, II, 30.  
*Merz*, 394, 624.  
*Merrel-Soule*, 601.  
 Mesidina, II, 194.  
 Mesitileno, 168; II, 11, 46.  
 Mesitol, II, 55.  
*Messier*, II, 149.  
*Messinger*, II, 67.  
*Mestrezat*, 253.  
 Metacimeno, II, 11.  
 Metacresol, II, 66.  
 Metaderivados, II, 8.  
 Metadiaminas, II, 196.  
 Metaldehído, 369, 376.  
 Metamería, 25.  
 Metanal, 370.  
 Metanamida, 542.  
 Metanamidoxima, 551.  
 Metano, 47.  
 — (derivados), 45.  
 — (manantiales naturales), 51.  
 Metano (preparación), 50.  
 — (propiedades), 49.  
 — (origen), 48.  
 — (utilización industrial), 50.  
 Metanoico, 394.  
 Metanol (v. Alcohol metílico).  
 Metanoximetano, 345.  
 Metantíol, 352.  
 Metantiometano, 352.  
 Metasacarina, 497.  
 Metenilamidoxima, 551.  
 Metilarbutina, II, 640.  
 Metil-2-butanoico, 434.  
 Metil-2-butanol-1, 326.  
 Metil-2-butanol-2, 326.  
 Metil-3-butanol-1, 326.  
 2-Metil-2-butenoico-1, 444.  
 2-Metil-3-pentenoico-5, 445.  
 Metil-2-propano, 53.  
 2-Metil-2-propanoico, 492.  
 Metil-2-yodo-2-propano, 178.  
 Metil-2-yodo-3-propano, 178.  
 Metilacetanilida, II, 207.  
 Metilacetilurea, 542.  
 Metilal, 368.  
 Metilamina, 363.  
 Metilaminobencenos, II, 194.  
 Metilanilina, II, 202.  
 Metilantracenos, II, 377.  
 Metilbenceno, II, 11, 45.  
 Metilbutandioico, 466.  
 Metilcaucho, II, 331.  
 Metilcaucho K y W, II, 333.  
 Metilcloranamida, 557.  
 Metilcloroformo, 175.  
 Metildiaminobencenos, II, 194.  
 Metildinitrobenceno, II, 77.  
 Metilendiacetato, 368.  
 Metilenglicol, 698.  
 Metileptenona, 454.  
 Metiletilacetileno, 166.  
 Metiletilmaleinimida, II, 486.  
 Metiletilo, 52.  
 Metilexilcarbinol, 327.  
 Metilfenilfulveno, II, 437.  
 Metilgloxal, 507.  
 N-Metilgranatonina, II, 4.  
 Metilisatina, II, 415.  
 Metilisopropilbenceno, II, 11, 47.  
 Metilisopropilcarbinol (tabla de alcoholes), 191.  
 Metilisopropilnitrobenceno, II, 77.  
 Metilmetoetilaminobencenos, II, 194.  
 Metilmetoetiloxibencenos, II, 55.  
 Metilmorfina, II, 394.  
 Metilnaftalinas, II, 372.  
 Metilnaranja, II, 229, 236, 442.  
 Metilnonilcetona, 504.  
 Metilo, 44, 175.  
 Metiloxibencenos, II, 55.  
 Metilparaaminofenol, II, 221.  
 Metilpentosas, 704.  
 Metilpiridinas, II, 390.  
 Metilpiridona, II, 391.  
 Metilpirrolina, II, 386.  
 Metilpropandioico, 466.  
 Metilpropano, 53.  
 2-Metilpropanoico, 433.  
 Metilpropanol, 325.  
 Metilpropenoico, 444.  
 Metilpropilcarbinol, 191.  
 $\alpha$ -Metilquinolina, II, 412.  
 Metilpseudoisatina, II, 415.  
 Metilsulfonal, II, 396.  
 Metiltanino, II, 273.  
 Metilteobromina, 568.  
 Metiluracilo, 565.  
 Metiluretano, 551.  
 Metoetilaminobenceno, II, 194.  
 Metoetiloxibenceno, II, 55.  
 Metopropilaminobenceno, II, 194.  
*Metschnikoff*, 210.  
 Mettegang, II, 163.  
*Mettler*, II, 253.  
*Meulmesire*, 212.  
*Meunier*, 346; II, 285, 286.  
*Meura*, 317.  
*Meuzier*, II, 610.  
*Meyer*, 32, 172, 274, 374, 379, 408, 413, 501, 573, 586, 746, 828; II, 231, 348, 396.  
*Meyer* (fábrica de éter), 347.  
*Meyer K. H.*, II, 58.  
 Mezcla Deicke, 72.  
 — Laming, 71.  
 — Lux, 72.  
 Mezclas detonantes gaseosas, 49.  
 Miacina, II, 392.  
 Micelios, 201.  
 Micoderma aceti, 420.  
 — vini, 421.  
 Micra, 201.  
 Microbios, 201.  
 Micrococos, 201.  
*Michael*, II, 261.  
*Michaelis* (fabricación del vinagre), 423.  
*Michel*, II, 634.  
*Michler*, II, 349.  
 Miel, 712.  
 — artificial, 712.  
 Mijo del profeta, 290.  
*Mijs Az*, 142, 146.  
*Nikolajezak*, II, 114, 118.  
*Miles*, 653, 855.  
*Millennio*, 93.  
*Miller*, II, 548.  
*Millon* (reactivo), II, 559.  
*Milly*, 660, 671.  
 Mimosa, II, 275, 277.  
 Mimosa catechu, II, 68.  
 Mimusops balata, II, 330.  
 Minio de hierro, 459.  
*Minunni*, 379.  
*Miolati*, 390.  
 Mirabolanos, II, 275, 277.  
 Miosina, II, 632.  
 Mirística moschata, 435.  
 Miristina, 435.  
 Mirocina, 328.  
*Mitchell*, II, 328.  
*Mitscherlich*, 345; II, 278, 310, 600, 607, 608.  
*Mocheridge*, II, 643.  
 Moellón, 610.

*Mooser*, 459.  
*Möhlau*, II, 420, 461.  
 Mohos, 201.  
*Mohr* (centímetro cúbico), 814  
*Moissan*, 97.  
*Moldenhauer*, 95.  
*Moles*, II, 67.  
*Molinari*, 104, 106, 163, 168, 250, 377, 435, 448, 451, 455, 459, 467, 471, 472, 494, 612, 640; II, 84, 86, 87, 358, 381, 413, 529, 641.  
*Molino Excelsior*, 304; II, 108.  
*Molisch* (reactivo), II, 559.  
*Moll F.*, II, 30.  
*Monnet*, II, 69, 256.  
 Monoacetato de glicol, 384.  
 Monoacetina, 386.  
 Monoacilhidracidas, 550.  
 Monoaminas primarias, II, 193.  
 Monoaminas secundarias, II, 195.  
 Monoaminas terciarias, II, 196.  
 Monoazoicos (compuestos), II, 458.  
 Monobromacetileno, 175, 187.  
 Monobromobenceno, II, 49.  
 Monocloracetileno, 175.  
 Monoclorobenceno, II, 49, 50.  
 Monoclorhidrina, 386.  
 Monoetilcetena, 383.  
 Monometilcetena, 383.  
 Mononitrocelulosa, II, 133.  
 Mononitrofenoles, II, 213.  
 Mononitroglicerina, II, 114.  
 Mononitrometano, 357.  
 Mononitrotolueno, II, 82.  
 Monosacáridos, 695.  
 Monosas, 695.  
 Monotiohidrato de etileno, 385.  
 Montanwachs, 143.  
*Monteverde*, II, 486.  
*Monti*, 763, 773.  
*Moore*, 537.  
*Morane* (aparato), 334.  
 Mordentes, II, 439.  
*Morfina*, II, 392, 393, 394, 402, 404.  
*Morfina* (anticuerpo), 209.  
 Morfinomanía, II, 403.  
 Morfolina, II, 392.  
 Morfotropía, 35.  
*Morgen*, 827, 829.  
*Morgenroth*, 210, 211.  
*Morfina*, II, 414.  
*Morley*, II, 403.  
*Morse*, 14.  
*Morus alba*, II, 527.  
 — tinctoria, II, 414, 483.

*Moschini*, 150.  
 Moschus moschiferus, II, 337.  
 Mostaza (composición), 616.  
 — negra, 556.  
 Mosto de uva, 280.  
 Motoquímica, II, 7.  
 Motores Diesel, II, 29.  
*Moulsfarine*, 735.  
*Mousain*, 234.  
 Mucedíneas, 201, 234.  
 Mucinas, II, 635.  
*Mucor*, 201.  
 — alternans, 234.  
 — B, C,  $\beta$ ,  $\gamma$ , 234.  
 — circinelloides, 234.  
 — Delemar, 236.  
 — pyriformis, 528.  
 — racemosus, 234.  
 — spinosus, 234.  
*Much*, 211.  
*Mueller*, II, 569.  
 Multirrotación, 41.  
*Mullen*, 729.  
*Müller*, II, 131, 550, 569.  
*Munroe*, II, 168.  
*Müntz*, II, 284.  
*Murdoch*, 55, 59.  
 Murexida, 565, 566.  
 Muscarina, 385.  
 Muscona, II, 337, 338.  
 Mutarrotación, 702.  
*Myoporum platycarpum*, 340.  
*Myrobalanus*, II, 275.

N

Nabina, 656.  
 — (composición), 616.  
*Nachtblau*, II, 364.  
*Naeve*, 189.  
 Nafta (v. Petróleo).  
 — pesada, II, 43.  
 — solvente, II, 43.  
 Naftalina, II, 355.  
 — (derivados sulfónicos), II, 366.  
 Naftalina (constitución), II, 357.  
 Naftalina (estadística), II, 358.  
 Naftalina (productos de adición), II, 372.  
 Naftalina (purificación), II, 373.  
 Naftalina (separación del gas del alumbrado), 67.  
 Naftalina (síntesis del indigo), II, 424.  
 $\beta$ -Naftalinato de zinc, II, 32.  
 Naftalinsulfonato sódico, II, 463.

Naftazarina, II, 466.  
 Naftenos, II, 3, 305.  
 — (obtención sintética), 100.  
 — en el petróleo, 106.  
 $\beta$ -Naftilamina, II, 363.  
 Naftilaminas, II, 361.  
 — (derivados sulfónicos), II, 366.  
 $\alpha$ -Naftilaminas (fabricación), II, 362.  
 Naftilendiamina, II, 361.  
 Naftindigo, II, 475.  
 $\alpha$ -Naftol, II, 364.  
 $\beta$ -Naftol, II, 365.  
 — (ebullición al vacío), 762.  
 Naftoles, II, 364.  
 — (derivados sulfónicos), II, 366.  
 Naftoquinonas, II, 372.  
 Naftosalol, II, 366.  
*Nägeli*, 200.  
*Nanayoshi Nagai*, II, 397.  
*Nansen*, 277.  
*Naquet*, 524.  
 Naranja (v. Anaranjado).  
 — -II, II, 442.  
 — — (obtención), II, 460.  
 — -III, II, 229, 236, 368.  
 — brillante O, II, 368.  
 — dimetanitránilina, II, 211  
 — Victoria, II, 442.  
 Naranjas (estadística), 536.  
 Narceína, II, 404.  
 Narcotina, II, 392, 393, 404, 407.  
*Nasini*, 51.  
*Nastukoff*, 106.  
*Nathan*, II, 120, 125, 140.  
*Nathan Bolze*, 315.  
*National Anilin and Chemical Co.*, II, 453.  
*Naudet*, 748.  
*Naudin*, 258.  
*Naukhoff*, II, 118.  
*Naumann*, 5, 459.  
*Needham*, 735.  
*Nef*, 553, 554, 704.  
 Negro al azufre, II, 497.  
 — — (preparación), II, 478.  
 — animal, 785.  
 — antracita, II, 493.  
 — azul naftol, II, 369.  
 — cianico (v. Negro de cianuros).  
 Negro Colombia R, II, 497.  
 — cromotropo, II, 372.  
 — de alizarina, II, 475, 493.  
 — — al ácido SN, II, 368.  
 — de anilina, II, 472, 497.  
 — — (constitución), II, 473.  
 — de Biebrich, II, 369.

- Negro de cianuros, 158.  
 — de humo, II, 14.  
 — de naftazarina, II, 372.  
 — de oxidación, II, 474.  
 — diamante, II, 268, 461.  
 — — F, II, 367, 368.  
 — — PV, II, 366.  
 — diamina, II, 462, 497.  
 — dianilo, II, 369.  
 — difenilo, II, 472.  
 — fino, II, 474.  
 — ideal, II, 443.  
 — immedial, II, 220, 497.  
 — Jet R, II, 363.  
 — naftilamina, II, 493.  
 — — D, II, 461.  
 — — -10-B, II, 371.  
 — naftol, II, 368, 461, 493.  
 — — B, II, 369.  
 — para lana, II, 493.  
 — Plutón G, II, 497.  
 — Vidal, II, 226, 478, 497.  
 — Zambeze, II, 497.  
*Nencki*, II, 421, 625, 633.  
*Neoiacol*, II, 225.  
*Neosalvarsán*, II, 224.  
*Neradol*, 375; II, 281.  
*Nernst*, 211.  
*Nerolina*, II, 366.  
*Neubecker* (aparato para el hinchamiento de la cebada), 296.  
*Neuberg*, 103, 104, 207, 698.  
*Neuhaus*, II, 535.  
*Neurina*, 385.  
*Neumeister*, II, 625.  
*New-Trinidad Lake Co.*, 148.  
*Nieloux*, II, 396.  
*Nicol*, 813.  
*Nicolle*, II, 535.  
*Nicotiana tabacum*, rustica, etc. II, 399.  
*Nicotina*, II, 393, 398.  
*Nicotirina*, II, 398.  
*Nicholson*, II, 440.  
*Nierstein*, II, 272, 285.  
*Nietzki*, II, 71, 449, 455, 473, 567.  
*Nigritella suaveolens*, II, 245.  
*Nikiforow*, 131.  
*Nilsen*, II, 507.  
*Nilsson*, 291.  
*Nitracetanilida*, II, 207.  
*Nitrador*, II, 79.  
*Nitrato de diazobenceno*, II, 234.  
*Nitrato de fenildiazonio*, II, 234.  
*Nitratos de glicerina*, II, 114.  
*Nitrato de guanidina*, 563.  
 — de metilo, 355.  
*Nitrato de urea*, 560.  
*Nitrilo de etilo*, 355.  
 — homocanfórico, II, 342.  
*Nitrilos*, 359; II, 49.  
*Nitroacetinas*, II, 116.  
*Nitroalgodón (gelatinización)*, II, 149.  
*Nitroalmidón*, II, 132.  
*Nitroaminonaftalina*, II, 361.  
*Nitroanilinas*, II, 211.  
*o-Nitroanisol*, II, 219.  
*Nitroantracenos*, II, 377.  
*Nitroazofenol*, II, 233.  
*p-Nitrobencendiazonio*, II, 463.  
*Nitrobenceno*, II, 77, 78, 310.  
*Nitrobenzaldehido*, II, 241, 423.  
*Nitrobenzol*, II, 78.  
*Nitrocelulosa*, II, 132.  
 — (productos gaseosos de la explosión), II, 93.  
*Nitrocimeno*, II, 77.  
*Nitroclorhidrina*, II, 116.  
*α-Nitrocumarona*, II, 414.  
*Nitroderivados (reducción electrolítica)*, II, 230.  
*Nitroderivados de los ácidos bencénicos*, II, 302.  
*Nitroderivados de los hidrocarburos*, 355.  
*Nitroderivados de los hidrocarburos aromáticos*, II, 75.  
*Nitrodimetilanilina*, II, 203.  
*Nitroetano*, 356, 358.  
*m-Nitrofenilnitrometano*, II, 91.  
*Nitrofenoles*, II, 213.  
*Nitroformo*, 358.  
*Nitrógeno (determinación en los derivados aromáticos)*, II, 76.  
*Nitrógeno (determinación en las sustancias orgánicas)*, 15.  
*Nitrógeno (estereoisomería)*, 32.  
*Nitrógeno (peso del cm<sup>3</sup>)*, 16.  
 — (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 10.  
*Nitroglicerina*, II, 114.  
 — (aguas de loción), II, 128.  
 — (anegamiento), II, 122.  
 — (densidad límite de los gases de explosión), II, 97.  
*Nitroglicerina (energía de la explosión)*, II, 96.  
*Nitroglicerina (estabilización)*, II, 125.  
*Nitroglicerina (fabricación)*, II, 120.  
*Nitroglicerina (filtración)*, II, 126.  
*Nitroglicerina (inflamación)*, II, 95.  
*Nitroglicerina (mezcla ácida reavivada)*, II, 124.  
*Nitroglicerina (mezcla nitrosulfúrica)*, II, 121.  
*Nitroglicerina (preparación)*, II, 119.  
*Nitroglicerina (propiedades)*, II, 117.  
*Nitroglicerina (reacciones características)*, II, 119.  
*Nitroglicerina (reglamento de fabricación)*, II, 190.  
*Nitroglicerina (usos)*, II, 128.  
*Nitroguanidina*, 563.  
*Nitromanita*, II, 132.  
*Nitromesitileno*, II, 77.  
*Nitrón*, II, 218.  
*Nitronaftalinas*, II, 359.  
*Nitroprehniteno*, II, 77.  
*Nitropropano*, 358.  
 — secundario, 356.  
*Nitrosamina*, II, 231.  
*Nitrosaminmetilanilina*, II, 202.  
*Nitrositos*, II, 307.  
*Nitrosocloruros*, II, 307.  
*p-Nitrosodimetilanilina*, II, 203.  
*Nitrosodipenteno*, II, 311.  
*Nitrosifenilhidracina*, II, 237, 238.  
*Nitrosofenol*, II, 203.  
*Nitrosopirroles*, II, 385.  
*Nitrotoluenos*, II, 77, 82.  
*p-Nitro-*o*-toluidina*, II, 85.  
*Nitrourea*, 560.  
*Nitrouretano*, 559.  
*Nitroxilenos*, II, 77.  
*Nobel*, 115, 331; II, 104, 117, 128, 147.  
*Nöbling*, II, 233, 338, 449, 465, 466.  
*Nöbling (colorantes y fibras)*, II, 440.  
*Nöbling-Collin*, II, 224.  
*Nomenclatura oficial*, 43.  
*Nonano*, 47.  
*Nonell*, II, 511.  
*Nonileno*, 161.  
*Nonocosano*, 47.  
*Nonodecano*, 47.  
*Nonosas*, 700, 716.  
*Noques*, II, 291.  
*Normanita*, II, 173.  
*Normann*, 612.  
*Normas cromáticas*, II, 447.  
*Nosema bombycis*, II, 531.

- Oxihemoglobina, II, 634.  
 Oxihidroquinona, II, 72.  
 Oxilinoleína, 641.  
 Oximas aromáticas, II, 242.  
 Oximetilacetona, 507.  
 Oximetilencetonas, 507.  
 Oximetilfurfuroil, 703.  
 Oximetilo, II, 49.  
 Oximetilpiridina, II, 391.  
 Oximida, 543.  
 Oximonas, II, 643.  
 Oxinaftoquinona, II, 372.  
 Oxinarcotina, II, 404.  
 Oxíndol, II, 415, 421, 422.  
 Oxinitrilos, 359.  
 Oxipiridinas, II, 391.  
 2-Oxiquinolina, II, 412.  
 Oxiterpenos, II, 336.  
 Oxitetrazol, 554.  
 Oxitoluoles, II, 55, 65.  
 Ozoformo, 375.  
 Ozokerita, 157.  
 Ozoniuros, 448.  
 Ozono (número o índice), 582.
- P**
- Paal*, 613.  
 Pábilo, 671.  
*Padfield*, 61.  
 Palaquium borneense, II, 329.  
 — oblongifolium, II, 329.  
*Palazzo*, 553.  
 Palma (composición), 616.  
 — de aceite, 646.  
 Palmer, II, 592.  
 Palmisto, 645.  
 — (composición), 616.  
 Palmitato de cetilo, 576.  
 — de melisilo, 576.  
 Palmitatos, 436.  
 Palmitina, 435.  
 Palo amarillo, II, 414, 483, 494.  
 — campeche, II, 480.  
 — de Cuba, II, 483.  
 — de Fernambuco, II, 484.  
 — de Gabón, II, 485.  
 — del Brasil, II, 484.  
 — rojo, II, 484, 495.  
 — sándalo, II, 485, 495.  
 Paludismo, II, 410.  
*Pallas*, 725.  
*Pallenberg*, 624.  
*Pampe*, 243, 244.  
 Pan blanco (composición), 838.  
 Panclastita, II, 161.  
 Panificación (empleo del crémor tártaro), 519.  
*Paoli*, 679.  
 Papaver somniferum, II, 402.  
 Papaveranina, II, 404.  
 Papaverina, II, 393.  
 Papel (carga), II, 614.  
 — (celulosa o pasta química), II, 605.  
 Papel (depuradores), II, 614.  
 — (encolado), II, 613.  
 — (ensayo microscópico), II, 617.  
 Papel (ensayos), II, 616.  
 — (escogimiento de trapos), II, 601.  
 Papel (estadística), II, 618.  
 — (formación), II, 613.  
 — (historia), II, 598.  
 — (industria), II, 598.  
 — (lixiviadores), II, 601.  
 — (máquinas continuas), II, 615.  
 Papel (pasta mecánica), II, 602.  
 Papel (pasta química), II, 605.  
 — (pilas holandesas), II, 611.  
 — (refinación de la celulosa), II, 611.  
 Papel (semipasta), II, 602.  
 — (tintura), II, 614.  
 Papel pergamino, 859.  
 Paraantraceno, II, 375.  
 Paracaseína, II, 632.  
*Paracelso*, II, 394.  
 Paracianógeno, 552.  
 Paraclorometacresol, II, 66.  
 Paracresol, II, 66.  
 — sulfonsulfónico, II, 66.  
 Paraderivados, II, 8.  
 Paradiaminas, II, 197.  
*Paraf*, II, 474.  
 Parafina, 141; II, 15.  
 — (bujías), 675.  
 — (precio y estadística), 159.  
 Parafina de lignito, 142.  
 — de piropisita, 142.  
 — de residuos del petróleo, 141.  
 Parafinas (v. Hidrocarburos saturados).  
 Paraformaldehído, 372.  
 Paraformol, 372.  
 Paraglobulina, 208.  
 Paraldehído, 369, 376.  
 Paraleucanilina, II, 351.  
 Param, 557.  
 Paranitrofenetol, II, 214.  
*Paraotovic*, II, 106.  
 Pararrayos, II, 174.  
 Pararrosanilina, II, 351.  
 Parasacarina, 497.  
 Pardo al azufre G, II, 499.  
 — al cromo P, II, 220.  
 Pardo antraceno, II, 497.  
 — Bismarck, II, 459, 497.  
 — cibanona, II, 478.  
 — de alizarina, II, 497.  
 — (preparación), II, 466.  
 — de antraceno, II, 271.  
 — (preparación), II, 466.  
 — de naftilamina, II, 369.  
 — indantreno, II, 478.  
 — Jano, II, 499.  
 — pirógeno M, II, 499.  
 — Plutón R, II, 499.  
 — tiacina R, II, 499.  
 Pardos diamina, II, 499.  
 — immedial, II, 220.  
*Park*, 106.  
*Parkes*, II, 325, 343.  
*Parnacoti*, 641.  
 Partenogénesis artificial, 209.  
*Pässler*, II, 284.  
 Pasta de madera, II, 602.  
 Pastel, II, 418.  
*Pasteur*, 33, 200, 221, 223, 234, 249, 307, 420, 421, 548; II, 531.  
*Pasteur* (estereoisomería), 27.  
 Pasteurización, 256, 280.  
 Pastinaca sativa, 196.  
*Patané*, 531.  
 Patatas, 828.  
 — (fécula), 214, 825, 826, 827.  
 — (lavador mecánico Eckert), 215.  
 Patatas (peso específico y composición), 829.  
 Patentblau, II, 468.  
*Paternò*, II, 273.  
*Pauksch*, 215, 218.  
 — (deshollejador), 219.  
*Paul*, II, 257.  
*Pauly*, II, 547.  
 Paullinia sorbilis Martius, 571.  
*Payne*, II, 285, 286, 292.  
*Peachey*, II, 327.  
 Peanutbutter, 655.  
*Pearson y Co.*, II, 65.  
 Pebrina, II, 531.  
*Pecqueur*, 735.  
 Pegamoide, II, 344.  
 Pelargonium capitatus, II, 313.  
 Pelargonium odoratissimum, II, 313.  
*Pelet-Jolivet*, II, 569, 570.  
 Pelargonium roseum, 435; II, 313.  
*Peligot*, 192.  
 Pelo de camello, II, 502.  
*Pelouze*, 67, 330, 666; II, 116, 133, 272, 273.

- Novak*, II, 114.  
*Nover*, II, 473.  
 Nucleína, II, 395, 635.  
 Nucleoalbúminas, II, 632.  
 Nucleohistonas, II, 632.  
 Nucleoproteidos, II, 635.  
 Nuez de agallas, II, 277.  
 — de Alepo, II, 274.  
 — de palma, 645.  
 — vómica, II, 407.  
 Número de acetilo, 339.  
 — de ácido acetilico, 339, 340.  
 — de saponificación acetilico, 340.  
 Nutrosa, 601; II, 632.
- O**
- Oberländer*, 142, 417.  
*Obermaier*, II, 580.  
 Octadecileno, 161.  
 Octadecilfenol, II, 55.  
 Octadieno, 166.  
 Octadino, 173.  
 Octandioico, 467.  
 Octano, 47.  
 Octantreno, II, 374.  
 Octilaminobenceno, II, 194.  
 n-Octilbenceno, II, 11.  
 Octileno, 161, 165.  
 Octilfenol, II, 55.  
 Octilo, 175.  
 Octocosano, 47.  
 Octodécano, 47.  
 2-Octodécenoico-1, 449.  
 Octodécilaminobenceno, II, 194.  
 Octodécilbenceno, II, 11.  
 Octodéciloxibenceno, II, 55.  
 6-Octodécenoico-1, 452.  
 9-Octodécenoico-1, 452.  
 Octohidroantraceno, II, 374, 377.  
 Octohidrofenantreno, II, 374, 381.  
 Octonitroalmidón, II, 132.  
 Octosas, 700, 716.  
 Octraceno, II, 374.  
*Ochsenius*, 99.  
*Odake*, II, 643.  
*Oddo*, II, 342.  
*Odling*, 21, 23.  
*Oehler*, II, 449.  
*Oettinger*, 657.  
*Ofner*, 823.  
 Oidium, 201.  
*Olea europaea*, 630.  
 Olefinas, 161.  
 — (constitución), 163.  
 — (preparación), 163.  
 Oleína, 447, 662.  
 Oleína (transformación en estearina), 665.  
 Oleína catalítica, 683.  
 — de destilación, 664, 683.  
 — de lana, 611.  
 — de saponificación, 683.  
 Oleomargarina, 593.  
 Olfato, II, 311.  
 Oliva (composición), 616.  
 — (estadística), 635.  
*Oliver* (filtros), 760.  
*Olvier*, 665.  
*Olvier de Serres*, 724.  
 Olocaína, II, 396, 407.  
 — (anestésicos), 180.  
*Ollendorf*, 701.  
 Onda explosiva, II, 98, 101.  
 Opio, II, 402.  
 Opoterapia, II, 395.  
*Oppenheimer*, II, 18.  
 Oponina, 210.  
 Orceína, II, 71, 483.  
 Orcina, II, 71.  
 Orchilla, II, 71, 482, 495.  
 Organcín, II, 530.  
 Organometálicos (compuestos), 365.  
 Organoterapia, II, 395.  
*Origanum hirsutum*, II, 67.  
 — majorana, II, 313.  
 Orizantina, II, 643.  
*Orioff*, 373.  
 Ornitina, 497, 517.  
*Ornus europaea*, 340.  
*Orobanche speciosa*, II, 516.  
 Oropon, II, 291.  
 Ortocresol, II, 66.  
 Ortoderivados, II, 8.  
 Ortodiaminas, II, 196.  
 Ortoformo, II, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
 Ortosulfimida benzoica, II, 255.  
 Ortotoluolsulfamida, II, 256.  
 Orujos (rendimiento en crema), 515.  
*Oryza sativa*, 840.  
 Osaminas, 696.  
 Osazonas, 696.  
 Oseína, II, 636.  
 Osmóforos, II, 310.  
 Osotriazol, II, 387.  
*Ost*, 852, 853, 857.  
*Ostromisslensky*, 163.  
*Ostwald*, 390, 391, 722; II, 326.  
 — (teoría de los colores), II, 443.  
*Oh*, II, 17.  
*Otto*, 70.  
*Oudemans* (tabla del peso específico del ácido acético), 401.  
 Ovarina, II, 395.  
 Ovejas (población ovina), II, 503.  
 Ovejas (razas), II, 501.  
*Overton*, II, 396.  
 Ovoalbúmina, II, 628.  
 Oxalato ácido de potasio, 460.  
 Oxalato de calcio, 461.  
 — de hierro, 461.  
 — ferropotásico, 461.  
 — ferropotásico, 461.  
 — neutro de potasio, 460.  
 Oxalatos, 460.  
 Oxamida, 543.  
 Oxazol, II, 387.  
 Oxiácidos, 474, 482.  
 — aromáticos, II, 264.  
 — básicos polivalentes, 508.  
 Oxiácidos monobásicos divalentes saturados, 482.  
 Oxiácidos monobásicos no saturados, 493.  
 Oxiácidos monobásicos polivalentes, 496.  
 Oxiácidos polibásicos superiores, 540.  
 Oxiácidos tribásicos polivalentes, 527.  
 Oxialcoholes aromáticos, II, 243.  
 Oxialcoflicos (grupos), II, 436.  
 Oxialdehidos aromáticos, II, 243, 244.  
 Oxiantranol, II, 378.  
 Oxiantraquinonas, II, 377.  
 Oxiazobenceno, II, 459.  
 Oxiazocompuestos, II, 227.  
 Oxiazocitos (derivados), II, 459.  
 Oxibenceno, II, 55.  
 Oxibencilalcohol, II, 243.  
 Oxibenzaldehido, II, 243, 244.  
 Oxixelulosa, 859.  
 Oxicetonas, II, 475.  
 Oxicloruro de carbono, 558.  
 Oxidasas, 204.  
 Oxidifenoxacina, II, 471.  
 Oxido de acetilo, 478.  
 — de cacodilo, 365.  
 — de difenileno, II, 414.  
 — de difenilo, II, 348.  
 — de etileno, 355.  
 — de mesitileno, 383.  
 — de trialkilfosfina, 365.  
 Oxietilamina, 385.  
 Oxigenasas, 204.

- Pelton*, II, 30.  
*Pellerano*, 279.  
*Pellet*, 750.  
 — (rallo), 733.  
*Pelletier*, II, 394.  
*Pelleton*, 735.  
*Penicillium*, 201.  
 — *glaucum*, 487, 497; II, 272.  
*Penski*, 125.  
*Pensky-Martens*, 136.  
 Pentabromotolueno, II, 3.  
 Pentacloreto, 186.  
 Pentacloroanisol, II, 65.  
 Pentaclorobenceno, II, 49.  
 Pentacosano, 47.  
 Pentadecano, 47.  
 Pentadecatetra, II, 331.  
 Pentadecileno, 161.  
 Pentadieno, 166.  
 1-3-Pentadienoico, 454.  
 Pentadioico-3-metiloico, 527.  
 Pentaeritrit, 340.  
 Pentaetilbenceno, II, 11.  
 Pentafeniletano, II, 353.  
 Pental, II, 333.  
 Pentametilaminobenceno, II, 194.  
 Pentametilbenceno, II, 11.  
 Pentametilciclohexano, II, 13.  
 Pentametilendiamina, 385.  
 Pentametileno, II, 2.  
 Pentametilfenol, II, 55.  
 Pentametiloxibenceno, II, 55.  
 Pentametilparrosanilina, II, 352.  
 Pentanal-4-ona, 507.  
 Pentandioico, 466.  
 Pentandioico -3- metiloico, 473.  
 Pentano normal (propiedades), 53.  
 Pentanos, 47.  
 — (isómeros), 53.  
 Pentanol, 325.  
 Pentanondioico, 526.  
 Pentantetroloicos, 497.  
 Pentapoliosas, 700.  
 Pentatriocontano, 47.  
 Pentenoicos, 444.  
 Pentenos, 165.  
 3-Pentino, 166.  
 4-Pentino, 167.  
 Pentitas, 696.  
*Pentland*, 152.  
 Pentosán, 703.  
 Pentosanas, 700.  
 — (determinación), 702.  
 Pentosas, 700.  
 — (determinación), 702.  
 Pentoxipentano, 340.  
 Peptasa, 203.  
 Peptonas, II, 626, 633.  
*Peratner*, 531, 856.  
 Perbromuro de diazobenceno, II, 235.  
 Percloretano, 175.  
 Perfumes (estadística), II, 311.  
 Perfumes (extracción), II, 308.  
 Perfumes (industria), II, 307.  
 Pergamina, 859.  
 Pergamino artificial, 859.  
 Perileno, II, 437.  
*Perisutti*, 157.  
*Perkin*, II, 2, 12, 310, 378, 449.  
 — (reacción), 438.  
 — (síntesis), 438.  
*Perona*, 157.  
 Peroxidasas, 204.  
 Peróxido de etilo, 351.  
 Pesca vulgaris, II, 313.  
 Persio, II, 483, 495.  
*Perso*, II, 449, 566.  
 Pertila, II, 160.  
*Perret* (hornos), 691.  
*Perrier*, 249, 528.  
 — (columna de destilación), 246.  
 Pesca (estadística), 100.  
 — (industria), 100.  
 Peso específico, 10.  
 — de los compuestos orgánicos, 36.  
 Peso molecular (determinación por vía química), 19.  
*Petit Frères*, 663.  
 Petroleno, 149.  
 Petróleo (calor de combustión), 105.  
 Petróleo (calor específico), 105.  
 Petróleo (composición), 105, 106.  
 Petróleo (consumo), 123.  
 — (desodorización), 120.  
 — (destilación), 112.  
 — (destilación fraccionada), 108.  
 Petróleo (desulfuración), 119.  
 — (dilatación), 105.  
 — (eliminación de la fluorescencia), 120.  
 Petróleo (ensayos), 124.  
 — (estadística), 121.  
 — (extracción), 108.  
 — (hipótesis del origen animal), 99.  
 Petróleo (hipótesis del origen inorgánico), 97.  
 Petróleo (hipótesis del origen vegetal), 98.  
 Petróleo (historia de la industria), 94.  
 Petróleo (industria), 94.  
 — (origen), 97.  
 — (producción), 122.  
 — (purificación química), 116.  
 Petróleo (receptáculos), 120.  
 — (refinación), 112.  
 — (residuos), 129.  
 — (temperatura de inflamabilidad), 126.  
 Petróleo (transporte), 112, 120.  
 Petróleo (usos), 121.  
 — (vaporización), 105.  
 — bruto, 105.  
*Pettenkofer*, 252.  
*Peucedanum hispanicum*, II, 313.  
*Peucedanum ostruthium*, II, 313.  
 Pez, 148; II, 35.  
 — artificial, II, 35.  
 — de estearina, 664.  
 — de Judea, 148.  
 — griega, II, 317.  
 — mineral, 148.  
*Pfeffer*, 698; II, 639.  
*Pflüger*, II, 625.  
*Phal*, II, 323.  
*Phaseolus hispidus*, 656.  
*Pheniculum vulgare*, II, 313.  
 Phormium tenax, II, 526.  
*Phylloxa vastatrix*, 283.  
 — *vitifolia*, 283.  
*Physeter macrocephalus*, 608.  
*Picard*, 773.  
 Piceno, II, 381.  
*Pick*, II, 572.  
*Pickel*, 55.  
*Pickelaje*, II, 289.  
 $\alpha$ -Picolilalquina, II, 390.  
 Picolinas, II, 390.  
 Picramida, II, 213.  
 Picramnia, 452.  
 Picrato amónico (energía de la explosión), II, 96.  
 Picratos, II, 217.  
 Picrotoxina, II, 392, 393.  
*Pictet*, 172, 258; II, 161, 394, 395, 404.  
*Pictet A.*, II, 13.  
 Piel en verde, II, 286.  
 — seca (constitución), II, 286.  
 Pieles (apelambrado), II, 288.  
 — (curtido), II, 282.  
 — (división), II, 289.  
 — (estadística), II, 301.  
 — (hendimiento), II, 289.

- Pielés (picklaje), II, 289.  
 — (reblandecimiento), II, 287.  
 — (reverdecimiento), II, 287.  
 — (zurrado), II, 287.  
 — curtidas (abrillantado), II, 299.  
 Pielés curtidas (acabado), II, 296.  
 Pielés curtidas (agranelado), II, 299.  
 Pielés curtidas (apresto), II, 300.  
 Pielés curtidas (batido), II, 299.  
 Pielés curtidas (blanqueo), II, 300.  
 Pielés curtidas (carga), II, 300.  
 Pielés curtidas (cilindrado), II, 299.  
 Pielés curtidas (composición), II, 297.  
 Pielés curtidas (chagrinado), II, 299.  
 Pielés curtidas (deseccación), II, 298.  
 Pielés curtidas (escurrido), II, 296.  
 Pielés curtidas (estiramiento), II, 296.  
 Pielés curtidas (impermeabilización), II, 300.  
 Pielés curtidas (martilleo), II, 299.  
 Pielés curtidas (oleatura), II, 297.  
 Pielés curtidas (raspado), II, 298.  
 Pielés curtidas (tendido), II, 296.  
 Pielés curtidas (tintura), II, 300.  
 Pielés curtidas (zurrado), II, 299.  
 Pierrita, II, 162.  
*Pietsch*, 212.  
 Pigmentos, II, 456, 475.  
 Pílas holandesas, II, 611.  
*Piloty*, II, 633.  
*Pilz*, 157.  
*Pimpinella anisum*, II, 67.  
 Pinacolina, 328.  
 Pinaconas, 329.  
 Pinano, II, 316.  
 Pineno, II, 316.  
 — (clorhidrato), II, 319.  
 Pinita, II, 74.  
*Pinna nobilis*, II, 544.  
*Pinnaglobina*, 208.  
 Pino (tanino), II, 275.  
 — carrasco, II, 320.  
 Pino negral, II, 320.  
*Pinoff*, 702.  
*Pinus abies*, 407.  
 — australis, II, 316.  
 — halepensis, II, 312, 320.  
 — laricio, II, 320.  
 — larix, 407.  
 — maritima, II, 316, 317, 319.  
 — pinaster, II, 316, 319.  
 Piñas de América, 725.  
 Pipecolinas, II, 391.  
 Pipe-lines en la conducción del petróleo, 112.  
 Piperacina, 386; II, 392.  
 Piperideínas, II, 391.  
 Piperidina, 386; II, 389, 391.  
 Piperileno, 166; II, 392.  
 Piperilpiperidina, II, 391.  
 Piperina, II, 391, 393.  
 Piperonal, II, 247.  
 Piracina, II, 392.  
 Piramidón, II, 386.  
 Pirazol, II, 386.  
 Pirazolina, II, 386.  
 Pirazolona, II, 386.  
 Pireno, II, 381.  
*Piria*, II, 244, 310, 369.  
 Piridilpirrol, II, 398.  
 Piridina, II, 388, 390.  
 Piridonas, II, 391.  
 Pirimidina, II, 392.  
 Pirocatequina, II, 68.  
 Pirocola, II, 385.  
 Pirocomano, II, 392.  
 Pirogalato dimetilico, II, 72.  
 Pirogalol, II, 72.  
 Piroglicerina, II, 116.  
 Pirolignito de hierro, 428.  
 Pirolita, II, 173.  
 Pirona, II, 392.  
 Pironina, II, 467.  
 Piropisita, 142.  
 Piroxilina, 856; II, 132.  
 Pirocola, II, 385.  
 Pirrodiazol, II, 388.  
 Pirrol, 543; II, 383.  
 Pirrolidina, 543; II, 386.  
 Pirrolileno, 165.  
 Pirrolina, II, 386.  
*Pistorius* (aparatos), 238.  
 Pita, II, 526.  
 Pith, 729.  
 Pittacale, II, 468.  
*Piutti*, 548.  
*Piver*, II, 308.  
*Plaissety*, II, 555.  
*Plancher* (aparato de combustión de substancias orgánicas), 13.  
*Planowsky*, II, 473.  
 Plasmolisis, 212.  
 Plasmón, 225, 601; II, 632.  
 Plastrotit, II, 89.  
*Plateau*, 678.  
*Plinio*, 48, 676.  
*Pöschl*, 363.  
 Pluszucker, 823.  
 Poder refringente, 39.  
 — rotatorio específico, 41.  
 — — magnético, 42.  
 — — molecular, 41.  
*Poirrier*, II, 449.  
 Polarímetros, 41, 811, 812.  
 Polarización de la luz, 39.  
 — por reflexión, 40.  
 — por refracción, 40.  
*Polenske*, 578.  
 — (número o índice), 604.  
 Poliazocicos (colorantes), II, 461.  
 Poliazocicos (compuestos), II, 458.  
 Policloruros del etileno y del etano, 185.  
 Poliglicerinas, 331.  
 Polimería, 20.  
 Polimetilénicos (derivados), II, 2.  
 Polimorfismo de los compuestos orgánicos, 35.  
 Polinitrobenenos, II, 78.  
 Poliosas superiores, 824.  
 Polioximetileno, 372.  
 Polipéptidos, II, 627.  
 Polipreno (sulfuro), II, 326.  
 Polirrotación, 702, 816.  
 Polisacáridos, 695.  
 Poltionato amónico en el gas del alumbrado, 74.  
*Polony*, 588, 679.  
*Polotzky*, 528.  
 Pólvora B, II, 148.  
 — C, II, 158.  
 — Cannel, II, 162.  
 — de Brank, II, 162.  
 — de caza, II, 105, 188.  
 — — (energía de la explosión), II, 96.  
 Pólvora de guerra, II, 188.  
 — de mina, II, 105, 188.  
 — Favier, II, 162.  
 — negra (alisadura), II, 112.  
 — — (caracteres), II, 114.  
 — — (densidad límite de los gases de explosión), II, 97.  
 Pólvora negra (deseccación), II, 112.  
 Pólvora negra (embalaje), II, 113.  
 Pólvora negra (fabricación), II, 106.

- Pólvora negra (granaje), II, 110.  
 Pólvora negra (granulación), II, 110.  
 Pólvora negra (historia), II, 103.  
 Pólvora negra (inflamación), II, 95.  
 Pólvora negra (laminadores), II, 109.  
 Pólvora negra (mezcla de las materias primas), II, 107.  
 Pólvora negra (mezclas binarias), II, 108.  
 Pólvora negra (mezclas ternarias), II, 108.  
 Pólvora negra (molinos), II, 108.  
 Pólvora negra (prensas hidráulicas), II, 109.  
 Pólvora negra (primeras materias), II, 106.  
 Pólvora negra (propiedades), II, 114.  
 Pólvora negra (pulverización de las materias primas), II, 107.  
 Pólvora negra (reacción de explosión), II, 104.  
 Pólvora negra (reglamento de fabricación), II, 190.  
 Pólvora negra (toneles alisadores), II, 113.  
 Pólvora prismática para cañones, II, 113.  
 Pólvora rackarock, II, 162.  
 Pólvoras al clorato, II, 162.  
 — al perclorato, II, 162.  
 — Nisser, II, 162.  
 — rompedoras, II, 160.  
 — sin humo, II, 148.  
 — — (estabilizadores), II, 159.  
 Pólvoras sin humo (propiedades), II, 158.  
 Pólvoras sin humo de guerra, II, 155.  
 Pólvoras sin humo y sin llama, II, 159.  
 Polvos de arroz, 843.  
 Polyporus vaporarius, II, 30.  
 Pollacci, 282, 372.  
 Pollak, II, 62, 278.  
 Porai-Koschitz, II, 487.  
 Poner, II, 240.  
 Pont de Nemours, II, 105.  
 Popp, II, 291.  
 Populus canadensis, II, 603.  
 — nigra, II, 603.  
 Populina, 716; II, 640.  
 Populus tremula, 407.  
 Porion, 274, 275.  
 Portalis, II, 279.  
 Porterbier, 291.  
 Portland (filtros), 760.  
 Possetto, 282.  
 Potasio-carbazol, II, 34.  
 Potencia secante, 639.  
 Potentita, II, 145.  
 Potonié, 98, 142, 151.  
 Pozos de petróleo, 110.  
 Pozzi-Escot, 724.  
 Prache y Bouillon, 773.  
 Prandi, 282.  
 Prat (Adrián), II, 279.  
 Pratulongo, 282, 602.  
 Precipitinas, 210; II, 634.  
 Prechil, 55.  
 Prehnidina, II, 194.  
 Prehniteno, II, 11.  
 Prehnitenol, II, 55.  
 Premier-jus, 594.  
 Prensa de pulpa, 744.  
 — hidráulica, 619.  
 — — de anillos, 621.  
 — — de campana, 622.  
 Prevost, II, 513.  
 Price, 666.  
 Primulina, II, 226, 474, 498.  
 Pringsheim, 826.  
 Procter, II, 274.  
 Productos intermedios, II, 363.  
 Prolina, II, 636.  
 Prometea, II, 162.  
 Propanalona, 507.  
 Propandioico, 461.  
 Propandioico, 496.  
 Propano, 47.  
 — (obtención), 52.  
 — (propiedades), 52.  
 Propanol, 324.  
 Propanoldioico, 508.  
 3-Propanoico, 486, 492.  
 Propanolona, 505.  
 Propanona, 380.  
 Propantriol (v. Glicerina).  
 Propenal, 377.  
 Propeno, 165.  
 Propenoico, 441.  
 Propenol, 327.  
 N-Propilacetileno, 167.  
 Propilaminobenceno, II, 194.  
 n-Propilbenceno, II, 11, 47.  
 Propilcarbinol, 325.  
 Pròpileno, 161, 165.  
 p-Propilfenol, II, 55.  
 Propilo, 44, 175.  
 Propiloxibenceno, II, 55.  
 z-Propilpiperidina, II, 390.  
 Propilseudonitrol, 357.  
 Propinoico, 451.  
 Propinol, 328.  
 Propionamida, 543.  
 Propionato básico de plomo, 432.  
 Protaminas, II, 633.  
 Proteicas (substancias), II, 625.  
 Proteidos, II, 633.  
 Proteinas, II, 625.  
 — coagulables, II, 632.  
 — complejas, II, 633.  
 — modificadas, II, 633.  
 — nativas, II, 628.  
 — salificadas, II, 633.  
 — varias, II, 637.  
 Protococcus vulgaris, 340.  
 Protol, 330.  
 Protopina, II, 404.  
 Proyectiles (velocidad inicial), II, 181.  
 Prud'homme, II, 474.  
 Pterocarpus santalinus, II, 485.  
 Ptilina, 203.  
 Pud, 95.  
 Pudrolita, II, 173.  
 Pulegona, II, 340.  
 Puller, II, 535.  
 Punto de ebullición, 3.  
 — — de las substancias orgánicas, 36.  
 Punto de fusión, 8.  
 — — de las substancias orgánicas, 36.  
 Punto de goteamiento, 9.  
 Punzó 3 R, II, 495.  
 — 6 R, II, 495.  
 — para seda G, II, 369.  
 Punzós, II, 460.  
 Purgatol, II, 301.  
 Purificación de las substancias orgánicas, 2.  
 Purina, 565.  
 Púrpura antigua, II, 475.  
 Purpurina, II, 377.  
 Púrpuroxantina, II, 377.  
 Putrescina, 386, 547.  
 Pyhällä, II, 305.

## Q

- Quajat, 209.  
 Quebrachia Lorentzii, II, 275.  
 Quebrachita, II, 74.  
 Quebracho, II, 275.  
 — (extracto), II, 278.  
 Quedita, II, 162.  
 Queratina, II, 284, 507, 636.  
 Quercetina, II, 413, 484.  
 Quercita, II, 73.  
 Quercitrina, II, 414, 448.

Quercitrón, II, 484.  
 Quercus aegilops, II, 275.  
 — infectoria, II, 274.  
 — nigra, II, 484.  
 — robur, 407.  
 — suber, II, 622.  
 — tinctoria, II, 414, 484.  
 — vallonea, II, 275.  
 Quermes, II, 483.  
 Queso, 600.  
 Quesos margarinados, 593.  
 Quetonas, 378.  
 Química orgánica (definición), I.  
 Quinaldina, II, 412.  
 Quinalizarina, II, 377.  
 Quinhidrona, II, 75, 433.  
 Quinidina, II, 407.  
 Quinidona, II, 434.  
 Quinina, II, 392, 393, 407, 408.  
 — (estadística), II, 409.  
 Quinita, II, 305.  
 Quinizarina, II, 377.  
 Quinolina, II, 411, 431.  
 — (sulfoácidos), II, 412.  
 Quinonas, II, 74, 433, 434.  
 Quinondiimidas, II, 75.  
 Quinondioxima, II, 75.  
 Quinonimidias, II, 75, 469.  
 Quinonmonoxima, II, 75.  
 Quinonoximas, II, 466.  
 Quinovosa, 704.  
 Quinoxalinas, II, 472.  
 Quitina, II, 641.  
 Quitosana, II, 641.

## R

*Rabbethge*, 730.  
*Rabe*, II, 408.  
*Rabour*, 752.  
 Rackarock (pólvora), II, 161.  
 Radicales (teoría), 21.  
 — aromáticos, II, 49.  
*Radisson*, 665.  
 Rafinosa (constantes), 816.  
 — (propiedades), 822.  
*Ragosin*, 131.  
*Ragusa*, 150.  
 Rahm, II, 589.  
*Rahgen*, II, 427.  
*Raikow*, 699.  
*Rakusine*, 103, 104.  
 Rallo Pellet, 733.  
 Ramio, II, 526.  
 Ramnosa, 704.  
*Ramsay*, 16.  
 Rancidez, 582.  
 Raperías, 749.  
*Raschig*, II, 62, 240.  
*Raspe*, 455.

*Ravenna*, 716; II, 396.  
*Ray*, II, 57.  
*Ray E.* (destilación del alquitrán), II, 23.  
*Rayleigh*, 16.  
*Read Holliday & Jons Ltd.*, II, 449.  
*Réaumur*, II, 545.  
 Recalentador de vapor, 7.  
 Rectificación, 5, 6.  
 — del alcohol, 247.  
 Rectificadores, 6, 245.  
 Redecillas Auer, II, 555.  
*Redlich*, II, 278.  
 Redo, 787.  
*Redtenbacher*, 441.  
 Reductasa, 203.  
*Redwood*, 131.  
*Rees*, 220.  
 Refinerías, 785.  
 Refracción, 39.  
 — molecular, 39.  
 Refrescadores de faginas, 779.  
 Refrigerante Hentschel, 219.  
 — Liebig, 3.  
*Regnault*, 761.  
 Reguladores de presión para el gas del alumbrado, 77.  
*Reichenbach*, 141, 151.  
*Reichert- Meissl- Wollny* (número o índice), 577.  
*Reid*, II, 148.  
*Reiferscheidt*, 252.  
*Reim*, II, 481.  
*Reimann*, 829.  
 Reina de los prados, II, 310.  
*Reiner*, II, 284.  
*Reinke*, 827.  
*Reis*, 76.  
*Reisch*, 221.  
*Reisse*, II, 568.  
*Rejna*, II, 291.  
 Remolacha, 730.  
 — (cultivo), 731.  
 — (cultivo en España), 807.  
 — (depósito), 736.  
 — (expresión de las pulpas), 744.  
 Remolacha (extracción del azúcar), 734.  
 Remolacha (fermentación de las melazas), 250.  
 Remolacha (lavado), 736.  
 — azucarera, 724.  
*Renard*, 634, 655.  
*Renard Frères*, II, 449.  
*Renner*, II, 279.  
 Reseda luteola, II, 414.  
 Resenos, 640.  
 Reservas en el estampado II, 564.  
 Residuos arílicos, II, 49.  
 — de destilerías, 273.  
 Resina (industria), II, 318.  
 — artificial, II, 59.  
 — cumarónica, II, 414.  
 — dammar, II, 318.  
 — de galipodio, II, 317.  
 — Kauri, II, 318.  
 Resinas artificiales, II, 320.  
 Resinita, II, 60.  
 Resita, II, 62.  
 Resorcina, II, 70.  
 Resorcintaleína, II, 262.  
 Resorufina, II, 431, 471.  
 Reteno, II, 381.  
 Reveladores fotográficos, II, 221.  
 Rexita, II, 173.  
*Rey*, 773.  
*Reyher*, 665.  
*Reynaud*, 253.  
*Rhamnus frangula*, 407.  
*Rhizopus oligosporus*, 236.  
*Rhus coriaria*, II, 275.  
 — cotinus, II, 275.  
 — semialata, II, 274.  
 — succedanea, etc., 584.  
 Ribosa, 704.  
*Rivevuto*, II, 285.  
*Ricina*, 210, 637.  
 Ricinina, 637.  
 Ricino (composición), 616.  
 — (extracto de semillas), 666.  
*Ricinus communis*, 637.  
*Richard*, II, 507, 567.  
*Richardson*, 338.  
*Riche-Halphen*, 125.  
*Ridgway*, 760.  
*Riebeck*, 143.  
*Riedinger*, 736.  
*Riegel*, II, 632.  
*Riggs*, 195.  
 Rigoleno, 53, 128.  
*Rillieur*, 735, 762.  
*Rimint* (reacción), 199, 373.  
 — (reacción del alcohol), 199.  
*Rinkelben*, 212.  
*Rinman*, 255.  
*Rintoul*, II, 120, 128.  
 Risina, 841.  
*Rispler*, II, 17.  
 — (destilación del alquitrán). II, 18, 21.  
*Risso*, II, 162.  
*Ristempart*, II, 536.  
*Ritter-Kellner*, II, 608, 609.  
*Ritthausen*, II, 625.  
*Ritlinger*, 773.  
*Robert*, 126, 739, 762.

Robina, 210.  
 Robinia pseudoacacia, 210.  
 Roble, 407.  
*Robsahm*, II, 613.  
 Roburita, II, 164, 166.  
 Roccella tinctoria, II, 482.  
 Rocelina, II, 460.  
 Rodamina B, II, 495.  
 — 6 G, II, 498.  
 — S, II, 498.  
 — (preparación), II, 469.  
 Rodanato amónico, 555.  
 — potásico, 555.  
 Rodinal, II, 221.  
 Rodio como catalizador, 206.  
*Rodman*, II, 113.  
*Roewer*, II, 116.  
 Rojo acridina, II, 442.  
 — antraceno, II, 367.  
 — batán R, II, 495.  
 — ciba G, II, 476.  
 — cochinilla, II, 369.  
 — Congo, II, 499.  
 — — (obtención), II, 461.  
 — de Adrianópolis, 495.  
 — de alizarina, II, 466.  
 — — al ácido B, II, 368.  
 — de paranitranilina, II, 500.  
 — — (obtención), II, 463.  
 — de paranitranilina, II, 499.  
 — de pirrol, II, 385.  
 — de quinolina, II, 474.  
 — diamina, II, 462.  
 — — F, II, 499.  
 — — sólido F, II, 268.  
 — indantreno, II, 477.  
 — Jano B, II, 498.  
 — Magdala, II, 362.  
 — para paño B, II, 495.  
 — — G y B, II, 367.  
 — permanente 2 G, II, 212.  
 — sólido B T, II, 368.  
 — — E, II, 495.  
 — — V R, II, 367.  
 — — al cromo B, II, 496.  
 — tiacina R, II, 499.  
 — tioindigo, II, 476.  
 — turco, II, 498.  
 — Wurster, II, 434.  
 Rojos algol, II, 477.  
*Rokefeller*, 96.  
*Rolando*, 282.  
*Rolants*, 236.  
*Rolle*, 408.  
*Romani*, II, 327.  
*Romburgh*, 579.  
*Romijn*, 696.  
 Ron, 730.  
 Ron artificial, 575.  
*Roos*, 282.  
*Roosevelt*, 96.

*Rorard*, 591.  
 Rosa alba, II, 309.  
 — bengala B, II, 495.  
 — damascena, II, 309.  
 Rosadamina G D, II, 499.  
 Rosamina, II, 468.  
 Rosanilina, II, 351, 430, 435.  
 Rosantreno B, II, 499.  
*Roscoe*, II, 147.  
*Röse* (aparato), 259.  
*Rosemberger*, 290.  
*Rosenstiehl*, II, 352, 449, 568.  
 — (sistema de los colores), II, 445.  
*Rosenthaler*, 704.  
*Rosentheler*, 283.  
 Rosindulina 2 G, II, 496.  
 Rosmarinus officinalis II, 313.  
 Rosolis, 289.  
*Ross*, 97, 345.  
*Rossel*, II, 627.  
*Rossmässler*, 113.  
*Rost*, 590.  
*Rota*, II, 487.  
 Rotación óptica, 40.  
*Roth*, 252, 762.  
*Rothpletz*, 156.  
*Roussin*, II, 449, 458.  
*Rottweil*, II, 113.  
*Routala*, 100.  
*Roux*, 210.  
*Rüb*, 334.  
 Rubia, II, 495.  
 — tinctorum, II, 378.  
*Ruchal y Co.*, II, 24.  
*Rudberg*, II, 118.  
 Rufantreno, II, 478.  
*Ruff*, 701.  
 Rufiopina, II, 377.  
 Rufol, II, 377.  
*Ruggeri*, 633, 634, 655.  
*Runge*, II, 55, 197.  
*Rupe*, II, 439.  
*Rüping*, II, 31.  
 Ruta bracteosa, II, 313.  
 — graveolens, II, 313.  
 — montana, II, 313.  
*Rütgers*, II, 31.  
*Ruymbeke*, 335.

S

*Saaz*, 309.  
*Sabatier*, 50, 98, 189, 343, 380, 573, 574, 612; II, 3, 362, 373.  
*Sabatier y Senderens* (aplicación del método a la purificación del gas), 81, 84.  
*Sabatier y Senderens* (obtención de hidrocarburos saturados), 48.  
 Sacarasa, 203.  
 Sacaratos, 723.  
 Sacarificación (aparato de Ellenberg), 217.  
 Sacarificación (aparato de Hentschel), 218.  
 Sacarímetros, 41, 812.  
 Sacarina, 497; II, 255.  
 — (estadística), II, 259.  
 — (fabricación), II, 256.  
 — (usos), II, 259.  
 — soluble, II, 255.  
 Sacarómetro, 810.  
 Sacaromicetos, 202.  
 Sacarona, 525.  
 Sacarosa, 721.  
 — (constantes), 816.  
 — (preparación industrial), 724.  
 Saccharomyces, 203.  
 — cerevisae, 202, 220.  
 — kephiri, 290.  
 — octosporus, 202.  
*Saccharum officinarum*, 724, 726.  
*Sachs*, 210; II, 329.  
 Safranina, II, 442, 471, 499.  
 — T, II, 211.  
 Safrol, II, 247.  
*Sagar*, 291.  
*Sainte Claire Deville*, 536.  
*Saito*, 236.  
 Sal amina G, II, 369.  
 Sal de acederas, 460.  
 — de anilina, II, 201.  
 — de Kalle, II, 423.  
 — de Saturno, 429.  
*Saladin* (maltaje), 299.  
 Salicilato de fénilo, II, 268.  
 Salicina, 716; II, 244, 265, 310, 639, 640.  
 Salificación, II, 434.  
 Saligenina, 116; II, 61, 243, 244, 265.  
 Saliretina, II, 61.  
 Salix alba, II, 106.  
 Salix purpurea, II, 639.  
 Salmina, II, 633.  
 Salol, II, 266.  
*Salomon-Brugner*, II, 609.  
 Salvarsán, II, 222.  
 Salvia hispanorum, II, 313.  
 — lavandulaefolia, II, 313.  
*Salleron* (alambique), 262.  
*San Isidoro*, II, 531.  
*San Robert*, II, 113.  
 Sanatógeno, 602.  
 Sándalo, II, 500.  
 — rojo, II, 485.  
*Sandmeyer*, II, 232, 246, 425, 432, 479.

- Sandos y Co.*, 157.  
 Sangre (manchas), II, 634.  
 Sanguemelassa, 250.  
*Sanguinetti*, 236.  
*Sani*, 630, 633.  
 Santalina, II, 404, 485.  
 Santonina, II, 640.  
*Sapojenikord*, II, 146.  
 Saponificación (número o índice), 589.  
 Saponificación con cal, 660.  
 — de las grasas y de las ceras, 586.  
 Saponificación según Kretzschmar, 663.  
 Saponina, II, 639.  
 Saponina (anticuerpo), 209.  
*Sapper*, II, 261.  
 Sarcosina, 486, 546, 563.  
*Sarrau*, II, 94, 96, 97.  
 Sauce blanco, II, 106.  
 Sauerkraut, 486.  
*Saussure*, 345, 708.  
*Savalle* (aparato de columna), 239.  
*Savalle* (calentador tubular), 241.  
*Sawamura*, 570.  
*Scansetti*, 640.  
*Scartata*, 531.  
*Scott*, 335; II, 326.  
*Serida*, II, 508.  
 Scrubber, 68.  
*Seuëder-Riggs*, 195.  
*Scurti*, 282.  
*Schade*, 206.  
*Schaefer*, 856.  
*Schalmeyer*, 753.  
*Schardinger* (reactivo), 204.  
*Scharmach*, 193.  
*Scheele*, 330, 527.  
*Scheibler*, 730, 810, 812.  
*Schenck*, 356.  
*Shenkel*, II, 65.  
*Schepper*, 672.  
*Schering*, II, 344.  
*Scherman*, 139.  
*Schiavo-Leni*, 150.  
*Schicht*, 588.  
*Schiff*, 36; II, 272.  
 — (reacción), 259, 370.  
*Schimmel y Co.*, 534; II, 338.  
 Schinopsis (quebracho), II, 275.  
 Schinopsis balansae, II, 279.  
 Schizosaccharomyces Pombe, 309.  
 Schlagende Wetter, II, 164.  
*Schluter*, 138.  
*Schmerda*, II, 354.  
*Schmidt*, 665; II, 378, 636.  
*Schmidt* (rallo), 831.  
*Schmitt*, II, 265, 266.  
 Schnapps, 289.  
 Schneiderita, II, 161.  
*Schntzer*, 521.  
*Scholvien*, 554.  
*Schönbein*, 204; II, 133.  
*Schöneweg*, II, 166.  
*Schotten*, 155, 156; II, 252.  
*Schrein*, II, 592.  
*Schreiner*, II, 284.  
*Schröder*, 593; II, 284.  
*Schroeter*, 156, 345; II, 373, 374.  
*Schrötter*, 735.  
*Schryver*, 372.  
*Schuchardt*, II, 279.  
*Schultz*, II, 456.  
*Schultze*, 700, 858; II, 148.  
*Schulz*, 634.  
*Schulze*, 338; II, 240.  
*Schütze*, 210.  
*Schützenbach*, 421, 735.  
*Schützenberger*, 853; II, 532, 627.  
*Schwalbe*, 858; II, 613.  
*Schwann*, 199.  
*Schwarz*, 138, II, 104.  
*Schwarzer*, 829.  
*Schweitzer* (reactivo), 852.  
*Schwindler* (seudónimo en los Anales de Liebig), 22.  
 Sebastina, II, 131.  
 Sebo, 587, 590.  
 — (ensayos), 592.  
 — (fusión), 591.  
 — (refinación), 591.  
 — chino, 650.  
 — vegetal, 650.  
*Sebor*, 698.  
 Secantes, 641.  
 Secantividad, 639.  
 Seda, II, 527.  
 — (carga), II, 533.  
 — (desperdicios), II, 530.  
 — (determinación de la carga), II, 536.  
 Seda (elaboración), II, 530.  
 — (estadística), II, 537.  
 — (gusano de la India), II, 537.  
 Seda (gusano del castaño), II, 537.  
 Seda (gusano del ricino), II, 537.  
 Seda (gusano del roble), II, 537.  
 Seda (humedad normal), II, 533.  
 Seda (tintura), II, 537.  
 — ahogada, II, 529.  
 — artificial, II, 544.  
 Seda artificial (carga), II, 554.  
 Seda artificial (estadística), II, 557.  
 Seda artificial (maquinaria), II, 552.  
 — — (pábilos), 672.  
 Seda artificial (propiedades), II, 553.  
 Seda artificial (resistencias), II, 553.  
 Seda artificial (tintura), II, 554.  
 Seda artificial (usos), II, 555.  
 — brillante, II, 547.  
 — cosida, II, 530.  
 — Chardonnet, II, 546.  
 — en España, II, 531.  
 — Lehner, II, 546.  
 — joyante, etc., II, 530.  
 — marina, II, 544.  
 — natural (resistencia), II, 553.  
 Seda Pauly, II, 547.  
 — silvestre, II, 537.  
 — Vandura, II, 548.  
 — verde, II, 529.  
 — viscosa, II, 547.  
*Seelowitz*, 739.  
*Segerfelt*, II, 607.  
*Séguin*, II, 283.  
*Seidenschnur*, II, 31.  
*Seifert*, II, 266.  
*Selekman*, II, 106.  
*Selwig*, II, 139.  
*Selligne*, 151.  
 Semialdehído del ácido málico, 499.  
 Semicarbazidas, 370, 560.  
 Semicarbazonas, 370, 560.  
 Semillas oleaginosas (composición), 616.  
 Semillas oleaginosas (estadística), 617.  
 Semisodiocelulosa, II, 549.  
*Senderens*, 48, 50, 98, 189, 343, 345, 380, 573, 612; II, 3, 362, 373.  
*Séneca*, 676.  
 Senevol alílico, 556.  
 — etílico, 556.  
 — metílico, 556.  
 — propílico, 556.  
 Senevols, 556; II, 195.  
 Separador florentino, 624.  
 Separadores centrifugos, 629.  
 Sericultura, II, 528.  
 Sericina, II, 532, 638.  
 Series homólogas, 34.  
 — isólogas, 35.  
 Serina, 497, 546.

- Serpientes de Faraón, 555.  
 Seroalbúmina, II, 628.  
 Seroglobulinas, II, 632.  
*Serturmer*, II, 394.  
*Serullas*, 184.  
*Serrano*, II, 313, 315, 340.  
*Serrin* (destilación seca), 407.  
 Sesamina, 653.  
 Sésamo (composición), 616.  
 Sesamol, 653.  
 Sesamum indicum, 652.  
 — orientale, 652.  
*Settle*, 61.  
 Seudoácidos, II, 91, 231.  
 Seudobutil-m-xiloI, II, 338.  
 Seudocumeno, II, 11, 47.  
 Seudocumidina, II, 194.  
 Seudocuminol, II, 55.  
 Seudocurtido, II, 284.  
 Seudoindoxilo, II, 416.  
 Seudoionona, II, 337.  
 Seudoisatina, II, 415.  
 Seudoisomería, 26, 500.  
 Seudomorfinina, II, 404.  
*Severini*, II, 534.  
*Sevewetz*, 376; II, 285, 286.  
 Sfumatura, 534.  
 Shale (esquistos bituminosos), 151.  
*Shappes*, II, 531.  
*Shimamura*, II, 643.  
 Shimoso, II, 160.  
*Shukoff*, 666.  
 Sicurita, II, 166.  
 Sidra, 288.  
*Stebert*, 211; II, 625.  
*Siemens*, 773.  
 — (aparato de destilación), 243.  
*Siemens* (lavadora), 830.  
*Siersch*, II, 163, 166.  
*Sigmund*, 666.  
*Silber*, II, 4.  
*Silberstein*, II, 635.  
 Silkfinish, II, 592.  
*Silva*, 331.  
*Silverrad*, 166.  
 Silvestreno, II, 315.  
*Sillmann*, 95.  
*Simonsen*, 252, 852.  
*Simpson*, 180; II, 440.  
*Simpson & Spiller Ltd.*, II, 449.  
 Sinapina, II, 402.  
 Sinapis nigra, 556.  
*Sinclair*, II, 606.  
 Sinigrina, II, 640.  
 Sintanas, II, 280.  
 Sintasa, 211.  
 Síntesis asimétricas, 207.  
 Sintoninas, II, 626, 633.  
 SIPE (v. Società Italiana Prodotti Esplodenti).  
 Siperita, II, 161.  
 Sirgo, II, 530.  
 Siricoína, II, 638.  
*Sisley*, II, 534, 535.  
*Sizzo*, 156.  
*Skellon*, II, 326.  
*Skraup*, 851; II, 411, 632, 636.  
*Stassarshi*, II, 569.  
*Smith*, II, 60.  
*Sobrero*, II, 116, 132, 133.  
*Soc. Chimica Lombarda*, II, 451.  
*Sociedad de la Lonza*, 258.  
 — para la industria química de Basilea, 157.  
*Sociedad química del Ródano*, II, 423.  
*Società della stagionatura della seta (Milán)*, II, 536.  
*Società Italiana Prodotti Esplodenti*, 350; II, 161, 451.  
*Sócrates*, II, 308.  
*Soden*, II, 310.  
 Sodiocelulosa, 859; II, 549.  
 Sodoil, 609.  
 Soja hispida, 656.  
 — japónica, 656.  
 Solanina, II, 392, 393.  
 — (anticuerpo), 209.  
 Solanum lycopersicum, 658.  
 — tuberosum, 828.  
*Soldaini* (reactivo), 819.  
*Soleil-Ventzke* (polarímetro), 814.  
 Solenita, II, 157.  
*Solimani*, 238.  
*Solina*, 5.  
 Solubilidad de los compuestos orgánicos, 35.  
 Solvent naphta, II, 44.  
 Somatosa, 225, 602.  
 Somníferos, 180; II, 395.  
*Soncini*, 229, 435, 448, 455, 467, 600, 601.  
*Sondag*, 345.  
 Soplete oxiacetilénico, 171.  
 Sorbita, 342.  
 Sorghum saccharatum, 725.  
 Sorgo azucarado, 724.  
*Souberain*, 179.  
*Sorhlet*, 708, 786.  
 — (extractor), 580.  
*Squassi*, 250.  
*Sparticum scoparium*, II, 402.  
*Speier*, 573.  
*Spence*, II, 326.  
*Spica*, 157.  
*Spilker*, II, 373.  
*Spiller*, 144.  
 Spiraea ulmaria, II, 244, 310.  
 Spiritus aetheris nitrosi, 355.  
 — salis et vini (v. Cloruro de etilo).  
 Spitzenzucker, 822.  
*Spohn*, II, 568.  
*SprengeI*, II, 161, 215.  
*Spring*, 678.  
*Ssadihow*, II, 636.  
*Stammer*, 811.  
 Standard, 69.  
*Standard Oil Co.*, 96, 112, 116.  
 Standöl, 641.  
 Staphylococcus pyogenus aureus, 229.  
*Staudinger*, 383; II, 332, 333.  
*Stearn*, II, 550.  
*Steffen*, 723, 739, 746, 748.  
 — (procedimiento), 792.  
*Steiger*, 98.  
*Steinkopf*, 172; II, 383.  
*Stenzel*, 784.  
*Stepp*, II, 642.  
*Steppuhn*, 207.  
 Sterigmatocystis nigra, 528.  
*Stern*, II, 326.  
*Stewart*, 257.  
*Stiasny*, II, 281, 284, 285.  
*Still*, II, 43.  
 Stillingia sebifera, 650.  
*Stillmann*, II, 176.  
*Stochlusa*, 698; II, 486.  
*Stöcklin*, 602.  
*Stoerner*, 34.  
*Stokes*, II, 486.  
*Stoll*, II, 485.  
*Stone*, 700.  
*Story*, II, 60.  
*Strache* (determinación de aldehidos y cetonas), 383.  
*Strange*, II, 332.  
*Strecher*, II, 273, 394, 629.  
 Strychnos nuxvomica, II, 407.  
*Suais*, II, 432.  
 Subacetato de plomo, 430.  
 Suberano, II, 3.  
 Suberina, 851; II, 622.  
 Suberona, 445; II, 3.  
 Sublimación, 3.  
 Succinamida, 543.  
 Succinaniilo, 543.  
 Succinatos, 465.  
 Succinimida, 543, 565.  
 Succinina, 464.  
 Succinorresinol, 464.  
 Sucrol, II, 221.  
*Speier*, Suero de leche, 718.  
 — fisiológico, 210.  
 Sueroalbúmina, 208.  
 Suerooterapia, 209; II, 395.  
*Suida*, II, 284, 567.

- Sulfamida, II, 52.  
 Sulfato de anilina, II, 202.  
 — de carbilo, 385.  
 — de diazobenceno, II, 235.  
 — de fenildiazonio, II, 235.  
 — etílico, 354.  
 Sulfatos de quinina, II, 408.  
 Sulfhidantoína, 562.  
 Sulfhidrato de etilo, 353.  
 — de fenilo, II, 52, 225.  
 — de metilo, 352.  
 Sulfhidratos alquílicos, 352.  
 Sulfito etílico, 355.  
 Sulfoácidos, 475.  
 Sulfobencida, II, 53.  
 Sulfocianato amónico, 555.  
 — de alilo 328, 556.  
 — de plata, 555.  
 — etílico, 555.  
 — férrico, 555.  
 — mercurio, 555.  
 — potásico, 555.  
 Sulfocianatos alquílicos, 555.  
 Sulfocianuro potásico, 555.  
 Sulfocloruro de carbono, 561.  
 o-Sulfocloruro de tolueno,  
 II, 256.  
 Sulfoictiolatos, 155.  
 Sulfón (radical), II, 49.  
 Sulfonal, 353.  
 — (anestésicos), 180.  
 Sulfonas, 352, 355.  
 Sulfonanina G, II, 496.  
 Sulfonazurina D, II, 363.  
 Sulfónico (radical), II, 49.  
 Sulforricinato, 495.  
 Sulfoureas, II, 195.  
 Sulfóxido dietílico, 352, 353.  
 Sulfurea, 562.  
 Sulfuro de acetilo, 540.  
 — de bicloretilo, 357.  
 — de cianógeno, 554.  
 — de difenileno, II, 414.  
 — de fenilo, II, 225.  
 — de metilo, 352.  
 — de polipreno, II, 326.  
 — dietílico, 353.  
 Sulfuros alquílicos, 352.  
*Supf*, II, 637.  
 Suprarrenina, II, 397.  
*Sureda Blanes*, II, 318.  
*Süssenguth* (calderas), 347.  
*Suzuki*, II, 643.  
*Swan*, II, 545.  
*Sznienski*, 824.
- T**
- Tabaco, II, 399.  
 Tabarié, 264.  
 Taco, II, 101.  
 Tachos, 763, 781.  
*Tagliani*, II, 278.  
*Takamine*, 234; II, 397.  
 Talina, II, 413.  
 Talgol, 616.  
 Talguina, 616.  
 Talita, 342.  
*Tamburello*, 856.  
*Tanaka*, 212.  
 Tanino, II, 272.  
 — (constitución), II, 273.  
 — al agua, II, 276.  
 — al alcohol, II, 276.  
 — chino, II, 274.  
 — del zumaque, II, 274.  
 — elágico, II, 274.  
 — turco, II, 274.  
 Taninos catéquicos, II, 274.  
 — condensados, II, 274.  
 — floba, II, 274.  
 — hidrolizables, II, 274.  
 — rojos, II, 274.  
*Tanne*, 142, 417.  
*Taramelli*, 157.  
*Taraxacum*, 714.  
 Tariri, 452.  
 Tártaro (análisis), 513.  
 — (estadística y usos), 518.  
 — (industria tartárica), 511.  
 — (refinación), 515.  
 — emético, 510.  
 Tartracina, 526; II, 464, 494.  
 — (obtención), II, 465.  
 Tartrato ácido de potasio,  
 509, 511.  
 Tartrato de calcio, 510.  
 — de potasio y antimoniolo,  
 510.  
 Tartrato neutro de potasio,  
 509.  
 Tartrato sodopotásico, 510.  
*Tarulli*, 514.  
 Taurina, 386, 547.  
 Tautomería, 26, 500; II, 433.  
*Taylor*, 640, 678; II, 143, 403.  
 Te, 570.  
 — del Paraguay, 571.  
 — negro, 570.  
 — verde, 571.  
 Tebaína, II, 393, 404.  
*Teichmann* (manchas de san-  
 gre), II, 634.  
*Tectu*, 49.  
 Teína, 568.  
 Temperaturas de ebullición  
 a diversos grados de va-  
 cío, 762.  
 Tenerías, II, 287.  
 Teobromina, 567; II, 392, 393.  
 Teofilina, 565.  
 Terciamilfenol, II, 55.  
 p-Terciarbutilfenol, II, 55.  
 Terebenteno, II, 316.  
 Teredo navalis, II, 32.  
 Termocompresor, 773.  
 Termolámpara, 55.  
 Termoleómetro, 583.  
 Termómetro (lectura), 8.  
 Terpadien-2-ona, II, 340.  
 Terpadienos, II, 306.  
 Terpano, II, 307, 339.  
 Terpanol, II, 339.  
 Terpanosa, II, 339, 340.  
 Terpenol, II, 341.  
 Terpenos, II, 306.  
 — complejos, II, 316.  
 Terpina, II, 338, 341.  
 Terpineno, II, 315.  
 Terpineol, II, 341.  
 Terpinoleno, II, 315.  
 Tetanolisina, 210.  
 Tetraacetilcelulosa, 856.  
 Tetraalfilaminoantraquino-  
 na, II, 440.  
 Tetrabromindirrubina, II,  
 476.  
 Tetrabromobencenos, II, 49.  
 Tetrabromofluoresceína, II,  
 263.  
 Tetracloretano, 185, 186.  
 Tetracloretileno, 175.  
 Tetracloroanisol, II, 65.  
 Tetraclorobencenos, II, 49.  
 Tetracloroquinona, II, 75.  
 Tetracloruro de acetileno,  
 185, 186.  
 Tetracloruro de carbono, 175  
 — de naftalina, II, 372.  
 Tetracosano, 47.  
 Tetradecano, 47.  
 Tetradecileno, 161.  
 Tetraedro del carbono, 27.  
 Tetrafenilbutadienos, II, 436-  
 Tetrafenileteno, II, 438.  
 Tetrafenilhexatrieno, II, 437.  
 Tetrafeniltetrazona, II, 238.  
 Tetrahidrocimeno, II, 307.  
 Tetrahidronaftalina, II, 373.  
 Tetrahidronaftilamina, II,  
 374.  
 Tetrahidropirrol, II, 386.  
 Tetrahidroquinolina, II, 412.  
 Tetralina, II, 374.  
 Tetrabrometano, 187.  
 Tetrametilaminobencenos,  
 II, 194.  
 Tetrametilbase, II, 349.  
 Tetrametilbencenos, II, 11,  
 47.  
 Tetrametilciclohexano, II, 13.  
 Tetrametildiamidobenzhi-  
 drol, II, 349.

- Tetrametildiamidodifenilmetano, II, 349.
- Tetrametildiaminobenzofenona, II, 349.
- Tetrametildiaminotriphenilcarbinol, II, 350.
- Tetrametildiaminotriphenilmetano, II, 350.
- Tetrametildinitrobenzenos, II, 77.
- Tetrametilendiamina, 386, 547.
- Tetrametileno, II, 2.
- Tetrametilmetano (propiedades y obtención), 53.
- Tetrametilnitrobenzeno, II, 77.
- Tetrametiloxibenzenos, II, 55.
- Tetraminas, II, 196.
- Tetraminobenceno, II, 196.
- Tetranitranilina, II, 213.
- Tetranitrodiglicerina, 331; II, 116.
- Tetranitroetano, 358.
- Tetranitrometano, 356, 358.
- Tetranitrometilaniлина, II, 170, 213.
- Tetranitronaftalinas, II, 361.
- Tetraoxalato potásico, 460.
- Tetraoxiantraquinonas, II, 377.
- Tetraoxibenceno, II, 73.
- Tetrayodopirrol, II, 385.
- Tetrayoduro de carbono, 175.
- Tetrazocompuestos, II, 228.
- Tetrazoicos (colorantes), II, 461.
- Tetrazol, II, 388.
- Tetril, II, 213.
- Tetrilo, II, 170.
- Tetrosas, 700.
- Tetroxiflavanol, II, 484.
- Tetroxirrufenol, II, 481.
- The Clayton Anilin Co*, II, 449.
- Thea viridis*, etc., 570.
- Theisen*, 274.
- Thénard* (análisis de las substancias orgánicas), II.
- Theobroma cacao, 567.
- Thesmar*, II, 472.
- Thickened oil, 582.
- Thiele*, II, 7, 436, 437.
- Thomas*, 282; II, 103, 513.
- Thoms*, II, 402.
- Thomsen*, 390.
- Thomson*, II, 128, 140.
- Thorman*, 95.
- Thorpe*, 131.
- Thuan*, II, 285.
- Thymus cephalotus*, II, 313.
- Thymus hiemalis*, II, 313.
- *hirtus*, II, 313.
- *mastichina*, II, 313.
- *vulgaris*, II, 313.
- *Zygis*, II, 313.
- Tiacimas, II, 470.
- Tiazol, II, 387.
- Tibirica*, 394.
- Tiemann*, II, 245, 310, 337.
- Tierra de infusorios, II, 128.
- Tierras de batán, 134, 630.
- Tierras de la Florida, 630.
- Tijmstra Bz*, II, 265.
- Tikomiroff*, 209.
- Tilden*, 166; II, 332.
- Tilghmann*, 666, 671; II, 600.
- Timenamina, II, 194.
- Timeno, II, 307.
- Timol, II, 55, 67.
- Timoquinona, II, 75.
- Tinta, II, 270.
- Tintarrón, II, 426.
- Tintes bicromos, II, 445.
- monocromos, II, 445.
- Tintoria Comense*, II, 541.
- Tintura (disacidación), II, 571.
- Tintura (ensayos), II, 562.
- (maquinaria), II, 570, 579.
- (preparación), II, 570.
- (teoría), II, 566.
- Tintura del cabello, II, 210.
- secundaria, II, 441.
- Tioacetamida, 549.
- Tioacetato etílico, 540.
- Tioácidos, 540.
- Tiocianato potásico, 555.
- Tioalcoholes, 351.
- Tioamidas, 540, 548, 549; II, 425.
- Tioanhídridos, 540.
- Tiocarbamida, 561, 562.
- Tiocarbamídicos (compuestos), 561.
- Tiocarbónicos (compuestos), 561.
- Tiocarmin R, II, 496.
- Tiocol, II, 70.
- Tiodifenilamina, II, 431, 470.
- Tioéteres, 351.
- Tiofeno, II, 383.
- Tiofenol, II, 52, 213, 225.
- Tioflavina, II, 475.
- S, II, 494.
- T, II, 498.
- Tiofosgeno, 561.
- Tioíndigo, II, 476.
- Tioles, 353.
- Tionafteno, II, 414.
- Tionina, II, 431, 470.
- Tioserina, 548.
- Tiourea, 562.
- Tiouretano, 562.
- Tioxeno, II, 383.
- Tipos (teoría), 21.
- fundamentales, 22.
- múltiplos, 23.
- Tirmann*, II, 172.
- Tiroidina, II, 395, 641.
- Tirosinasa, 204.
- Tissier*, II, 344.
- Todorovic*, 633.
- Todtenhaupt*, 601.
- Tolano, II, 353.
- o-Tolidina, II, 347.
- Tolilfenilcetonas, II, 350.
- p-Tolil- $\alpha$ -naftilamina, II, 364.
- Tolilfenilmetano, II, 350.
- Tolomet*, 630.
- Tolueno, II, 11, 45.
- Toluensulfamida, II, 257.
- Toluidinas, II, 194, 208.
- Toluilendiaminas, II, 194, 211.
- Toluol, II, 11, 45.
- y ácido acético (destilación fraccionada), 5.
- Tolusafraquina (preparación), II, 471.
- Tollens*, 700, 701, 702, 703, 856, 858.
- Tomatera (utilización de los residuos), 250.
- Tomates, 658.
- Tomlinson*, 252, 253.
- Tonkin*, II, 133, 142.
- Tonita, II, 145.
- Tops, II, 504, 570.
- Tortelli*, 338, 633, 634, 655; II, 352.
- Tortelli* (termoleómetro), 583.
- Touplais*, 599.
- Toxialbúminas, II, 626.
- Toxinas, 208.
- Trabert*, 588.
- Tragacanto, 850.
- Tralles* (alcohómetro), 262.
- Trans-isomería, 31.
- Transposición de Beckmann, 379; II, 243.
- Trapiches, 727, 728.
- Trapos para papel, II, 600.
- Traube*, 36, 205.
- Trautz* (bloque de plomo), II, 181.
- Traviesas de vía férrea, II, 33.
- Trementina (ebullición al vacío), 762.
- Trementina común, II, 316.
- Triacetanilida, II, 207.
- Triacetibenceno, 507.
- Triacetilcelulosa, 853, 856.

- Triacetina, 386.  
 Triaminas, II, 196.  
 Triaminoazobenceno, II, 229, 431, 458, 459.  
 Triaminobencenos, II, 194.  
 Triaminofenol, II, 218.  
 Triaminotrifenilcarbinol, II, 351.  
 Triángulo isocromo, II, 448.  
 Triazoformoxima, 554.  
 Triazol, II, 388.  
 Tribenzoilmetano, 501.  
 Tribromhidrina, 175.  
 Tribrombencenos, II, 49.  
 Tribromofenol, II, 64.  
 Tribromofenolato de bismuto, 185.  
 Tribromoresorcina, II, 68.  
 Tricetoexametileno, II, 72.  
 Tricloretoanal, 377.  
 Tricloretoanos, 175.  
 Tricloretileno, 175, 185, 186.  
 Triclorhidrina, 175, 386.  
 Triclorobencenos, II, 49.  
 Triclorofenol, II, 65.  
 Triclorometano, 179.  
 Tricloronitrometano, 356.  
 Tricloropurina, 565.  
 Tricloruro de cianógeno, 552.  
 Tricosano, 47.  
 Tridecano, 47.  
 Tridecilo, 161.  
 Triestearina, 577.  
 Trietilamina, 364.  
 Trietilendiamina, 385.  
 Trifenilamina, II, 205.  
 Trifenilmetano, II, 350.  
 Trifenilmetilo, II, 352.  
 Triformina, 578.  
 Triformol, 372.  
 Trigo (almidón), 825, 826, 837.  
 — (composición), 838.  
 — (producción), 837.  
 — sarraceno (almidón), 825, 826.  
*Trillat*, II, 285, 286.  
 Trimetilamina, 363.  
 Trimetilaminobencenos, II, 194.  
 Trimetilbencenos, II, 11, 46.  
 Trimetilcarbinol, 325.  
 Trimetilcetilbenceno, II, 11.  
 Trimetildinitrobenceno, II, 77.  
 Trimetileno, 161; II, 2.  
 Trimetiletileno, II, 332, 333.  
 Trimetilfenilamónio, II, 196.  
 Trimetilnitrobenceno, II, 77.  
 Trimetiloxibenceno, II, 55.  
 Trimetilpiridinas, II, 390.  
 Trimetilpropano, 53.  
 Trimetiltrinitrobencenos, II, 77.  
 Trimetilxantina, 568.  
 Trinchadora de remolachas, 737.  
 Trinidad epuré, 149.  
 Trinitranilina, II, 213.  
 Trinitrobencenos, II, 77, 81.  
 Trinitrobutilolueno, II, 77.  
 Trinitrobutilxileno, II, 91.  
 Trinitrocelulosa, II, 133.  
 Trinitroetano, 358.  
 Trinitrofenol, II, 215.  
 Trinitroglicerina, II, 116.  
 Trinitrohemeliten, II, 77.  
 Trinitromesitileno, II, 77.  
 Trinitrometano, 358.  
 Trintronafalinas, II, 361.  
 Trinitrorresorcina, II, 219.  
 Trinitroseudocumeno, II, 77.  
 Trinitrotolueno, II, 85, 93, 161.  
 Trinitrotolueno (velocidad de detonación), II, 101.  
 Trinitroxileno, II, 77.  
 Trioleína, 447, 577.  
 Trional, II, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
 Trioxibencenos, II, 71, 72.  
 Trioxibenzofenona, II, 350.  
 Trioxietilamina, 385.  
 Tripalmitina, 577.  
 Triptasa, 203.  
*Tristovitch*, II, 634.  
 Trisulfurdialilo, 328.  
*Triticum sativum*, 837.  
 Tritopina, II, 404.  
 Triyodometano, 185.  
 Tropacocaina, II, 396.  
 Tropanol, II, 402.  
 Tropeno, II, 402.  
 Tropeolina, II, 227, 458, 459, 460.  
 Tropeolina D, II, 236.  
 — II, II, 229.  
 — OO, II, 494.  
 Tropidina, II, 402.  
 Tropina, II, 402.  
 Tropinona, II, 402.  
 Tropón, 602; II, 632.  
 $\alpha$ -Truxilina, II, 404.  
*Tschugajew* (reacción), II, 641.  
*Tsujimoto*, 610, 612.  
*Tswett*, II, 486.  
 Tubo de combustión, 12.  
 Tubos rectificantes, 6.  
 Tumelina, 250.  
 Turbocompresor, 777.  
*Turpin*, 199, 420; II, 160, 161, 215, 218.  
 Tussah, II, 530.  
 Tussur indico, II, 530.  
*Twitchell*, 634, 670.  
 — (desdoblamiento de las grasas), 668.  
*Twitchell* (reactivo), 668.

## U

- Ubbelohde*, 9.  
*Uffelman* (reacción), 486.  
*Uhland*, 831, 835, 848.  
*Uhlenhuth* (ensayo de la sangre), II, 634.  
*Ujhelyi*, 157.  
*Ulpiani*, 554, 563.  
*Ulzer*, 494.  
*Ullmann*, II, 360.  
 Umbeliferona, II, 272.  
 Unal, II, 221.  
 Uncaria gambir, II, 485.  
 Undecano, 47.  
 Undecatrina, II, 331.  
 1-Undecenoico-II, 446.  
 Undecileno, 161.  
 1-Undecinoico-II, 452.  
 2-Undecinoico-II, 452.  
*Unna*, 156.  
 Unto para carros, 148; II, 15.  
*Unverdorben*, II, 197.  
 Uranina, II, 469.  
 Urea, 559.  
 — (síntesis por Wöhler), 1.  
 Ureasa (anticuerpo), 210.  
 Ureidas, 564.  
 Ureidos, 560, 564.  
 Uretano, 559.  
 Urotropina, 372.  
 — en el vino, 283.  
 Usinas, 728.  
 Usines du Rhône, II, 256.  
*Usines électriques de la Lonza*, 185.  
*Utz*, 125.  
 Uvas (aceite de pepitas), 657.  
 — (estadística), 286.  
 — para alcohol, 255.

## V

- Vacuum Oil Co.*, 96.  
 Vagones - cisterna para petróleo, 121.  
*Vaillard*, 210.  
 Vainilla, II, 245.  
 Vainillina, II, 245.  
 Vainillón, II, 245.  
*Vains-Peterson*, II, 611.  
*Val-de-Travers Asphalte Paving Comp. Ltd.*, 149.  
 Valencias parciales, II, 7.

- Valeriana officinalis, 434.  
*Valerius Cordus*, 345.  
*Valette*, II, 445.  
 Valonea, II, 275, 277.  
*Vallin*, 254.  
 Vellón, II, 501.  
*Van 't Hoff*, 27, 28, 211, 391.  
 Vanilina, II, 245.  
 Vanilla planifolia, II, 245.  
 Vanilina, II, 244, 245, 310.  
 — sintética, II, 246.  
*Vanino*, II, 286.  
 Vapor pobre, 775.  
 — recalentado (destilación), 7.  
 Vapor vivo, 775.  
 Vapores-cisterna para el petróleo, 121.  
 Vaporímetro, 264.  
 Vaqueta, II, 287.  
 Vaselina, 140.  
*Vauquelin*, 708.  
*Veith*, 99, 126.  
*Vender*, II, 86, 118.  
*Ventura*, 282.  
*Venuleth*, 274.  
 Veratrina, II, 392, 393, 402.  
 Veratrol, II, 68, 69.  
 Veratrum album, II, 402.  
 Verbena triphylla, II, 313.  
 Verbena de España, II, 313.  
 Verde al azufre G, II, 498.  
 — alizarincianina E, II, 494.  
 — brillante, II, 494.  
 — de alizarina, II, 475, 494.  
 — de metileno, II, 470.  
 Verde de naftalina V, II, 359.  
 — de Schweinfurt, 432.  
 — diamante, II, 494.  
 — diamina, II, 462.  
 — — B, II, 371.  
 — — G, II, 498.  
 — italiano, II, 498.  
 — Jano CG, II, 494.  
 — malaquita, II, 351, 468, 494.  
 — naftol, II, 466.  
 — — S, II, 368.  
 — obscuro de alizarina W, II, 494.  
 Verde para lana S, II, 349.  
 — pirógeno G, II, 498.  
 — sólido para algodón, II, 466.  
 Verde sólido para lana, II, 494.  
*Verguin*, II, 449.  
 Vermouth, 287.  
 Veronal, II, 396.  
 — (anestésicos), 180.  
 Vesuvina, II, 459.  
 Vibriones, 201.  
 Vicuña, II, 502.  
*Vielle*, II, 94, 99, 134, 148, 159.  
*Vignon*, II, 440, 566, 567.  
 Vigorita, II, 166.  
 Vilmorin, 724, 730.  
*Villard-Rottner* (aparato de destilación), 255.  
*Villavecchia*, 633.  
*Ville*, 253.  
*Villon* (fabricación del vinagre), 423.  
 Vinagre (análisis), 425.  
 — (estadística), 426.  
 — (fabricación), 420.  
 — (método alemán), 421.  
 — (método de Orleans), 421.  
 — (método luxemburgués), 423.  
 Vinagre (sofisticaciones), 425.  
 Vinagre de cerveza, 425.  
 — de vino, 425.  
 Vinagres artificiales, 425.  
 Vinazas, 237.  
 — (composición), 273.  
 — de las melazas, 790.  
*Vincent*, 177.  
 Vinerías, 281.  
 Vinilo, 175.  
 Vino, 277.  
 — (enyesado), 282.  
 Vino (estadística), 283.  
 — (límites en la composición), 282.  
 Vino (urotropina), 283.  
 — sin alcohol, 278, 281.  
 Vinos dulces, 280.  
 — generosos españoles, 287.  
 — secos, 280.  
 Vinote (v. Vinaza).  
 Violamina, II, 493.  
 Violeta (pólvora), II, 173.  
 — ácido 4 BN, II, 349.  
 — al ácido, II, 493.  
 — al cromo, II, 468.  
 — alcalino, II, 493.  
 — ciba, II, 476.  
 — de Lauth, II, 210, 470.  
 — de metilo, II, 352, 442, 468.  
 — — 6 B, II, 496.  
 — diamina N, II, 497.  
 — en cristales, II, 496.  
 — etilo, II, 349.  
 — formilo, II, 468, 493.  
 — lanacina B, II, 363.  
 — para lana G, II, 212.  
 — sólido al ácido, II, 493.  
 — Victoria, II, 372, 493.  
*Violette*, II, 107.  
*Violle* (bujía decimal), 91.  
 Virola venezuelensis, 435.  
 Viscoide, II, 549.  
*Visconti d'Angelo y Co.*, 156.  
 Viscosa, II, 547.  
 — (coagulación), II, 550.  
 — (fabricación) II, 550.  
 Viscosa (maduración), II, 549.  
 Viscosímetros, 135.  
 Vitaminas, II, 642.  
 Vitelina, II, 632.  
*Viviers*, II, 546.  
*Vohl*, 610.  
*Voith*, II, 604.  
*Folta*, 48.  
 Volumen molecular, 36.  
*Vorisek*, 261.  
*Vortmann*, II, 67.  

**W**

*Waentig*, II, 611.  
*Wagner*, 234.  
*Walden*, 103; II, 273.  
*Walker*, 397.  
*Walkerde*, 630.  
*Walter*, 579.  
*Walton*, 640, 642.  
*Wallach*, II, 306.  
 — (reacción), 445.  
*Wallace*, 166.  
*Wanklyn*, 4.  
*Wartenberg*, 666.  
*Warrentrapp*, 17, 448.  
 — (reacción), 435, 665.  
*Watson*, 55.  
*Watt*, 55.  
*Wattayne*, II, 163.  
*Weber*, II, 325, 569.  
*Weevers*, II, 630.  
*Wegelin*, 624.  
*Wegelin y Hübner* (filtro Kely), 760.  
*Wehmer*, 528.  
*Weibel*, 773.  
*Weiler-Ter-Meer*, II, 449.  
*Weingärtner-Green*, II, 487.  
*Weinrich*, 734.  
*Weinschenk*, II, 285, 286.  
*Weiser*, 142.  
*Weller*, II, 215.  
*Wellhouse*, II, 30.  
*Wellner* (evaporadores), 766.  
*Wender*, II, 224.  
*Wernecke*, 143, 146; II, 24.  
*Werner*, 32, 379.  
*Werner-Pfleiderers* (amasaderas), 596; II, 154.  
*Wetterdinamita*, II, 131, 166.  
*Wesener*, 839.  
*West*, 65.  
*Westfalita*, II, 164, 166.  
*Whitelaw*, 588.

*Widmann*, II, 342.  
*Wiel*, II, 89.  
*Wieweg*, II, 513.  
*Wilbuschewitsch*, 613, 614.  
*Wilde*, 665.  
*Wilkening*, 852.  
*Will*, 331, 358; II, 87, 114, 138, 178.  
*Will y Warrentrapp*, 17.  
*Williams*, II, 449.  
*Williamson*, 23, 345; II, 116.  
 — (síntesis), 343.  
*Willstätter*, 206, 253; II, 4, 406, 453, 473, 485, 486, 633.  
*Wimmer*, 613.  
*Winckhaus*, II, 163.  
*Windaus*, II, 641.  
*Windisch*, 259, 297.  
 — (tabla para el grado alcohólico), 263.  
*Windsor*, 55.  
*Winterfeld*, 261.  
*Wischnegradsky*, II, 113.  
*Wislicenus*, 27, 858; II, 284.  
*Witte*, 679.  
*Witt*, II, 436, 449, 458, 463, 507, 567.  
*Witte*, 215, 827.  
*Woadhouse*, 286.  
*Wohl*, 707; II, 62, 114.  
*Wöhler*, 1, 21, 168, 559; II, 170.  
*Wolff*, 205, 688.  
*Wollereck*, 166.  
*Wollny* (número o índice), 577.  
*Woodall*, 65.  
*Worthing*, 106.  
*Wright*, 58, 210.  
*Wülfing*, II, 208.  
*Wurtz*, 23, 48, 329, 330, 361.  
*Wüstenfeld*, 528.

**X**

*Xanthorrhæa Rastilis*, II, 215.  
*Xantina*, 566, 572.

*Xantogenamida*, 562.  
*Xantogenato de sodio* celulosa, II, 549.  
*Xantogenato potásico*, 561.  
*Xantona*, II, 475, 484.  
*Xeroforno*, 185.  
*Xilana*, 700.  
*Xilenoles*, II, 55.  
*Xilenos*, II, 11, 46.  
*Xilidinas*, II, 194, 209.  
*Xilita*, 702.  
*Xiloidina*, II, 133.  
*Xiloles*, II, 46.  
*Xiloquinona*, II, 75.  
*Xilosa*, 697, 700, 704.

**Y**

*Yarda*, II, 505.  
*Yodibenceno*, II, 50.  
*Yodo* (determinación en las sustancias orgánicas), 17.  
*Yodo* (número o índice), 581.  
 — (reconocimiento en las sustancias orgánicas), 11.  
*Yodo-1-butano*, 178.  
*Yodo-2-butano*, 178.  
*Yodo-2-propano* (v. Cloruro de isopropilo).  
*Yodobenceno*, II, 49.  
*Yodoforno*, 175.  
 — (ensayo), 185.  
 — (fabricación), 184.  
 — (propiedades), 185.  
*Yodol*, II, 385.  
*Yodosobenceno*, II, 50.  
*Yodouretano*, 539.  
*Yoduro de acetilo*, 478.  
 — de alilo, 187, 328.  
 — de bencilo, II, 49.  
 — de butilo normal, 178.  
 — — secundario, 178.  
 — — terciario, 178.  
 — de butirilo, 478.  
 — de etileno, 179.  
 — de etilo, 178.

*Yoduro de isobutilo*, 178.  
 — de isopropilo, 178.  
 — de isovalerilo, 478.  
 — de metilo, 177.  
 — de propionilo, 478.  
 — de tetrametilarsonio, 365.  
 — de trietilsulfonio, 352.  
 — de trimetilsulfonio, 353.  
 — de vinilo, 175.  
 — de zincmetilo, 366.  
 — metílico, II, 352.  
 — octílico, 165.  
*Yoduros alcoólicos*, 175.  
*Young*, 5, 67, 95, 131, 151, 671; II, 326, 445.  
*Yute*, II, 524.  
 — (estadística), II, 525, 526.

**Z**

*Zacharias*, II, 284, 285.  
*Zafra*, 727.  
*Zahina*, 724.  
*Zahorski*, 528.  
*Zaloziecki*, 99, 104.  
*Zambelletti*, 183.  
*Zdobnický*, 698.  
*Zea mays*, 844.  
*Zega*, 633.  
*Zeisel* (determinación de los grupos oxialkilicos), II, 63.  
*Zeiss* (Buterrefraktometer), 581.  
*Zalensky*, II, 633.  
*Zelinsky*, II, 305, 627.  
*Zenit* (filtros), 760.  
*Zimasa*, 202, 203.  
 — (anticuerpo), 210.  
*Zimmer*, II, 409.  
*Zincmetilo*, 366.  
*Zinin*, II, 197.  
*Zoelly*, 777.  
*Zschene*, 784.  
*Zuber*, 99.  
*Zucrasa*, 203.  
*Zumaque*, II, 275, 277.



# GUSTAVO GILI, Editor

Calle de Enrique Granados, 45. — BARCELONA

**Química general y aplicada a la industria**, por el Dr. H. MOLINARI, profesor de Química industrial de la «Società d'Incoraggiamento» de Milán. 2.<sup>a</sup> ed., notablemente corregida y aumentada.

**Química inorgánica.**—I. *Generalidades. Metaloides.* Un volumen de 738 págs., de 25 × 16 cms., con 198 grabados y una lámina espectroscópica en color.

II. *Metales.* Un volumen de 566 pág., de 25 × 16 cms., con 123 grabados.

**Tratado de Química analítica aplicada.** *Métodos y normas para el examen químico de los principales productos*, por V. VILLAVRECHIA, director de los laboratorios químicos de las Aduanas de Italia.

Tomo I. *Aguas.—Productos químicos.—Abonos.—Cales y cementos.—Metales y aleaciones.—Combustibles.—Alquitrán de hulla y sus productos.—Aceites minerales y derivados.—Sustancias grasas y sus productos.* Un volumen de 644 págs., de 25 × 16 cms., con 58 grabados y 51 tablas.

Tomo II. *Carnes.—Leche y sus derivados.—Harina, almidón y sus productos.—Azúcares y materias sacarinas.—Cerveza.—Vinos.—Alcoholes y licores.—Aceites esenciales.—Trementina y sus productos.—Barnices.—Caucho y gutapercha.—Productos tánicos.—Tintas.—Cuero.—Sustancias colorantes.—Fibras textiles, hilados y tejidos.* Un volumen de 738 págs., de 25 × 16 cms. con 105 grabados y 69 tablas.

**Tratado de análisis químico, cualitativo y cuantitativo**, por el doctor A. CLASSEN, director de los laboratorios de la Escuela técnica superior de Aquisgrán. Un volumen de 790 págs., de 23 1/2 × 15 cms., con 57 grabados.

**Curso de Química**, por el Dr. J. ESTALELLA, catedrático del Instituto de Tarragona. Un volumen de 384 págs., de 20 × 13 cms., con 121 grabados.

**Elementos de Química.** Obra escrita para los centros de segunda enseñanza y para los principiantes que hayan de estudiar privadamente la Química, por el profesor G. OSTWALD. Un vol. de 464 págs., de 20 × 13 cms., con 76 grabados.

**Tratado popular de Física**, por los Dres. KLEIBER y KARSTEN. *Manual al alcance de todo el mundo, con numerosas figuras, ejemplos y problemas resueltos, de aplicación a la industria y a la vida práctica.* Versión del Dr. J. ESTALELLA, catedrático de Física. 4.<sup>a</sup> ed. Un vol. de 590 págs., de 20 × 13 cms., con 538 grabados y una lámina en color.

**Manual del fabricante de jabones**, por el Dr. V. SCANSETTI. 2.<sup>a</sup> edición, aumentada. Un volumen de 460 págs., de 20 × 13 cms., con 130 grabados.

**Aceites y grasas vegetales, animales y minerales**, por G. FABRIS, subdirector de los laboratorios químicos de las Aduanas de Italia. Un volumen de 442 págs., de 20 × 13 cms., con 23 grabados.

**Recetario fotográfico.** Colección de 537 fórmulas y procedimientos, por el Dr. L. SASSI, 2.<sup>a</sup> ed. Un volumen de 308 págs., de 20 × 13 cms.

**Tratado teórico-práctico de construcciones civiles,** por C. LEVI, ingeniero.

Tomo I. **Materiales de construcción: Edificios.** (*Materiales de construcción. Resistencia de materiales. Estructuras. Construcciones urbanas y rurales. Proyectos y valoraciones de edificios. Leyes y reglamentos.*) Un volumen de 824 págs., de 25 × 16 cms., con 508 grabados.

Tomo II. **Obras públicas e hidráulicas.** (*Obras de tierra. Caminos. Obras de fábrica e hidráulicas. Conducción de los trabajos. Leyes y reglamentos.*) Un volumen de 868 págs., de 25 × 16 cms., con 517 grabados.

**Tratado práctico de edificación,** por E. BARBEROT, arquitecto. Un volumen de 834 págs., de 25 × 16 cms., con 1870 grabados.

**Modelos de edificios económicos, casas baratas, villas y granjas,**

por I. CASALI, ingeniero. 3.<sup>a</sup> ed., considerablemente aumentada. Un volumen de 468 págs., de 20 × 13 cms., con 145 modelos.

**Construcciones rurales.** *Proyecto y construcción de la casa de campo y sus anexos,* por el ingeniero V. NICCOLI. Un volumen de 396 págs., de 20 × 13 cms., con 185 grabados.

**Construcción de casas,** por C. LEVI, ingeniero. Un volumen de 460 págs., de 20 × 13 cms., con 261 grabados.

**El hormigón armado.** *Manual teórico-práctico al alcance de los constructores,* por L. MALPHETTES, ingeniero. Un volumen de 316 págs., de 23 × 15 cms., con 107 grabados.

**Canteras y minas,** por S. BERTOLIO, ingeniero. Un volumen de 676 págs., de 25 × 16 cms., con 205 grabados.

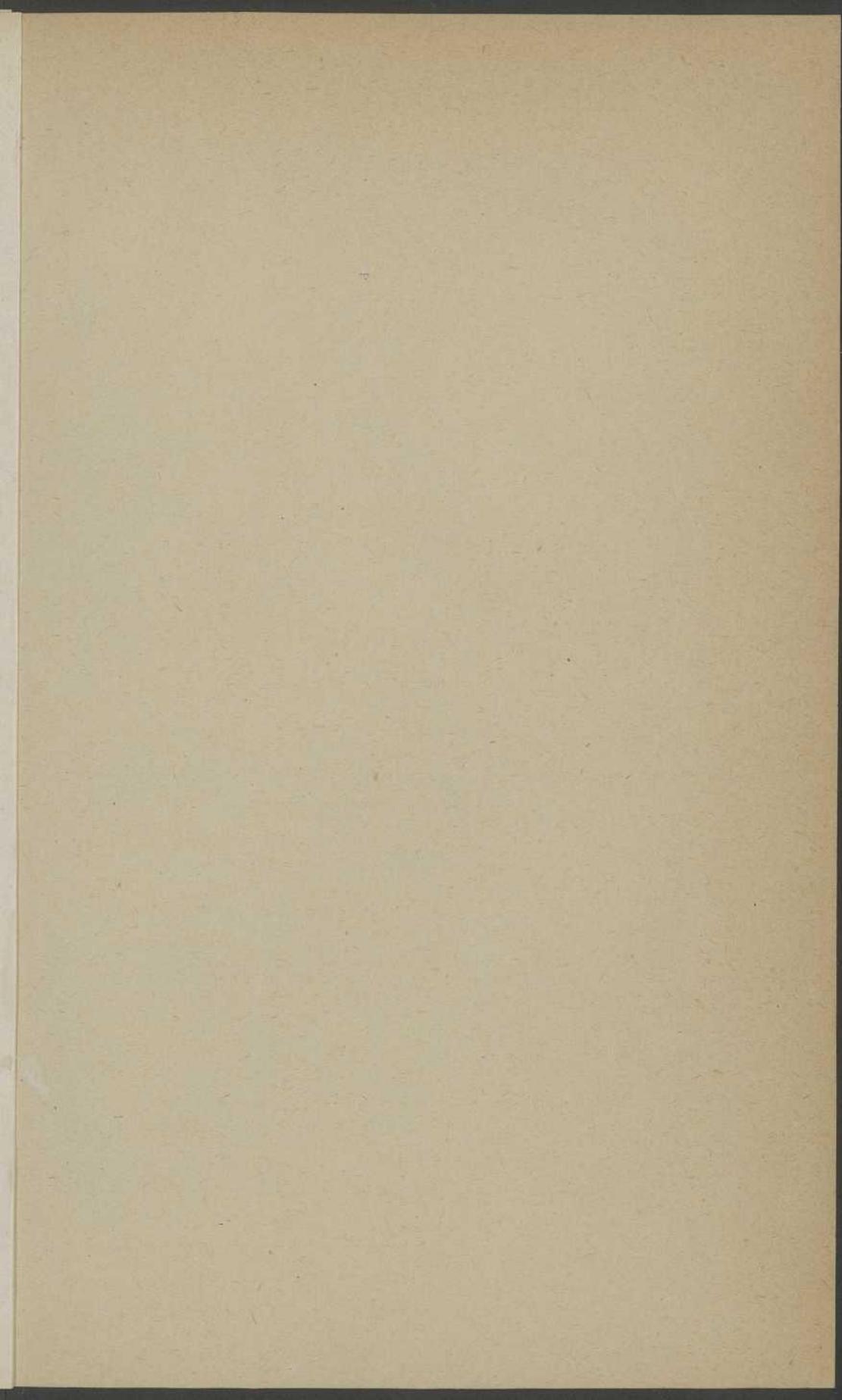
**Cuidado de los animales agrícolas, sanos y enfermos.** *Guía práctica para la* *manutención, crianza y curación de caballos, bueyes, ovejas, cabras, cerdos, perros y aves de corral,* por el Dr. L. STEUBERT, profesor de la Academia de Agricultura de Weihenstephan. Un volumen de 528 págs., de 23 × 15 cms., con 380 grabados.

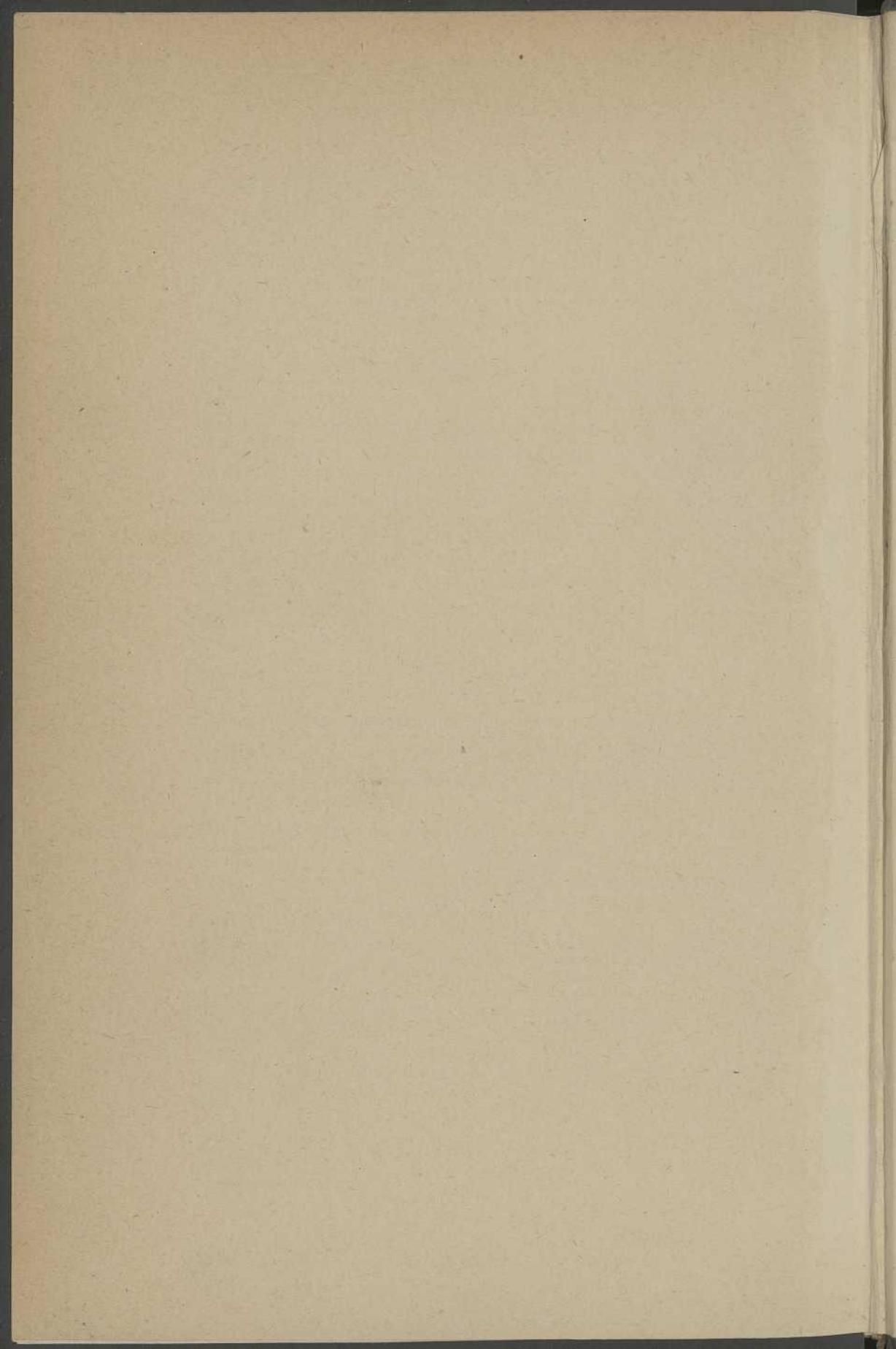
**La industria lechera.** *Estudio y ensayo de la leche, elaboración y venta, fabricación de mantecas y quesos, productos derivados de la leche, asociaciones lecheras, contabilidad y administración,* por el ingeniero L. MORELLI, de la Real Escuela de Agricultura de Brescia. 2.<sup>a</sup> ed., aumentada. Un volumen de 322 págs., de 20 × 13 cms., con 123 grabados.

**Tratado de Fruticultura,** por el Dr. D. TAMARO, director de la Real Escuela de Agricultura de Sant'Ilario Ligure. Trad. del Dr. A. CABALLERO, catedrático de Botánica de la Universidad de Madrid. Es la mejor, la más moderna y la más completa de cuantas obras tratan del cultivo de los frutales. Un volumen de 938 págs., de 25 × 16 cms., con 687 grabados.

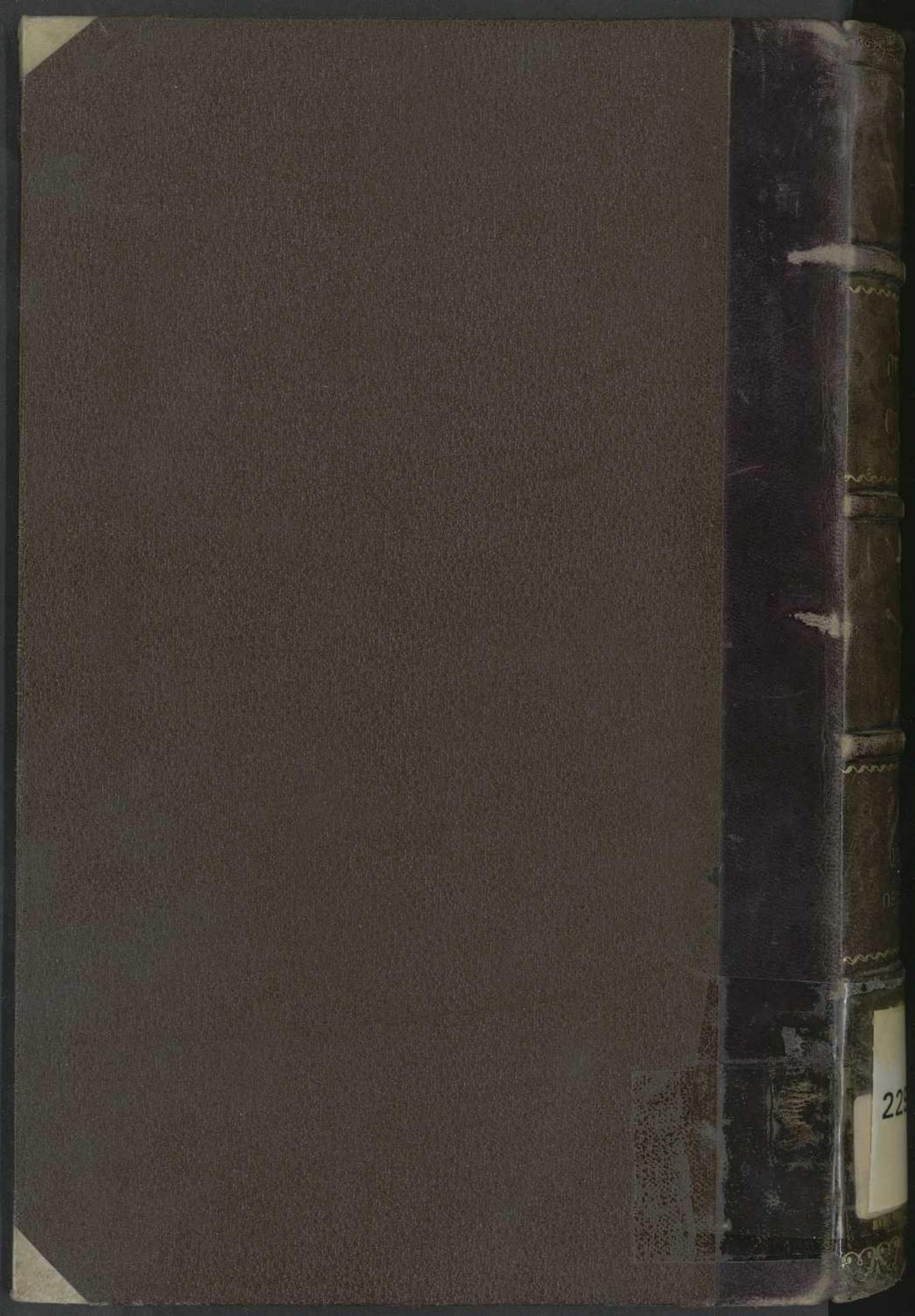
---

El catálogo completo de la casa Gustavo Gili, se remite gratis a quien lo solicite.





661.7



MOLINARI

QUIMICA  
GENERAL

II

QUIMICA  
ORGANICA

22995

BIBLIOTECA PUBLICA