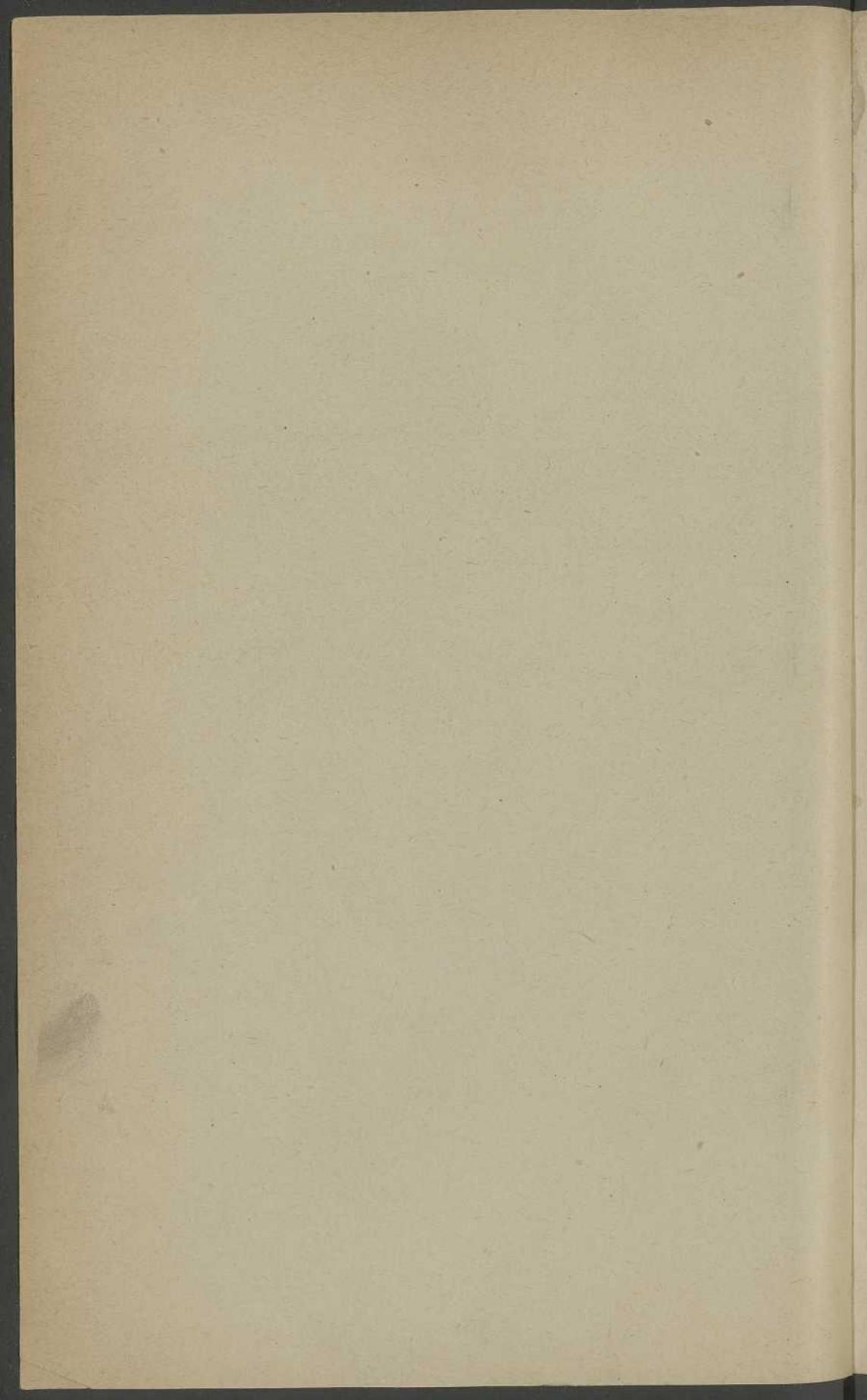




1270

D-35-389





R-9135

DR. HÉCTOR MOLINARI

QUÍMICA GENERAL Y APLICADA A LA INDUSTRIA

QUÍMICA ORGÁNICA

TOMO I

GENERALIDADES - DERIVADOS DEL METANO

VERSIÓN POR EL

DR. JOSÉ ESTALELLA

CATEDRÁTICO EN EL INSTITUTO DE TARRAGONA

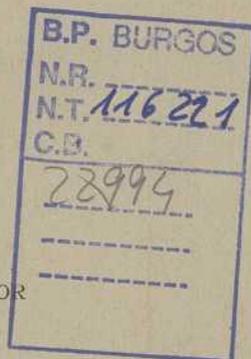
2.^a EDICIÓN ESPAÑOLA

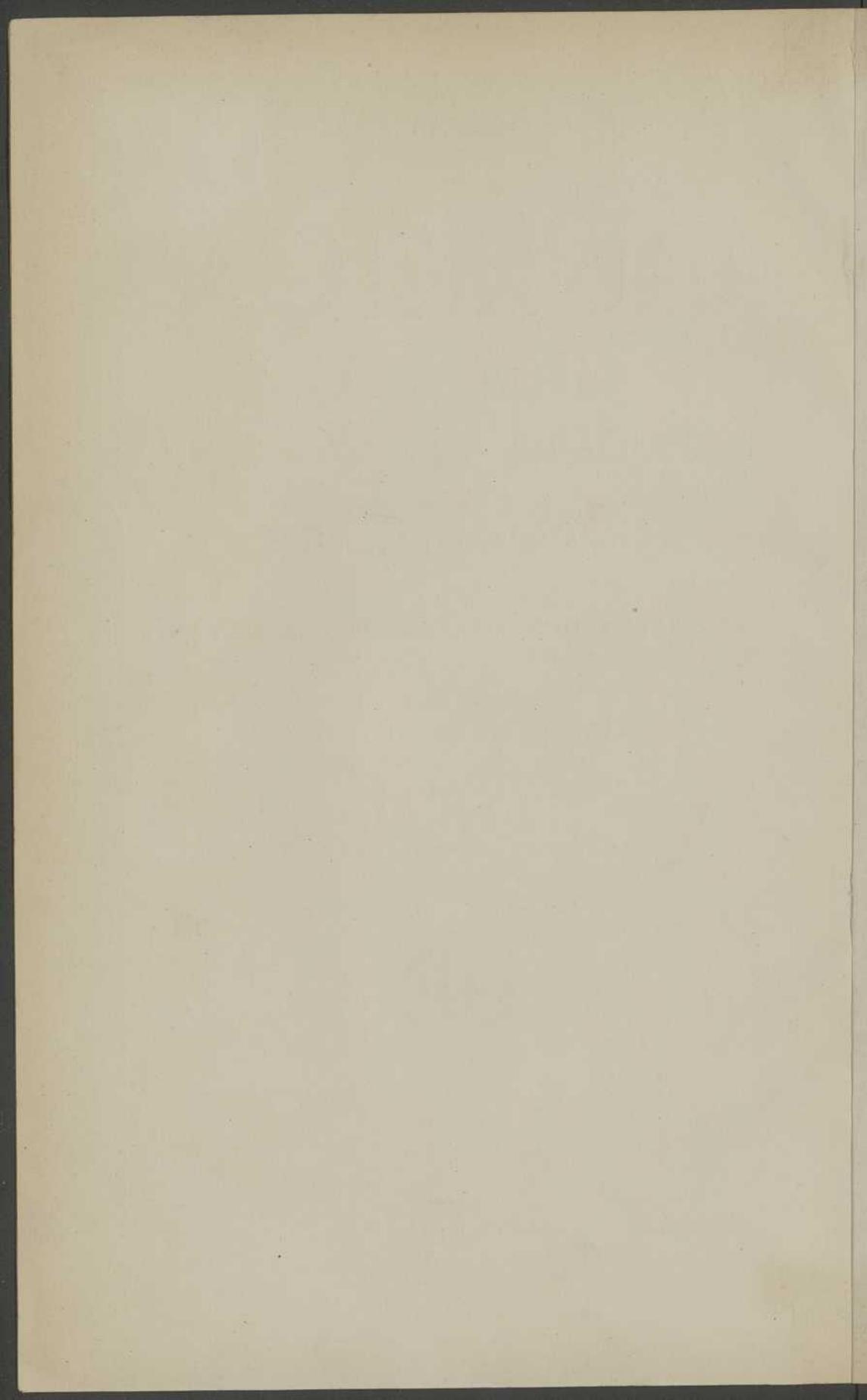
COMPLETAMENTE REFORMADA Y AMPLIADA

CON ARREGLO A LA 3.^a EDICIÓN ITALIANA



BARCELONA
GUSTAVO GILI, EDITOR
CALLE UNIVERSIDAD, 45
MCMXXII





QUÍMICA ORGÁNICA, GENERAL Y APLICADA

I

GENERALIDADES — DERIVADOS DEL METANO

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
CALLE UNIVERSIDAD, 45
MCMXXII

DR. HÉCTOR MOLINARI

QUÍMICA GENERAL Y APLICADA A LA INDUSTRIA

QUÍMICA ORGÁNICA

TOMO I

GENERALIDADES - DERIVADOS DEL METANO

VERSIÓN POR EL

DR. JOSÉ ESTALELLA

CATEDRÁTICO EN EL INSTITUTO DE TARRAGONA

2.^a EDICIÓN ESPAÑOLA

COMPLETAMENTE REFORMADA Y AMPLIADA
CON ARREGLO A LA 3.^a EDICIÓN ITALIANA



BARCELONA

GUSTAVO GILI, EDITOR

CALLE UNIVERSIDAD, 45

MCMXXII

ES PROPIEDAD
DERECHOS RESERVADOS

Prólogo del autor

En la enseñanza moderna de la Química, se atiende todavía demasiado unilateralmente al concepto de Liebig de que «para formar un buen práctico basta preparar un buen teórico», pensamiento que, aunque se tomó demasiado al pie de la letra, dió buenos resultados cuando la industria química se hallaba en sus comienzos, porque entonces cualquier teórico podía fácilmente aportar a la industria inmediatas e importantes innovaciones. Pero hoy día, en que la industria se ha hecho más perfecta, más variable y más compleja, y está incesantemente impulsada por la competencia nacional e internacional, el técnico que empieza su carrera no puede perder un tiempo precioso en un noviciado demasiado largo y a veces estéril; por consiguiente, en armonía con las exigencias de nuestros tiempos, el lema de Liebig debería completarse en el sentido de que «para formar rápidamente y con mayor seguridad un excelente técnico, es preciso preparar un buen teórico e iniciarle, ya en las escuelas y en sus laboratorios, en el estudio teórico y práctico de los problemas industriales más notables».

No basta que el químico novel, al empezar su carrera de técnico o de profesor, conozca, por ejemplo, a fondo solamente las variadas síntesis y fórmulas de constitución de los azúcares, sino que ha de conocer también, por lo menos en sus líneas generales, los procedimientos industriales y la técnica de la fabricación, desde el desmenuzamiento de las remolachas, el agotamiento de las pulpas sacarinas y la defecación de los zumos, hasta su cocción y concentración en el vacío con los aparatos de múltiple efecto, la refinación y centrifugación de los cristales de azúcar, la utilización de los residuos, etc. Debe, en suma, conocer los aparatos y procesos químicos generales de las principales industrias, porque no sólo pueden aplicarse a la fabricación de muchos otros productos de importancia secundaria, sino también a la de productos nuevos.

¡Cuán inútil sería el maravilloso capítulo de los colorantes artificiales derivados del alquitrán, con las inagotables síntesis que forman su parte teórica, si todo ello debiera limitarse a un simple ejercicio mnemónico, carga engorrosa para el cerebro del estudiante, y no fuera acompañado de las interesantísimas aplicaciones a la tintura de las fibras textiles!

También ha de conocer el químico las estadísticas de la producción y del comercio de los principales productos y darse cuenta de las repercusiones económicas y sociales que de ellas se derivan. Y sobre todo, ha de estar en condiciones de conocer en la práctica, con sólo un breve aprendizaje, los defectos técnicos o las dificultades de ejecución que presentan determinados procedimientos industriales, para poder sugerir remedios y perfeccionamientos racionales.

He aquí abierto un ancho campo al esfuerzo de todos para una armónica fusión de la Química teórica con la Química aplicada. Esta fusión es lo que he

intentado al publicar el presente trabajo, insuficiente sin duda por sí solo ante la magnitud del propósito, que requiere más poderosos concursos y capacidades superiores.

Las dificultades con que tropecé en la preparación del tratado de Química inorgánica se han multiplicado en la Química orgánica, no sólo para recoger y cotejar los datos estadísticos y los procesos químicos que en la práctica dan mejores resultados, sino también porque a menudo, después de haber consultado las obras especiales referentes a una industria determinada y después de haber tratado de comparar, en los límites de lo posible, los resultados de esas investigaciones con los de la práctica industrial, me encontré frente a tales sorpresas, a tales discordancias, a tales contradicciones, que hube de quedar sin saber qué conclusiones debía presentar al lector.

Cuando a consecuencia de esa perplejidad, hacía una pesquisa cerca de algunos fabricantes para obtener indicaciones precisas sobre un procedimiento dado, la confusión aumentaba, porque lo que por un lado se me confirmaba, por otro se me desmentía; lo que uno me garantizaba como óptimo era simultáneamente despreciado por otro de la manera más explícita. Era entonces preciso recurrir directamente a los industriales que empleaban cada método determinado, y sólo después de haber seleccionado esa compleja suma de datos e informaciones difíciles de obtener, era posible deducir alguna conclusión atinada.

Esto explicará a muchos lectores las contradicciones que existen entre los diversos libros al tratarse de un mismo asunto, y les hará ver la causa de que las conclusiones a que yo llegué para ciertos procedimientos industriales no coincidan con las que se hallan frecuentemente en otros tratados.

Lejos de mí la pretensión de haber escrito un tratado completo de Química tecnológica y mucho menos de Tecnología química. Preocupado ante todo en mantener la extensión del trabajo dentro de los límites proporcionados a los de la Química inorgánica no he podido descender a pormenores más que para las industrias principales, y especialmente para aquellas que dan una idea más general de los procesos de la técnica. Por tal motivo me he detenido de un modo preferente en las industrias del gas del alumbrado, del azúcar, del alcohol, de la cerveza, del ácido acético, de la tintura de las fibras textiles, de las grasas y jabones, de los explosivos, etc. El lector podrá sacar de esos ejemplos muchas enseñanzas valederas para otras muchas industrias cuyo estudio no se profundiza en esta obra.

Para evitar repeticiones y para ganar tiempo y espacio, me he valido de frecuentes llamadas a asuntos ya desarrollados en la Química inorgánica.

Las estadísticas de producción, importación y exportación, las he elegido y coordinado con especial cuidado, porque la experiencia me ha demostrado que para decidir la posibilidad o conveniencia de emprender nuevas industrias o de extender las ya existentes, deben tenerse muy en cuenta las inexorables leyes de la economía y de la estadística, sin lo cual se corre el riesgo de amargas desilusiones o desastrosos fracasos.

A los lectores y a los colegas pido consejo y colaboración para llenar las lagunas y para remediar las inevitables inexactitudes y deficiencias del presente trabajo, cuyo objeto es contribuir a la enseñanza de la Química aplicada en una forma más en consonancia con las exigencias modernas, y cooperar a la fecunda armonía entre la teoría y la práctica de esta ciencia nuestra tan querida y tan útil al bienestar y al progreso del género humano.

Del prólogo de la tercera edición italiana

Desde hace más de dos años, la segunda edición, publicada en 1913, estaba agotada, incluso en sus traducciones española e inglesa. Las vicisitudes de la guerra retardaron esta nueva edición, que aparece ahora, terminado el azote mundial, pero en pleno trastorno social y económico.

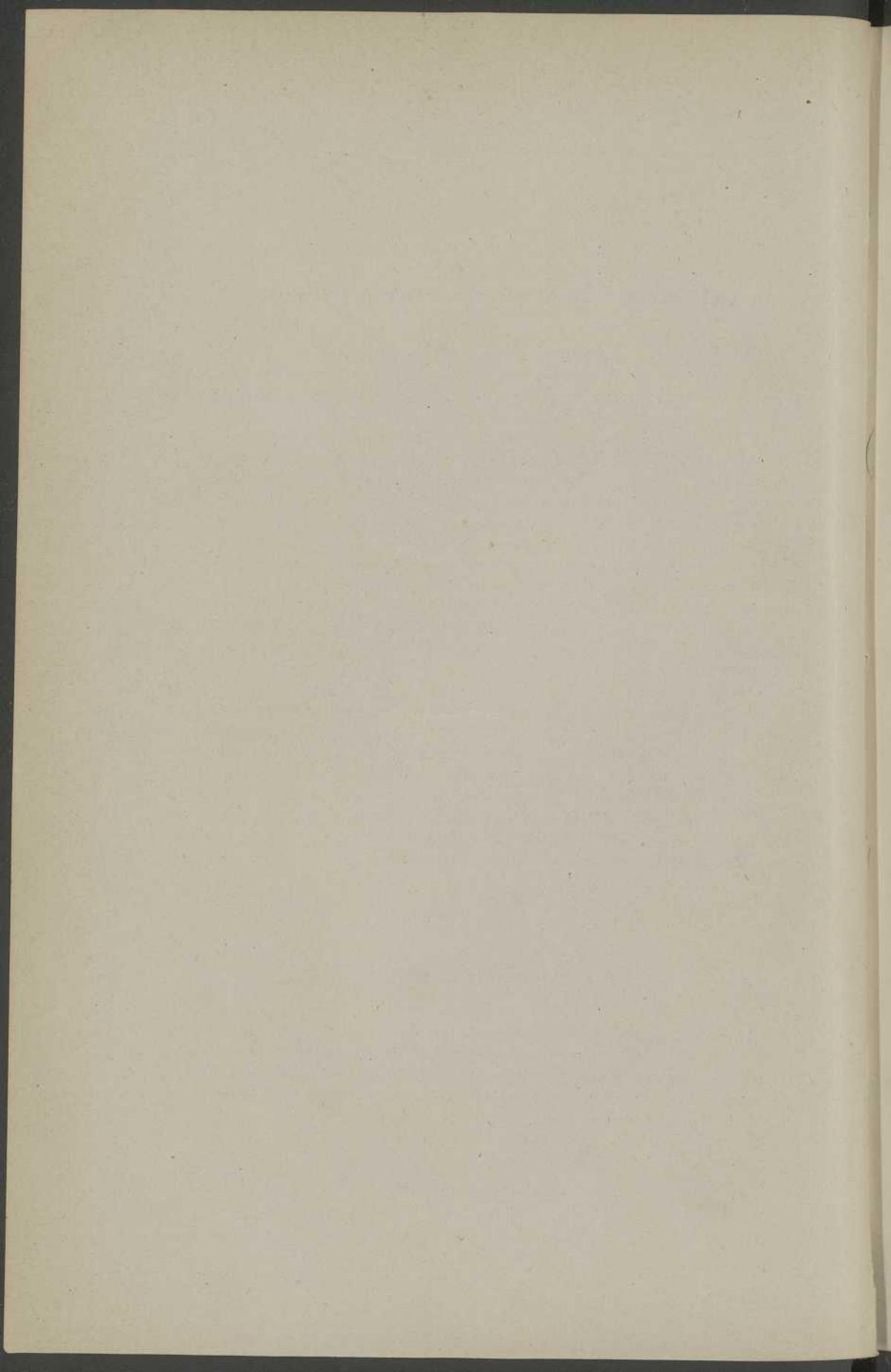
El problema más grave que preocupa hoy a todas las naciones llamadas civilizadas es el de la producción, que debe concurrir a regenerar rápidamente las riquezas y las reservas sociales destruidas por el monstruoso conflicto que sacrificó, en el altar del imperialismo internacional, hasta 15 millones de vidas humanas.

Urge transformar rápidamente las improvisadas y pletóricas industrias de guerra en industrias de paz. Nunca como en este momento la obra de los técnicos y en especial la de la Química ha tenido una tarea más grave y más útil para la salvación de la Humanidad. Trátase de llegar lo más rápidamente y con el mínimo esfuerzo, merced al auxilio de la ciencia, a la más intensa producción de las substancias que la Naturaleza nos ofrece y que la Sociedad consume.

.....
En esta edición, sobre la cual se hacen también las nuevas ediciones inglesa, francesa y española, se han tenido en cuenta los progresos industriales realizados en las diversas ramas de la Química y los datos estadísticos hasta todo el año 1913. La estadística y los precios de los años de guerra tienen sólo importancia transitoria y se han registrado como curiosidades que reflejan la anormalidad de aquel periodo histórico. No puede hacerse caso de las tarifas de aduanas por haber sido modificadas en todas las naciones, y va a tener que pasar mucho tiempo antes de que se hayan coordinado.

Advertencia del editor

Como en la primera edición española, el traductor ha introducido numerosos datos referentes a España, y bastantes adiciones acerca de industrias y cuestiones que afectan a nuestro país y a las Repúblicas Hispanoamericanas. Las estadísticas se han completado, en lo posible, hasta el momento de la impresión de los distintos pliegos.



PRIMERA PARTE

NOCIONES GENERALES

Preliminares

En el tomo I de la *Química inorgánica* figura un resumen de la historia de la Química y de las teorías que son necesarias para la interpretación de los fenómenos químicos.

Al iniciar el estudio de la Química orgánica se presupone, por lo tanto, el conocimiento de las nociones y leyes fundamentales, de los métodos de determinación de pesos moleculares, etc.

El formar un tratado aparte con este capítulo de las combinaciones del carbono, que todavía se denomina *Química orgánica*, no es más que por comodidad didáctica, y un poco por hábito, porque no existe fundamento alguno riguroso que justifique la separación entre la Química orgánica y la inorgánica.

La división procede nada menos que de *Lemery*, quien en 1675 consideraba como distintas de las del reino mineral las sustancias de los reinos animal y vegetal, y de *Berzelius*, que en 1820 justificaba semejante división afirmando que para la preparación de los compuestos orgánicos era precisa la intervención de la *fuera vital*, mientras que los inorgánicos se podían preparar artificialmente en el laboratorio. Pero este modo de ver hubo de abandonarse en 1828, cuando *Wöhler* logró preparar en el laboratorio la *urea* (que se encuentra ordinariamente en la orina) mediante compuestos inorgánicos, y más tarde, cuando se preparó artificialmente el ácido acético. Desde entonces, el número de los llamados compuestos orgánicos obtenidos por síntesis creció en grandes proporciones.

Hoy no tiene razón de existir distinción alguna entre los compuestos orgánicos e inorgánicos; no obstante, se reserva el nombre de compuestos orgánicos a un grupo de combinaciones del carbono que comprende un número extraordinario de sustancias (más de 150 000), con ciertos caracteres comunes a todas y que por comodidad conviene estudiar aparte.

Había reconocido ya *Lavoisier* que los compuestos llamados *orgánicos*, procedentes de los cuerpos *organizados*, contienen todos *carbono*, *hidrógeno* y *oxígeno*, y muchos, especialmente los del reino animal, contienen además *nitrógeno* y a veces *azufre*, *fósforo*, *halógenos* y *metales*.

El estudio de los compuestos orgánicos es tan antiguo como el hombre, pues éste, desde los más remotos tiempos, ha preparado alcohol y ácido acético con los zumos vegetales (p. ej., del mosto de la uva, de las frutas, etc.).

Con los descubrimientos de *Lavoisier* y los estudios de *Berzelius*, la Química orgánica comenzó a adquirir una importancia especial, y *Liebig*, al introducir métodos sencillos y exactos para el análisis de las sustancias orgánicas, contribuyó extraordinariamente al maravilloso desarrollo teórico y práctico de este ramo de la Química en los últimos cincuenta años, al cual se deben las maravillosas conquistas que dieron el mayor impulso al progreso y a la civilización en el siglo XIX.

Para estudiar los innumerables derivados del carbono y lograr la caracterización de los diversos individuos por sus propiedades físicas y químicas, para agruparlos y clasificarlos a fin de deducir las leyes que los enlazan de un modo más o menos general, es preciso aislar y preparar en estado puro esos especiales individuos químicos, a fin de poderlos analizar cualitativa y cuantitativamente desde el punto de vista físico y químico.

Purificación de las sustancias orgánicas

La purificación de las sustancias orgánicas no se logra tan fácilmente como a primera vista podría parecer. Las sustancias puras están caracterizadas por ciertas constantes físicas (punto de ebullición, punto de fusión, forma cristalina, etc.) que nos permiten establecer si una sustancia está preparada para ser sometida al análisis químico.

Disolución y cristalización. Los procedimientos químicos de *purificación* se pueden deducir de las propiedades químicas de las mismas sustancias, como se hallan descritas en la parte especial; los procedimientos físicos generales se refieren, en cambio, a la *purificación mediante disolventes* adecuados (agua, alcohol, éter, bencina de petróleo, ácido acético, bencina de alquitrán, acetona, cloroformo, sulfuro de carbono, etc.), que separan unas sustancias de otras más o menos solubles; en otros casos se obtiene la *purificación por cristalización*, disolviendo la sustancia impura en disolventes calientes adecuados, que abandonan luego (por enfriamiento o evaporación parcial del disolvente) la sustancia pura en formas cristalinas bien definidas y características, las cuales pueden ser compulsadas por conveniente medición de sus ángulos o por determinación de las relaciones entre los ejes de los cristales.

Las impurezas se separan a veces antes y a veces después de la cristalización de la sustancia en estudio, y así se tiene la *cristalización fraccionada*, que cuando se repite muchas veces puede conducir a buenos resultados.

Sublimación. También, en algunos casos, se purifican algunas sustancias por *sublimación*. La *sublimación* se produce en muchas sustancias sólidas y consiste en el fácil paso del estado sólido al de vapor, por débil calefacción, y del estado de vapor al de sólido cristalino, cuando los vapores se ponen en contacto con un cuerpo frío, sin pasar en uno y otro caso por el estado líquido. Ordinariamente se calienta en baño de arena la sustancia, contenida en un vidrio de reloj cubierto por un filtro de papel agujereado y por un embudo, en cuyas paredes se recogen los cristales puros, sublimados (fig. 1). En algunos casos conviene realizar la sublimación en el vacío.



Fig. 1.

Punto de ebullición. Los líquidos, cuando están puros, tienen un *punto de ebullición constante* a una presión determinada. El punto de ebullición se determina *destilando* el líquido en un matracito provisto de un tubo lateral y un termómetro que penetra por el cuello sin que el depósito se sumerja en el líquido hirviente. La temperatura de los vapores corresponde al punto de ebullición del líquido; los vapores escapan por el tubo lateral y se condensan en un *refrigerante de Liebig* formado por un tubo de vidrio inclinado y envuelto por un manguito de vidrio, por el cual fluye el agua de abajo arriba (fig. 2).

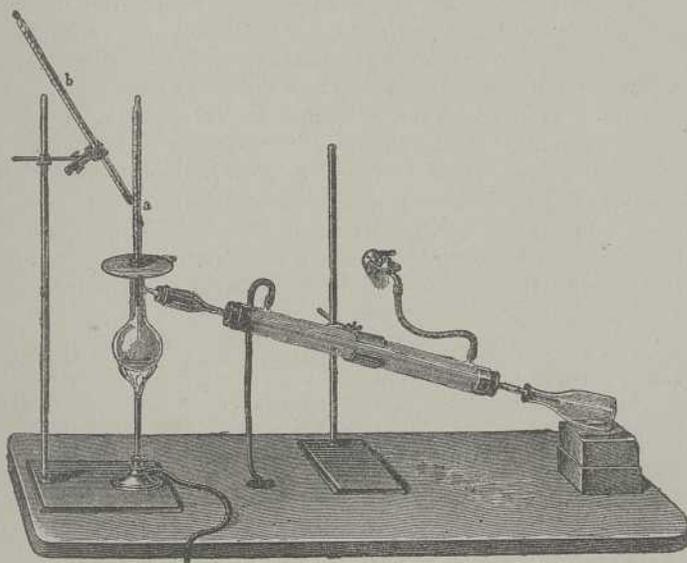


Fig. 2.

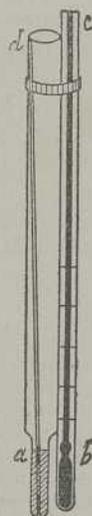


Fig. 3.

Puede determinarse el punto de ebullición mediante pequeñísimas cantidades de sustancia y con bastante exactitud, sirviéndose de la disposición representada en la figura 3; en el tubito *d*, de fondo cerrado y estrechado, se introducen algunas gotas del líquido en estudio. En este líquido

se hace penetrar un tubo capilar, cerrado, por fusión del vidrio, en el punto *a*. El tubo se ata al termómetro *c* y el conjunto se introduce algunos cm en un líquido contenido en otra vasija y de punto de ebullición superior al del líquido estudiado. A medida que se calienta, de la parte inferior del tubo capilar salen lentamente burbujitas de aire, que al atravesar el líquido impiden su recaldeo, y cuando se ha alcanzado el punto de ebullición, las burbujas se forman con rapidez en el fondo del tubo; en este momento el termómetro indica el punto de ebullición del líquido. El Dr. *Arreguine* (*Ann. de la Soc. Quím. argentina*, t. III), calienta una pizca de substancia en un minúsculo barómetro truncado y aprecia la temp. *a* que el nivel del mercurio en el tubo coincide con el de la cubeta; el método ha sido posteriormente perfeccionado por su autor.

Algunas substancias que si se hacen hervir a presión ordinaria se descomponen, pueden destilarse sin alteración a temperatura constante, pero más baja, disminuyendo la presión, es decir, destilando en el vacío (pág. 7).

Destilación fraccionada. Cuando dos líquidos están mezclados, pueden separarse casi completamente por medio de la *destilación fraccionada* si sus puntos de ebullición son bastante diferentes; a causa de las tensiones parciales de los componentes, a cada temperatura destila una mezcla, en diversas proporciones, de los dos componentes y pasa primero en gran preponderancia el líquido que hierve a temperatura más baja, y luego, al elevarse la temperatura, pasa en preponderancia el líquido que hierve a temperatura más elevada. Destilando varias veces por separado aquellas dos porciones extremas, se logra obtener separados y puros los dos líquidos primitivamente mezclados. Pero en algunos casos, la mezcla de dos líquidos no presenta una progresión regular en la tensión de sus vapores, proporcional al predominio de uno u otro componente. Existen, en efecto, líquidos que mezclados en determinada proporción presentan mínimos de tensión de vapor inferiores a la del líquido menos volátil, y otros líquidos dan mezclas de tensión de vapor superior aún a la del líquido más volátil, y entonces ya no es posible separarlos por destilación fraccionada (1), y menos puede esto realizarse todavía si

(1) *Teoría de la destilación fraccionada.* Más adelante veremos las relaciones que existen entre el punto de ebullición y la composición y constitución química de las substancias orgánicas (series homólogas, isómeros, etc.). Vamos ahora a estudiar lo que ocurre en la destilación de la mezcla de dos líquidos solubles uno en otro en cantidad arbitraria.

Si se destila una mezcla de partes iguales en peso de dos líquidos, la razón de los dos compuestos en la porción destilada, según *Wanklyn* y *Berthelot*, no sólo depende de la razón en peso de los componentes y de la tensión de sus vapores a la temperatura de ebullición de la mezcla, sino también de la adherencia recíproca de los líquidos que forman la mezcla y de la *densidad de los vapores de los componentes*. Cuando se destila una mezcla de partes iguales en peso de dos líquidos miscibles, puede conocerse de antemano (salvo algunas excepciones) la cantidad que destila de cada componente, multiplicando la tensión de sus vapores (a la temperatura de ebullición de la mezcla) por la densidad de los mismos vapores. Así se comprende cómo a veces, al destilar una mezcla de dos substancias, destila en mayor cantidad la substancia menos volátil. Si en los vapores que destilan hay volúmenes iguales de los dos vapores (es decir, números iguales de moléculas), en la porción condensada será mayor la cantidad del líquido que tiene peso molecular

Los líquidos tienen puntos de ebullición muy próximos. En estos casos se llega igualmente a buenos resultados prácticos aplicando la llamada *recti-*

más elevado. Así se explica que el agua, que tiene pequeña densidad de vapores, sea capaz de hacer destilar sustancias de punto de ebullición elevado (aceites etéreos, naftalina, etc.), porque, aunque la tensión de sus vapores sea baja, es siempre muy elevado su peso molecular.

Es frecuente el caso de la mezcla de dos líquidos miscibles (en proporción máxima o mínima del uno con respecto al otro) que sometidos a destilación no se separan porque destilan a la par en la misma proporción a una temperatura constante, p. ej., la mezcla de 16 partes de alcohol y 84 partes de CCl_4 hierve a $64^{\circ},9$, y también la mezcla de 32 partes de alcohol y 68 partes de benceno hierve a $67^{\circ},8$; si a una mezcla de 12 partes de alcohol y 32,2 partes de benceno que comienza a hervir a $67^{\circ},8$ se agregan 59,8 partes de CCl_4 (que hierve a $76^{\circ},4$), el punto de ebullición de la mezcla terciaria baja a $65^{\circ},8$. Y así también mezclando en ciertas proporciones alcohol, agua y benzol se forma una mezcla terciaria que hierve a menor temperatura que los distintos componentes y no es posible separar éstos entre sí; pero agregando repetidamente un exceso de benzol, destila junto con éste toda el agua y una parte del alcohol y al fin queda alcohol puro (Young, 1894 y 1902; Kablukow y Solina, 1903; Golodetz, 1912). Una mezcla de 31 % de ácido acético (p. ebul. 118°) con 69 % del toluol (p. ebul. $110^{\circ},4$) hierve completamente sin desdoblarse a la temperatura de 104° . El benzol (p. ebul. $80^{\circ},4$) forma con 2 % de ácido acético una mezcla indesdoblable por destilación, que hierve a 80° (temperatura mínima de las diversas mezclas de benzol y ácido acético). Si a 100 gr de la mezcla de toluol y ácido acético se agregan 1800 gr de benzol (es decir, un ligero exceso para obtener luego la mezcla benzol-ácido acético al 2 %) y luego se somete a la destilación rectificante, la masa comienza a hervir a $79^{\circ},6$ y a $81^{\circ},8$ han destilado 1900 gr que tienen siempre la composición aproximada de 1,85 % de ácido acético (cualquiera que sea la fracción de destilado que se analice) y como residuo se tienen 31 gr de toluol puro. Si a 400 gr de la citada mezcla de toluol y ácido acético se agregan 67 gr de agua (el toluol con 19,6 % de agua hierve sin alteración a $84^{\circ},1$), 355 gr de la masa destilan entre 84° y 85° y contienen todo el toluol y muy poco ácido acético (4 % que se puede separar por nueva destilación), luego destilan aproximadamente 28 gr de ácido acético al 65 %, y por último aproximadamente 82 gr de ácido acético al 95,98 % (y de ellos la mitad al 100 %). Una mezcla de 60,5 gr benzol + 242 gr de toluol + 39,5 gr de alcohol metílico (este último con 60,5 % de benzol da una mezcla que hierve inalterada a $58^{\circ},35$) destila por 94 gr entre $58^{\circ},2$ y $59^{\circ},8$ (y contiene alcohol metílico y benzol en la proporción señalada) y a 110° destilan 228 gr de toluol puro. De una mezcla de benzol y alcohol metílico se puede separar benzol puro destilando en presencia de sulfuro de carbono.

Destilando una mezcla de dos líquidos no solubles uno en otro, los correspondientes vapores no se influyen recíprocamente y la tensión total de los vapores está dada por la suma de las tensiones correspondientes a cada líquido a la temperatura de destilación. La temperatura de ebullición de la mezcla es aquella a la cual la suma de las tensiones de vapor de los componentes iguala a la presión atmosférica, es decir, la temperatura de ebullición es necesariamente inferior a la del líquido más volátil, porque también en este caso es válida la *ley de Dalton* sobre las tensiones o presiones parciales (Quim. inorg. tomo I, páginas 103, 680, y tomo II, pág. 158). Naumann (1877) demostró que en los vapores que destilan de semejante mezcla, la razón en volumen de los componentes corresponde a la razón existente entre las tensiones de vapor de los dos líquidos a la temperatura de ebullición de la mezcla; y por lo tanto, la cantidad en peso de los componentes en la porción destilada se obtendrá multiplicando aquella razón por la densidad (o peso molecular) de los correspondientes componentes. Naumann consiguió con esta regla determinar el peso molecular de diversas sustancias mediante simple destilación de mezclas. Una mezcla de agua y de alcohol isoamílico (que hierve a 135°) tiene un punto de ebullición constante de 96° , y destila continuamente en la proporción de 2 vol. de agua por 3 vol. de alcohol isoamílico.

ficación, que consiste en superponer al cuello del matracito que contiene la mezcla líquida un tubo rectificante *Le Bel y Henninger* (1874) (fig. 4) que

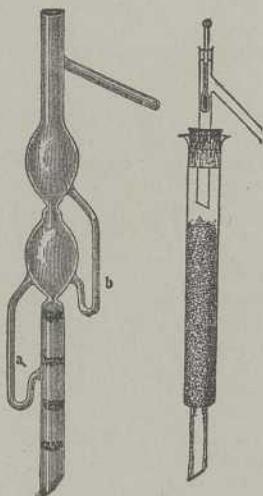


Fig. 4.

Fig. 5.

lleva a distancias regulares, redcillas de platino, y por la parte superior dos o más bolas provistas de tubo lateral que reconduce a la bola inferior los vapores condensados en la superior. Cuando el líquido hierve, asciende por el tubo una mezcla de vapores de las dos substancias, pero al atravesar la primera red se condensan con preferencia los vapores del líquido menos volátil y llega a la segunda red una mezcla de vapores más ricos en líquido volátil; se repite en las restantes redes el fenómeno que ha ocurrido en la primera red, y cuando el líquido llega a la parte superior, se condensa en la primera bola todavía el líquido menos volátil, el cual es reconducido al matraz por el tubo lateral de la misma bola, y así, de la última bola superior escapan solamente los vapores puros del líquido más volátil, y salen por el tubo lateral (en cuyo punto de partida se encuentra el depósito del termómetro) para

condensarse en un refrigerante ordinario. Durante esta rectificación, por el enfriamiento debido al aire exterior y la consiguiente condensación de los vapores, se forma en todo el tubo rectificante una corriente de líquido que desciende por las paredes internas. Esta capa líquida encuentra, durante su descenso, la corriente de los vapores que ascienden, y en este contacto íntimo, el líquido cede a los vapores el componente más volátil,

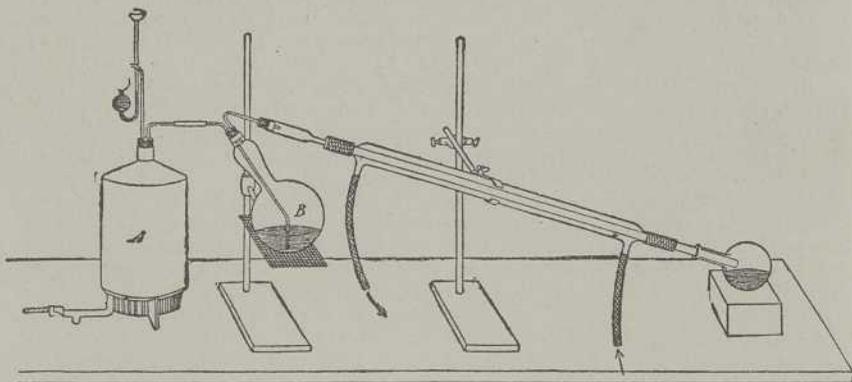


Fig. 6.

y así, a la parte superior del tubo rectificante llegan sólo los vapores de este líquido y vuelve al matraz el líquido menos volátil.

Cumple el mismo objeto el *rectificador de Hempel* (1881) lleno de perlas de vidrio (fig. 5). En uno y otro caso se produce el fenómeno de la *rectificación*, que permite a menudo separar líquidos con puntos de ebullición muy

próximos; este fenómeno tiene importantes aplicaciones en la industria del alcohol, en la fabricación y separación del oxígeno y del nitrógeno del *aire líquido*, en la preparación del anhídrido sulfuroso líquido (*Quim. inorg.* tomo I, páginas 394, 481) y en otras varias industrias.

En muchos casos se purifican las sustancias líquidas o sólidas destilándolas en corriente de vapor, porque algunas sólo entonces son volátiles, aun siendo a veces su temperatura de ebullición superior a la del vapor de agua. La figura 6 representa una disposición empleada en los laboratorios; en *A* se produce vapor y éste burbujea luego en *B*, donde se encuentra la sustancia que se ha de destilar, directamente calentada por una llama.

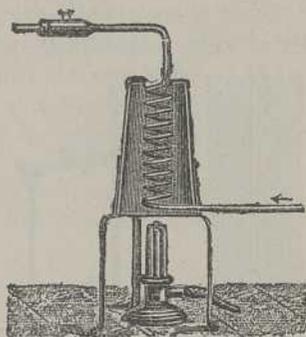


Fig. 7.

A veces se destila con *vapor recalentado* (150° - 350°), obtenido haciendo pasar el vapor por un serpentín de hierro o de cobre directamente calentado por una llama de gas (fig. 7).

Algunas sustancias que se descomponen cuando se calientan a la presión ordinaria, destilan inalteradas en el vacío más o menos perfecto, porque desciende notablemente el punto de ebullición. Una de las variadas disposiciones usadas en el laboratorio para destilar en el vacío es la de *Bredt* (representada en la figura 8). Empléase uno de los matracitos corrientes *A*, de paredes gruesas, con tubo lateral unido al refrigerante *a* y al aparato colector formado por un matracito *d* y tres tubos *e* de paredes gruesas, enlazados a través del tapón con el aparato; la bomba con que se produce el vacío aspira el aire de todo el aparato por el tubo *c* que comunica también con un manómetro indicador del grado del vacío.

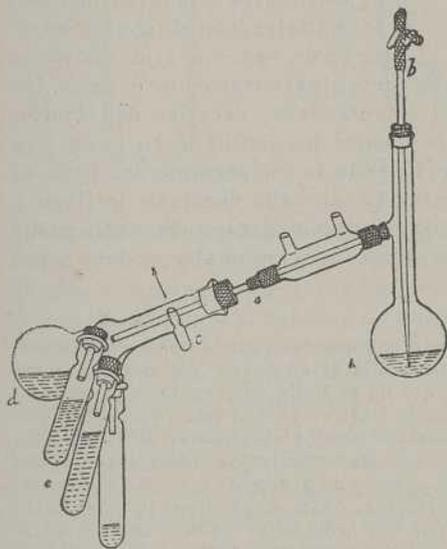


Fig. 8.

Para evitar un recaldeo y la ebullición tumultuosa del líquido que se destila, penetra en el matracito un tubo *b* con la parte inferior, afilada, introducida en el líquido, y cerrado por arriba con un tubo de goma aplastado por unas pinzas; en este tubo se puede introducir también el termómetro, y durante la destilación se permite la entrada por aquél de burbujas de aire o de algún gas inerte,

graduando la débil corriente gaseosa por medio de las pinzas. El matraz se calienta en baño de aceite o de aleación metálica, y si el producto destilado es muy denso, no se hace circular el agua por el refrigerante. La primera porción que destila a una temperatura dada se recoge en *d*, y cuando el termómetro sube se gira el matraz colector para que el líquido que destila se recoja en uno de los tubitos *e*, mientras el termómetro indica otra temperatura constante, y cuando vuelve a subir se recoge el producto en otro de los tubos *e*, etc.

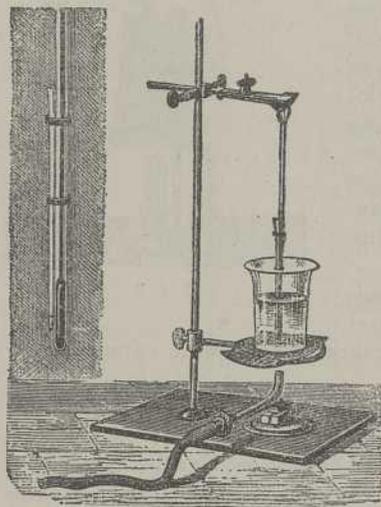


Fig. 9.

Punto de fusión. Así como la pureza de los líquidos se deduce generalmente del punto de ebullición, para comprobar la de los sólidos se utiliza el punto de fusión, y en algunos casos también el de ebullición. Mientras la substancia es impura, su punto de fusión es generalmente más bajo. La determinación se practica introduciendo algunos centigramos de la substancia en un tubo de vidrio, casi capilar, cerrado por el fondo (figura 9) y atado a un termómetro de manera que la substancia venga a situarse al lado del depósito; el termómetro, con el tubo, se introduce en un vaso con ácido sulfúrico

concentrado, o aceite, o parafina, que sirven para transmitir el calor. Un pequeño agitador de cristal evita el calentamiento excesivo del líquido, y cuando la substancia es pura funde entre los límites de un grado y se vuelve generalmente transparente. Cuando la temperatura del baño es próxima a la de fusión de la substancia, se debe disminuir la llama y calentar lentamente, de manera que la temperatura sólo suba medio grado cada cuatro o cinco segundos; sólo en casos excepcionales se debe continuar calentando rápidamente (1).

(1) Para determinaciones rigurosas hay que corregir la *lectura del termómetro* teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación cúbica del mercurio y del vidrio para la porción del termómetro que no se halla sumergida en la substancia calefactora: a la temperatura de fusión leída en el termómetro se deben, por lo tanto, agregar los grados o fracción de grados resultantes de la fórmula $n - a(t - t_0)$ donde $n = 0,000160$ = valor medio de la dilatación cúbica del mercurio en un tubo de vidrio común; a indica el número de grados de la escala que sobresalen de la superficie del líquido calefactor, hasta donde llega la columna de mercurio; t = temperatura indicada por el termómetro cuando la substancia funde; t_0 = temperatura del ambiente, hacia la mitad de la columna del mercurio.

Ejemplo: Si la temperatura de fusión indicada por el termómetro es $80^\circ (= t)$ y si el termómetro está hundido en el líquido calefactor hasta el grado 15, tendremos $a = 65$ (o sea $80 - 15$), y si la temperatura del aire a la mitad de la columna del mercurio es de $30^\circ (= t_0)$ la corrección que debe agregarse a los 80° será $0,000160 \times 65 \times (80 - 30) = 0,52$ y por lo tanto el punto de fusión corregido será $80^\circ,52$.

Para determinar el punto de fusión de las grasas, se ponen dos o tres gotas de grasa fundida y filtrada en la porción hinchada de un tubo A (figura 10 a) mantenido inclinado y terminado en una porción capilar cerrada por el extremo. Cuando la grasa se solidifica, se deja durante veinticuatro horas en un sitio fresco y luego se ata verticalmente el tubo al lado del depósito de un termómetro, que luego se sumerge en un baño, como antes se ha dicho (fig. 9) y se determina la temperatura del comienzo de la fusión, a la cual la grasa corre a obstruir la parte capilar (fig. 10 b), y la temperatura del fin de la fusión, indicada por la liquidación completa y por la transparencia de la grasa fundida.

También se determina el punto de fusión de las grasas aspirando un poco de la grasa en fusión, en un tubo capilar, hinchado en el punto medio

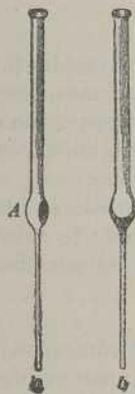


Fig. 10.

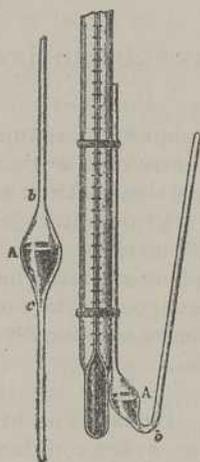


Fig. 11.

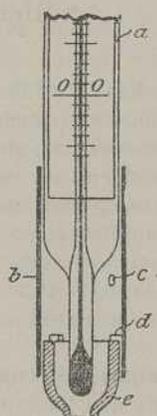


Fig. 12.

en forma de bola que debe llenarse hasta la mitad (fig. 11); ciérrase con el dedo el extremo superior del tubo capilar hasta que la grasa se haya solidificado, y luego se encorva a la llama la porción vacía del tubo y se fija éste, invertido, junto al depósito de un termómetro sumergido en un vaso de agua que se calienta lentamente. Cuando la grasa comienza a fundir, corre hacia la parte inferior de la bola (fig. 11), y cuando está enteramente fundida se presenta transparente.

Para grasas y parafinas o ceras en general, y para *grasas blandas* (por ejemplo, lubricantes) en especial, es útil la determinación del *punto de goteamiento*, que se mide, según *Ubbelohde* (1905), llenando de grasa una capsulita de vidrio e (figura 12: tamaño natural) de 10 mm de longitud y 7 mm de anchura, con un orificio de 3 mm de diámetro en el fondo; en la grasa se sumerge el depósito pequeñísimo de un termómetro, y a éste se fija la cápsula mediante un estuche metálico provisto de un orificio c y de tres puntas d que marcan la posición de la capsulita; luego se fija el termómetro en el interior de un tubo de ensayo de 4 cm de diámetro, sumergido a su vez en un vaso de agua calentado de manera que la temperatura

suba 1° por minuto. Viene un momento en que comienza a formarse una gota en el orificio, y cuando ésta cae se lee en el termómetro la temperatura, que se corrige en general restando de ella 0°,5 para obtener el punto de goteamiento *real* y no el aparente.

Este método está prescrito en las estipulaciones para el suministro de grasas lubricantes a la Marina de guerra y a los ferrocarriles italianos.

El **peso específico** de los líquidos sirve también para la determinación de la pureza, y diversos aparatos usados a este fin están descritos en la *Química inorgánica*, tomo I, página 105.

Análisis de las sustancias orgánicas

Muchos de los llamados compuestos orgánicos están formados por carbono e hidrógeno combinados entre sí en distintas proporciones, como más adelante veremos; otra gran porción contiene además oxígeno; son numerosos también los compuestos orgánicos nitrogenados y algunos contienen azufre, halógenos, metaloides y metales.

El análisis puede ser simplemente *cualitativo* cuando sólo se inquiera cuáles son los elementos que entran en la composición de la sustancia estudiada, o *cuantitativo* si se desea conocer además el tanto por ciento de cada uno de aquellos elementos.

Composición cualitativa. Cuando las sustancias orgánicas se calientan sobre una lámina de platino, arden con llama o dejan un residuo carbonoso. Demuéstrase la presencia del *carbono* y del *hidrógeno* entre los componentes, calentando un poco de sustancia, mezclada con óxido de cobre, en un tubo de ensayo con tubo de desprendimiento, y haciendo burbujear los gases de la combustión en una solución límpida de hidrato de bario: se produce un enturbiamiento debido al carbonato de bario a que ha dado origen el CO₂ formado por la unión del carbono existente en la sustancia con el oxígeno del óxido; y en la parte superior del tubo se condensan gotitas de agua que demuestran la existencia de hidrógeno en la sustancia ensayada.

La presencia de *nitrógeno* en muchas sustancias se deduce del olor a cuerno quemado (lana quemada, uñas o pelo quemado) que se produce al calentar algo de sustancia sobre lámina de platino. Una reacción más general y segura es la de *Lassaigne* (1843): en un tubito de vidrio se funden 2-3 cg de sustancia junto con un pedacito (0,2-0,3 g) de potasio metálico (o sodio) y luego se rompe el tubo, introduciéndolo, aun caliente, en un vaso que contenga 10-12 cm³ de agua; filtrase la solución alcalina de cianuro potásico formado; se agregan algunas gotas de solución de sulfato ferroso y cloruro férrico, se hierve durante dos minutos la solución y el hidrato férrico separado, y así se forma cianuro ferroso potásico (si en la sustancia había nitrógeno); se acidifica con ácido clorhídrico, para disolver los óxidos

ferroso y férrico, y así el cloruro férrico resultante, reaccionando con el ferrocianuro potásico, forma el característico azul de Prusia, o por lo menos una coloración verde, y entonces, con el reposo, el líquido abandona el azul de Prusia. Si en la substancia no existe nitrógeno, se obtiene sólo una coloración amarilla. Esta reacción no se verifica con ciertas substancias nitrogenadas (compuestos diazoicos, que desprenden el nitrógeno con demasiada facilidad), y entonces se substituye el potasio por una mezcla de carbonato potásico y magnesio en polvo (*Castellana*, 1904), o bien se funde la substancia con peróxido de sodio y luego se investigan los nitratos con difenilamina *Quim. inorg.* (tomo I, pág. 329). *Faraday* ya en 1825 descubría el nitrógeno calentando la substancia en un tubito con sosa cáustica o cal sodada y comprobando con papel de tornasol el desprendimiento de vapores de amoníaco; pero es fácil verse inducido a error por las salpicaduras de sosa cáustica, si no se hacen pasar los vapores por lana de vidrio para retener las gotículas.

La presencia de halógenos (Cl, Br, I) se comprueba encandeciendo la substancia con cal pura, disolviendo en agua y en ácido nítrico y precipitando los halógenos con nitrato de plata. Púedese también, en muchos casos, calentar la substancia con ácido nítrico fumante y nitrato de plata, en tubo cerrado (v. *Ensayo cuantitativo*); así se forma directamente la sal de plata de los halógenos (*Carius*).

La investigación del azufre puede realizarse también por el método *Carius*, calentando la substancia con ácido nítrico fumante en tubo cerrado y precipitando con cloruro de bario el ácido sulfúrico procedente del azufre de la substancia orgánica; también se forma sulfato fundiendo la substancia con peróxido de sodio. Calentando en un tubo la substancia con sodio metálico y disolviendo luego el producto en un poco de agua, se forma sulfuro sódico, que ennegrece una lámina o una moneda de plata.

El fósforo y otros elementos se investigan por el método de *Carius* oxidando la substancia con ácido nítrico fumante y buscando el ácido correspondiente (fosfórico, etc.).

Composición cuantitativa (análisis elemental). Ya *Lavoisier* había ideado aparatos para analizar substancias orgánicas, quemándolas debajo de una campana con oxígeno, y *Gay-Lussac*, *Thénard* y *Berzelius* perfeccionaron sucesivamente el procedimiento, quemando la substancia en presencia de cloruro potásico. Pero *Gay-Lussac* demostró que algunas substancias nitrogenadas no se podían quemar con clorato, y entonces propuso como oxidante general y más seguro el óxido de cobre, el cual en caliente cede el oxígeno, transformando el carbono y el hidrógeno de toda substancia orgánica respectivamente en CO_2 y H_2O ; los compuestos nitrogenados son reducidos a nitrógeno libre, haciendo pasar los gases de la combustión por torneaduras de cobre candentes. No obstante, a *Liebig* corresponde el mérito de haber simplificado y dado exactitud a este procedimiento de análisis de los compuestos orgánicos, ideando además métodos sencillos e ingeniosos para absorber los productos de la combustión. Todavía hoy, exceptuados los perfeccionamientos de los hornos y la forma de los aparatos de absorción, la **determinación del carbono y del hidró-**

geno (el oxígeno se obtiene por diferencia) se practica casi del mismo modo como la verificaba Liebig (1).

(1) He aquí, sucintamente expuesto, el método actualmente en uso: en una navicilla de porcelana se pesan 0,15 a 0,30 gr de substancia y luego se acaba de llenar con óxido de cobre en polvo, previamente calcinado y *perfectamente seco*, y se introduce en la sección *c* del tubo de combustión, de vidrio infusible (fig. 13),



Fig. 13.

a = 5 cm libres; *b* = 12 cm espiral de tela metálica de cobre oxidada; *c* = 8-10 cm para la navicilla; *d* = 3 cm de espiral de cobre; *e* = 40 a 45 cm de óxido de cobre granulado; *f* = 3 cm de espiral de cobre oxidado; *g* = 12 cm de espiral de tela de cobre reducida para las substancias nitrogenadas; *g* = 5 cm libres.

de 70 a 90 cm de longitud y precisamente 10 a 12 cm más largo que el horno de combustión con 25 a 30 mecheros de gas (fig. 14).

Las restantes secciones del tubo están reservadas a las espirales de cobre y al óxido de cobre granulado previamente encandecidos. A cada nueva combustión se separan la espiral *b* y la navicilla y se pone otra substancia en el tubo, ya cargado en *d*, *e*, *f* y mantenido a 40-60°.

La combustión se efectúa sobre el horno, como representa la figura 14, cerrando el tubo en *a* con un buen tapón de corcho y una llave de cristal, que

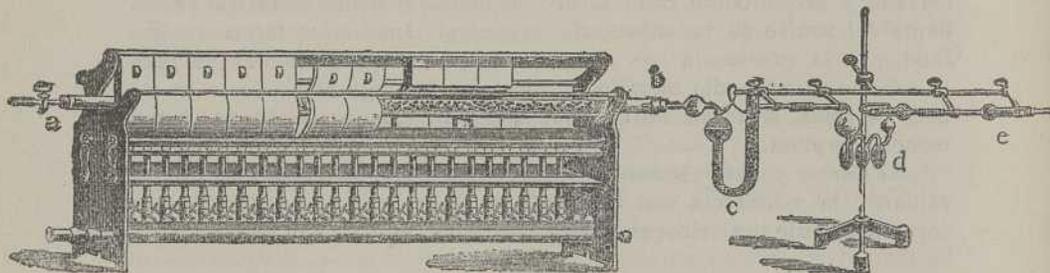


Fig. 14.

permite a voluntad la comunicación con el gasómetro de oxígeno, o la entrada del aire, gases que antes de penetrar en el tubo de combustión deben atravesar unos tubos de potasa cáustica para fijar el anhídrido carbónico, y otros, desecantes, de cloruro de calcio. Por el otro extremo, el tubo de combustión comunica en *b* primero con un tubo *c* de cloruro de calcio granulado y tarado para fijar el agua formada en la combustión de la substancia; luego sigue el aparato *d*, de potasa cáustica (solución 30-35 %) tarado, para la absorción del anhídrido carbónico de la substancia quemada y provisto de un tubito de CaCl_2 para fijar la humedad procedente de la solución de potasa. Finalmente, sigue un tubo de cloruro cálcico *e*, no tarado, para impedir que la humedad de la atmósfera penetre en los aparatos.

Antes de iniciar la combustión se comprueba el perfecto ajuste de los aparatos completamente montados, cerrando la llave *a* y aspirando por *e* unas ocho o diez burbujas de gas: la pequeña rarefacción producida en el interior del tubo de combustión hace subir la solución potásica en la primera bola grande, hasta cierto nivel, que se debe mantener constante durante algunos minutos si el aparato está bien ajustado. Empiézanse entonces a encender gradualmente algunas

La determinación del carbono y del hidrógeno en las *substancias nitrogenadas* se modifica sólo en el sentido de introducir en el tubo de combustión, en lugar de la espiral *f* (fig. 13), una espiral de tela de cobre reducido (1) de unos 15 cm de longitud, destinada a fijar el oxígeno de los óxidos de nitrógeno resultantes de la combustión y dejar libre el nitrógeno que pasa sin alterarse a través de los aparatos de absorción.

Si la substancia sometida al análisis contiene *azufre* o *halógenos*, se emplea para la combustión cromato de plomo en vez de óxido de cobre granular, pero en tal caso se debe calentar con más moderación para evitar la fusión del cromato. Así el azufre queda fijado en el tubo en estado de sulfato de plomo, y los halógenos en estado de *halogenuros* de plomo. Los halógenos se pueden fijar también mediante una espiral de unos 10 cm de lámina de plata, situada en *f* (fig. 13) y quemando la substancia, como de ordinario, con óxido de cobre; si existen a la vez halógenos y nitrógeno, se aplica al aparato la espiral de cobre y la de plata.

Carrasco y Plancher han ideado (1904-1906) otro aparato que permite efectuar con rapidez la combustión de substancias orgánicas (2).

llamas del extremo *b* hasta encandecer la sección *f* y casi toda la *e*; luego se calienta gradualmente la espiral *b*, comenzando por el extremo *a*, y se encienden paulatinamente los mecheros de debajo de la navecilla, para que la substancia arda completamente. Durante la combustión, pueden dejarse entrar continuamente algunas burbujas de aire del gasómetro para impulsar los gases hacia los aparatos de absorción; al final, y durante diez o quince minutos, se envía una ligera corriente de oxígeno, y luego se apagan las llamas y se envía otra corriente de aire durante diez o quince minutos. Así todos los gases de la combustión son arrastrados hacia los aparatos de absorción y el óxido de cobre es completamente reoxidado, de suerte que el tubo queda dispuesto para otra combustión.

Del aumento de peso de los aparatos de potasa y de cloruro de calcio se deduce respectivamente la cantidad de anhídrido carbónico y de agua formados en la combustión, y teniendo en cuenta que a 44 partes en peso de CO₂ corresponden 12 partes de carbono y a 18 partes en peso de agua corresponden 2 partes de hidrógeno, se podrá calcular la cantidad de carbono y la de hidrógeno contenidas en la substancia analizada o en 100 partes de la misma. La porción que falta para formar las 100 partes corresponde al oxígeno, si la substancia no contiene nitrógeno; si lo contiene, se determina éste directamente por los métodos más adelante indicados. Así se obtiene la *composición centesimal* de la substancia analizada.

(1) La reducción se verifica aparte en un tubo de vidrio que contiene las espirales, calentándolo mientras pasa una corriente de hidrógeno; cuando el cobre ha adquirido su color rojo característico, se apaga el fuego y se deja enfriar en corriente de hidrógeno, y luego las espirales se conservan en desecadores, prontas para el uso; o mejor, terminada la reacción y aun calientes las espirales, se produce el vacío en el tubo hasta completo enfriamiento y así se evita el peligro de que quede hidrógeno ocluido.

(2) Está constituido por un tubo pequeño de combustión, *c* (fig. 15), de vidrio infusible, 20 cm de longitud, 2 de anchura y ligeramente ensanchado en la parte inferior, cerrado por un tapón de caucho *f* provisto de otro tubo central de porcelana *e* y envuelto por una resistencia eléctrica formada por un alambre de platino iridiado *d*; a lo largo del tubo de porcelana *e* llega al interior del tubo de combustión un grueso alambre de plata que parte de *a*, es decir, del polo negativo, termina en un ojete de platino y sirve para el paso de la corriente eléctrica (3 amperios, 20 voltios). El oxígeno destinado a la combustión procede de OS (atravesando el eje del soporte) y llega al fondo del tubo de combustión, pasando por dentro del tubo de porcelana. En el tapón *f* se ha fijado un trozo de

Los americanos *Morse* y *Gray* propusieron en 1906 un método eléctrico para determinar el carbono, el hidrógeno y el azufre en las sustancias orgánicas.

tubo de níquel *b* unido al polo + y a la espiral de platino *d* y sirve al mismo tiempo para dar salida, por la rama *r*, a los gases de la combustión. Estos se absorben en los aparatos tarados de costumbre (*u* contiene cloruro cálcico; *p* contiene solución concentrada de KOH), y al tratarse de sustancias nitrogenadas o halogenadas, se hacen pasar primero los gases de la combustión por un tubo en U con bióxido de plomo calentado a 180° mediante una estufa *m*. Los bornes de níquel *a* y *b* están aislados entre sí por porcelana y caucho. Cuando la corriente atraviesa la resistencia, el tubo de vidrio se calienta y entonces la sustancia (0,12 a 0,20 gramos), mezclada con óxido de cobre o mejor con polvo de porce-

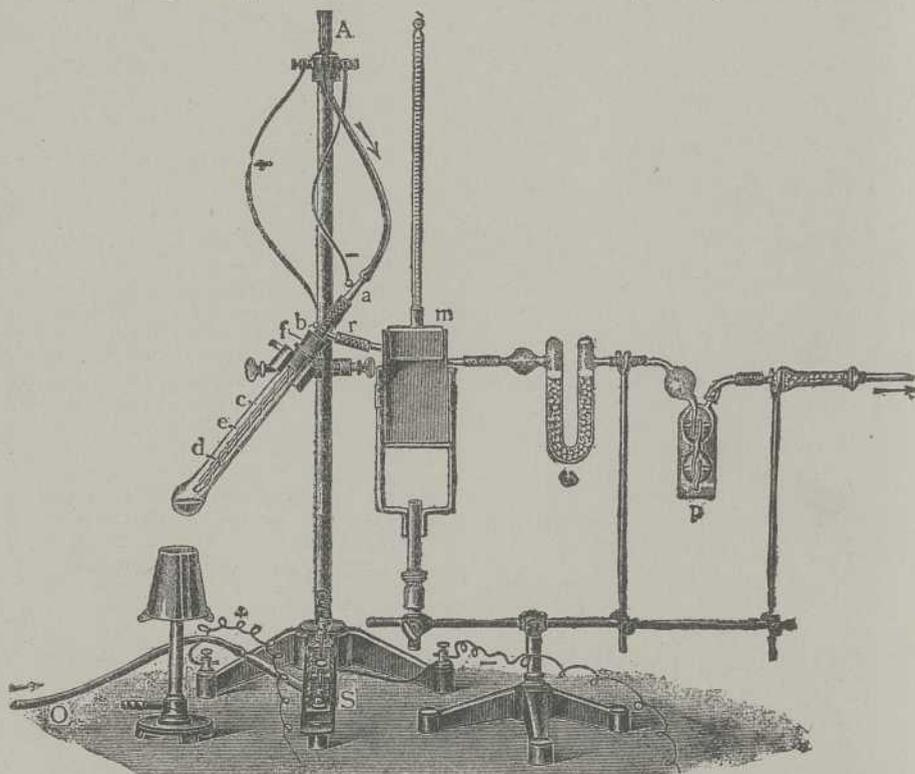


Fig. 15.

lana porosa platinada, que se encuentra en el fondo ensanchado del tubo de vidrio, se quema, calentada desde el exterior por una llama Bunsen. La combustión se completa en poco tiempo, y parece que contribuye a esta rapidez la acción catalítica de la espiral de platino iridiado: descartado el tiempo empleado en las pesadas, la combustión se realiza en quince o veinte minutos y da en general buenos resultados. Para el análisis de líquidos algo volátiles o de sustancias fácilmente sublimables, se modifica la forma de la parte inferior del tubo de combustión, estirándolo en tubito casi horizontal y mezclando la sustancia con polvo de porcelana platinada (2 a 3 % de platino); los líquidos, en cambio, se calientan en un tubo separado y sus vapores se inyectan luego en el tubo de combustión.

Determinación cuantitativa del nitrógeno: 1.º Método de Dumas. La substancia orgánica azoada (0,2 a 0,3 gramos), se quema en un tubo de vidrio difícilmente fusible, semejante al de la figura 13, pero cerrado por el extremo *a*; la porción *a* y *b* contiene bicarbonato sódico o carbonato de magnesio; entre *b* y *c* se coloca un taponcito de tela de cobre; en *c* se sitúa el óxido de cobre granulado, en *d* el óxido de cobre en polvo, y luego sigue un espacio de 10 cm en el cual se pone la substancia que se analiza, pesada y mezclada con óxido de cobre en polvo; sigue una porción llena de óxido de cobre granular y en *f* una espiral de cobre reducido, de 10 a 12 cm de longitud (1).

El extremo *g* del tubo de vidrio se pone en comunicación, por medio de un tubo de desprendimiento, con una campana graduada (25 a 50 cm³) mantenida boca abajo sobre una cubeta de mercurio y llena hasta la mitad de mercurio y la otra mitad de solución concentrada de potasa cáustica. La campana puede tener también la disposición ideada por Dumas, representada en la figura 16; los gases del tubo de combustión pasan al tubo *a*, provisto de pinzas *m* y burbujan en la exigua cantidad de mercurio que se encuentra en el fondo del tubo o campana *b*, la cual está llena de una solución de potasa cáustica y en comunicación con un depósito de potasa *c* (2).

(1) La reducción de la espiral de cobre puede lograrse en este caso rápidamente encandeciéndola aparte sobre una gruesa llama de gas, no luminosa, y dejándola caer de golpe en un tubo de ensayo de paredes resistentes, en cuyo fondo haya $\frac{1}{2}$ cm³ de alcohol etílico, o mejor metílico; se cierra rápidamente con un tapón de goma atravesado por un tubo de cristal enlazado a una bomba aspirante, hasta que la espiral esté fría.

(2) La operación se comienza calentando el tubo de combustión en la región ocupada por el carbonato de magnesio; así se desprende anhídrido carbónico que desaloja todo el aire del aparato, y ese aire se elimina elevando el recipiente *c* y abriendo la llave superior de *b*. El anhídrido carbónico es absorbido por la potasa cáustica, y cuando deja de recogerse aire en *b* se suspende el caldeo del carbonato de magnesio y se comienza el de la espiral de cobre y el del óxido de cobre, de la misma manera que se hizo en la determinación del carbono y del hidrógeno, llegando, por caldeo gradual, hasta la substancia que se analiza. Todo el nitrógeno se desprende en estado libre, gaseoso—porque la tela de cobre reduce los óxidos de nitrógeno—y se recoge en *b*. Al fin, para desalojar el nitrógeno que ha quedado en el tubo de combustión, se calienta de nuevo el carbonato magnésico, y así desprende más anhídrido carbónico, que arrastra al nitrógeno hacia *b*.

Terminada la operación, para medir el nitrógeno se invierte en *d* la campana graduada llena de agua, se eleva el recipiente *c*, se abre la llave superior de *b* y así pasa todo el nitrógeno a la campana graduada, la cual se transporta luego a una gran probeta llena de agua, donde al cabo de algunos minutos, cuando el gas ya debe haber adquirido la temperatura del agua—indicada por un termómetro sumergido en ella—se lee el volumen gaseoso *v*, sujetando la campana con unas pinzas y no con los dedos, que la calentarían, y elevándola hasta que el nivel del agua en su interior coincida con el nivel del agua en su exterior. Léese entonces en un barómetro la presión atmosférica *b*, y conocida exactamente la temperatura *t* del agua, se tienen todos los datos

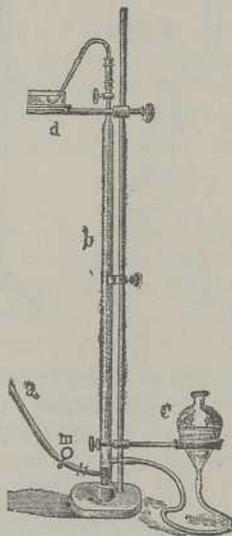


Fig. 16.

Algunos simplifican la determinación del nitrógeno, cuando deben realizarse varios análisis, usando un tubo de combustión abierto por los dos extremos, como el representado en la figura 13, eliminando el carbonato de magnesio o bicarbonato sódico, y uniéndolo en *a* con un aparato de Kipp de desprendimiento de anhídrido carbónico ($\text{CO}_2\text{Ca} + \text{HCl}$), del cual, no obstante, conviene desalojar cuidadosamente todo el aire mediante un desprendimiento prolongado de CO_2 .

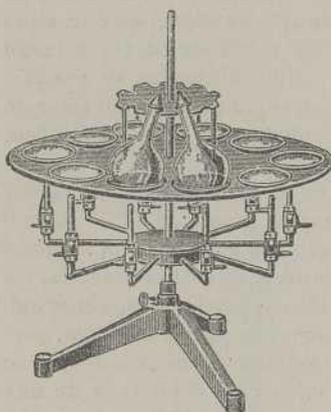


Fig. 17.

(que actúa como catalizador oxidante); se calienta primero débilmente, con una llama, y luego intensamente hasta viva ebullición. Entonces se agregan por pequeñas porciones 10 gr de sulfato potásico seco, y

2.º *Determinación del nitrógeno por el método de Kjeldahl (modificación de Djer):* en un matraz de vidrio difícilmente fusible, de 200 a 300 cm^3 , se ponen 0,5 a 1 gramo de la sustancia en análisis. El matraz está tapado por un embudito de vidrio, cuyo tubo penetra en el cuello del primero. Se agregan 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado a 66° Bé y una gota de mercurio

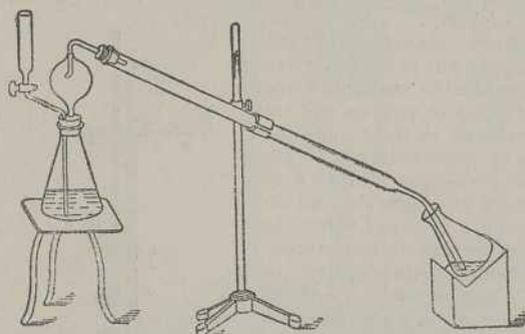


Fig. 18.

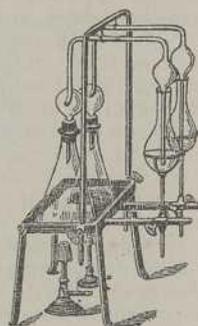


Fig. 19.

luego se continúa calentando durante un par de horas hasta que el líquido queda decolorado y todo el nitrógeno en forma de sulfato amónico. Déjase enfriar, y se vierte el contenido (lavando luego con agua el matraz) en

para calcular el volumen de nitrógeno a 0° y 760 mm, y el tanto por ciento de nitrógeno *p* contenido en la sustancia analizada, deduciendo este valor de la siguiente fórmula:

$$p = \frac{v \times (b - w) \times 0,12511}{s \times 760 (1 + 0,00367 \times t)}$$

en la cual: *s* indica el peso de la sustancia tomada, *w* la tensión de vapor de agua, expresada en mm de mercurio (*Quím. inorg. t. I*, págs. 51 y 314), y se ha tomado, con *Rayleigh* y *Ramsay*, como peso de 1 cm^3 de nitrógeno a 0° y 760 mm 0,0012511 gr.

otro matraz que contiene ya de 200 a 300 cm³ de agua; agréganse 3 ó 4 gr de polvo de zinc (que descompone los compuestos amoniacales de mercurio y evita los resaltes en la ebullición, por desprender algo de hidrógeno), se cierra con un tapón atravesado por un embudo con llave, que contiene de 120 a 160 cm³ de solución de sosa cáustica concentrada (de 30 a 35 %) y una bola de vidrio (figs. 18 y 19) en comunicación con un simple tubo de condensación, sumergido por su extremo en una vasija que contiene un volumen conocido de ácido sulfúrico valorado y teñido con anaranjado de metilo. Para evitar arrastres de sosa cáustica durante la ebullición, y para impedir que llegue potasa al tubo condensador, la bola de Kjeldahl tiene un tubito de desprendimiento encorvado hacia la pared; pero por precaución conviene introducir por el tubo, casi hasta la bola, un tapón poroso de lana de vidrio o de amianto. Las soluciones de sosa de concentración superior a 35 % dan también a veces proyecciones. Destilase el líquido hasta reducir su volumen a casi la mitad, y valorando de nuevo el ácido sulfúrico que se ha hallado en exceso en la vasija colectora, se deduce la cantidad de amoníaco fijado, y de este valor, el % del nitrógeno contenido en la substancia analizada. Las figuras 17 y 19 representan aparatos con los cuales es posible efectuar de una vez varias de estas operaciones.

El método de *Kjeldahl* no puede aplicarse sin ciertas modificaciones al análisis de substancias orgánicas que contengan el nitrógeno unido al oxígeno (nitrocompuestos) o que forme parte de un núcleo pirídico u otros semejantes (quinoleína, etc.). Véase el cap. de los nitroderivados aromáticos en el tomo II.

3.º *Método de Will y Warrentrapp.* Fúndase en que casi todas las substancias orgánicas nitrogenadas (que no contienen el nitrógeno unido al oxígeno, p. ej., en los nitrocompuestos) cuando se calientan con álcalis (o mejor con *cal sodada*, *Quím. inorg.* t. II, pág. 157) desprenden hidrógeno, y éste transforma el nitrógeno en amoníaco. Hoy este método es poco usado.

Determinación cuantitativa de los halógenos. El método más comúnmente usado es el de *Carius*. La substancia (0,15 a 0,20 gr) se pesa en un tubito que luego se introduce en un tubo de cristal difícilmente fusible (30 a 40 cm de longitud y 2 a 3 cm de diámetro), que contiene unos 2 cm³ de ácido nítrico fumante concentrado y aproximadamente 0,5 gr de nitrato de plata sólido. Se procura que el ácido nítrico no penetre en el tubito, y luego se funde y se cierra el otro extremo del tubo de cristal mediante el soplete, estirándolo en punta (fig. 20 A) y dejando engrosar el vidrio durante la fusión (fig. 20 B, que representa el extremo superior del tubo a mayor escala); el tubo se mantiene vertical hasta haberse enfriado, y se introduce en un estuche de hierro de paredes resistentes y cerrado con tapón roscado; entonces se puede inclinar el tubo, y se introduce en un horno especial (fig. 21) que puede contener cuatro o más tubos, y en él se mantiene algo elevado por un extremo; caliéntase luego con llama de gas durante cuatro o seis horas, elevando gradualmente la temperatura hasta unos 250°. A veces estallan los tubos a causa de la fuerte presión interna, pero sin peligro de proyecciones, pues las evitan

el estuche de hierro y las portezuelas de los extremos del horno, que se bajan durante la operación.

Terminada ésta, y enfriado el tubo, se separa del estuche, se mantiene vertical y se aproxima la punta a una llama Bunsen; el vidrio se reblandece y la presión interna del gas produce una insuflación que corresponde a la expansión del gas interior; luego con una lima, se raya el tubo por el punto *b* (fig. 20 A) y se toca con una varilla de cristal candente, para separar la parte superior del tubo, cuyas paredes internas se lavan en

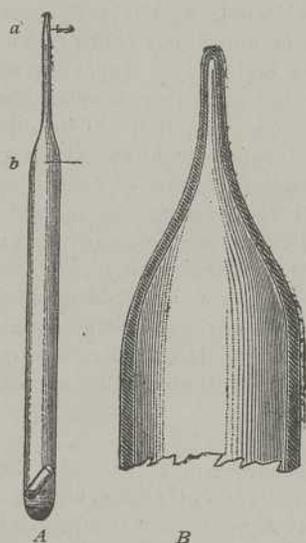


Fig. 20.

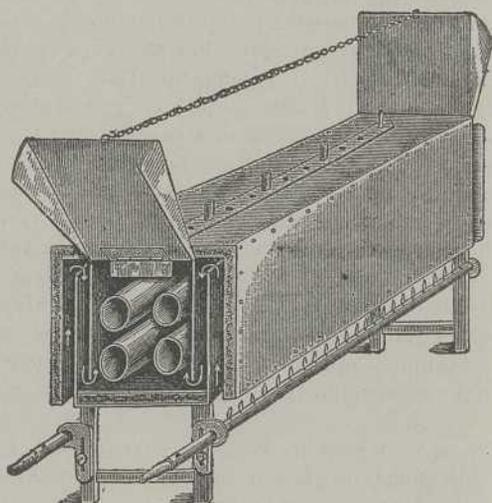


Fig. 21.

agua destilada, y a ésta se agrega todo el contenido del tubo, el cual se lava a su vez, recogiendo el conjunto de líquidos en un vaso. El tubito utilizado para la pesada de la substancia primitiva se separa con unas pinzas o con un hilo de platino, se lava bien, interior y exteriormente, y luego todo el líquido, en el cual está en suspensión el halogenuro de plata, se calienta, y el precipitado se recoge en un filtro; se lava, se deseca en la estufa, se separa del filtro y se calienta en un crisol tarado de porcelana hasta que comienza a fundir. Déjase enfriar en un desecador, se pesa y del peso del halogenuro de plata se deduce la cantidad de halógeno contenida en la substancia orgánica primitiva.

Determinación cuantitativa del azufre y del fósforo. Se practica exactamente como para los halógenos, por el método de *Carius*, suprimiendo el nitrato de plata. Al fin se obtiene el azufre en estado de ácido sulfúrico y el fósforo en estado de ácido fosfórico, y uno y otro ácido se determinan por los procedimientos ordinarios de análisis. También se ha empleado para determinar los halógenos, el azufre y el fósforo, la fusión de la substancia con peróxido de sodio puro.

Cálculo de la fórmula bruta

Del análisis elemental de una substancia orgánica se deduce por el cálculo la *composición centesimal*, es decir, la cantidad de cada componente contenida en 100 partes de la substancia. Para deducir después la fórmula química, es decir, la proporción en que entran los diversos átomos en la formación de la molécula, se divide primero el tanto por ciento de cada componente por el correspondiente peso atómico y así se obtienen cifras que indican la proporción de los números de átomos de los diversos elementos.

A veces estas cifras dan directamente el número de los átomos contenidos en la molécula, y en otros casos representan un múltiplo o un submúltiplo de los números reales de átomos.

Si practicamos, por ejemplo, el análisis elemental del *ácido láctico*, obtendremos la siguiente composición centesimal: C = 40%; H = 6,6%; O = 53,4%. Dividiendo estas cantidades por el peso atómico del correspondiente elemento, obtendremos los siguientes resultados:

$$C = 3,3 \left(\text{es decir } \frac{40}{12} \right); H = 6,6 \left(\text{es decir, } \frac{6,6}{1} \right); O = 3,3 \left(\text{es decir } \frac{53,4}{16} \right).$$

Aun podremos simplificar la proporción dividiendo por 3,3 estas cifras; entonces obtendremos C = 1; H = 2; O = 1, o sea CH₂O, como fórmula empírica, o *fórmula mínima*, o la más sencilla de las fórmulas del ácido láctico, la cual nos dice en qué proporción se hallan entre sí los números de átomos de los diversos elementos que forman su molécula.

Pero esa fórmula mínima no representa la magnitud molecular, y en efecto, analizando el aldehído fórmico, el ácido acético, el azúcar de uva, etc., obtendríamos también la misma composición centesimal y la misma fórmula mínima CH₂O, la cual será, por lo tanto, un submúltiplo común a las diversas fórmulas de aquellas distintas substancias.

Para poder determinar la verdadera fórmula molecular, no basta, por consiguiente, la composición centesimal (es decir, el análisis), siendo preciso conocer además la magnitud de la molécula, es decir, el peso molecular, para elegir la verdadera fórmula entre los diversos múltiplos de la obtenida. El empleo de uno de los procedimientos señalados en el tomo I de la *Quím. inorg.* pág. 50 y siguientes, da como peso molecular del ácido láctico el valor 90, y por lo tanto, de las diversas fórmulas posibles: CH₂O (p. m. 30), C₂H₄O₂ (p. m. 60), C₃H₆O₃ (90), C₄H₈O₄ (120), C₆H₁₂O₆ (180), etc., deberíamos atribuir la C₃H₆O₃ al ácido láctico. Sin embargo, esta fórmula bruta nada nos dice acerca de las agrupaciones atómicas en el interior de la molécula: la constitución interna la expresan sólo las fórmulas de constitución, como se explicará en las páginas siguientes.

Determinación del peso molecular por vía química

En el ácido láctico, $\frac{1}{6}$ del hidrógeno puede ser substituído por un metal, y esto significa que en la molécula de este ácido deben existir 6 (o un múl-

tiple de 6) átomos de hidrógeno; por lo tanto, convendrá, por lo menos, triplicar la fórmula simple, y el ácido láctico tendrá una molécula compuesta de $C_3H_6O_3$. Para comprobar que ésta es, en efecto, la verdadera fórmula, se prepara un derivado del ácido láctico, p. ej., la sal de plata, que se obtiene fácilmente pura. Analizando esta sal, se encuentra en ella 54,8 % de plata, y refiriendo el peso del conjunto de los demás componentes al peso atómico de la plata (107,9), resulta que en el ácido láctico, el peso unido a 107,9 de plata es 89. Supongamos que sea un solo átomo de plata el que haya entrado en el ácido láctico en substitución de un átomo de hidrógeno (lo cual se puede deducir también del hecho de que la cantidad de hidrógeno de la sal forma solamente los $\frac{5}{8}$ del hidrógeno del ácido primitivo): si al residuo 89 agregamos el átomo de hidrógeno, obtendremos el peso del ácido láctico, que será 90. La fórmula verdadera del ácido láctico será, pues, sólo la correspondiente a un peso molecular igual a 90, y ésta es precisamente la $C_3H_6O_3$.

Para las substancias ácidas, en general, se puede emplear este *método químico* de determinación de la magnitud molecular, sirviéndose de las sales de plata, y determinando previamente si el ácido es monobásico, o bibásico, o tribásico, etc. (es decir, determinando si la plata substituye 1, 2 ó 3 átomos de hidrógeno) para referir el cálculo a 1, 2 ó 3 átomos de plata.

Para las substancias básicas, la magnitud molecular se determina por vía química analizando los *cloroplatinatos*, teniendo en cuenta que la fórmula es siempre del tipo de la del cloroplatinato amónico $PtCl_4(NH_3.HCl)_2$ y el amoniaco está ordinariamente substituído por la base orgánica, la cual es monovalente o divalente, según que substituya a una o dos moléculas de NH_3 en el cloroplatinato. El resultado se refiere al peso atómico del platino (195), teniendo en cuenta la cuantivalencia de la base, es decir, refiriendo el platino a una molécula de base, si ésta es divalente, o a dos moléculas de base, si ésta es monovalente.

Para las otras substancias orgánicas (indiferentes) se deben preparar derivados substituyendo uno o más átomos de hidrógeno por cloro y determinando después este elemento; entonces, para deducir la magnitud molecular, basta efectuar un cálculo semejante al indicado.

El *método químico* para determinar la magnitud molecular no siempre conduce a resultados seguros: a veces presenta dificultades experimentales y a menudo requiere mucho trabajo. Por estos motivos se recurre ordinariamente a la determinación de los pesos moleculares por *vía física*: densidad de vapores, método crioscópico, método ebulioscópico, etc., métodos todos que han sido ya descritos en el tomo I de la *Química inorgánica*.

Polimería

Sucede a veces que analizando diversas substancias, resultan algunas de igual composición centesimal, aun teniendo propiedades químicas y físicas diferentes, y así, p. ej., el ácido acético, el ácido láctico, la glucosa, etc., contienen los mismos elementos C, H y O en igual proporción, o sea, que a n átomos de carbono corresponden en todos aquellos compuestos $2n$ áto-

mos de hidrógeno y n átomos de oxígeno. El estudio detallado de tales compuestos y especialmente la determinación del peso molecular, ha mostrado que su diferencia es debida a la distinta magnitud molecular, múltiplo de una misma fórmula mínima o empírica.

Así, mientras la molécula del ácido acético ha resultado igual a $C_2H_4O_2$, la del ácido láctico resultó ser $C_3H_6O_3$ y la de la glucosa $C_6H_{12}O_6$, es decir, todas ellas son múltiples de un complejo hipotético CH_2O , y en todas ellas la proporción entre carbono, hidrógeno y oxígeno es la misma (1:2:1). Semejantes compuestos se llaman *polímeros* y el fenómeno *polimería*.

Pero ocurre a veces que la magnitud molecular no basta para diferenciar ciertos compuestos, los cuales, además de contener los mismos elementos en las mismas proporciones (igual composición centesimal), tienen también la misma magnitud molecular, aun presentando distintas propiedades físicas y químicas. Para explicar la existencia de estos compuestos *isómeros* se debe estudiar más detenidamente, aun auxiliándose con hipótesis, la naturaleza química del carbono.

Cuantivalencia del carbono, isomería y fórmulas de constitución

Basándose en los radicales de varias valencias (1) descubiertos por *Odling* y en las investigaciones de *Frankland* (1852) que evidenciaron que el nitrógeno, el fósforo y otros elementos formaban fácilmente compuestos

(1) **Teoría de los radicales y de los tipos.** En los dos primeros decenios del pasado siglo se descubrieron diversos compuestos que estaban en evidente contradicción con la teoría electroquímica de las fórmulas *dualistas* sostenida por *Berzelius* (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 65); pues se había conseguido substituir en algunas combinaciones químicas el hidrógeno (electropositivo) por el cloro (electronegativo) sin modificar en mucho el carácter químico del compuesto primitivo. De entonces procede la representación de las combinaciones químicas por fórmulas *unitarias*, sin tener en cuenta la agrupación de los átomos en el interior de la molécula.

Pero a medida que aumentaba el número de las nuevas sustancias orgánicas, se presentaban evidentes ciertas analogías en el comportamiento químico de muchas de ellas. Ya *Gay-Lussac* (1815), estudiando el cianógeno, había hallado en diversas reacciones y en diversas sustancias el radical CN que venía a comportarse como un elemento monovalente (como un halógeno), combinándose con 1 átomo de varios metales monovalentes, etc. *Liebig* y *Wöhler* en 1832 hallaron y estudiaron un grupo atómico o radical, el *benzoilo* C_7H_5O , monovalente, que se encuentra en la esencia de almendras amargas combinado con un átomo de hidrógeno (C_7H_6O), y esta esencia, por oxidación al aire, se transformaba en ácido benzoico $C_7H_5O_2$, el cual, con PCl_5 , daba cloruro de benzoilo C_7H_5OCl , y éste a su vez, con hidrógeno naciente regeneraba el aldehído C_7H_6O , y con agua regeneraba el ácido benzoico. En todos estos compuestos se halla el núcleo del benzoilo, C_7H_5O , monovalente, que pasa sin alteración de uno a otro, combinándose con átomos o grupos también monovalentes. *Bunsen*, en 1833, en un trabajo clásico, estudiaba otro radical, el *cacodilo*, residuo orgánico monovalente, en cuya composición

entra el arsénico — $As \begin{cases} CH^3 \\ CH_3 \end{cases}$. Hacia 1837, *Dumas* entrevió y desarrolló la teoría de los radicales, estudiando y clasificando los compuestos orgánicos rela-

con tres o cinco equivalentes de otros elementos, *Kekulé*, en 1857 y en 1858, desarrolló con gran precisión el verdadero concepto de la *cuantivalencia*, demostrando la tetravalencia constante del carbono, y ampliando así los horizontes de la Química orgánica, de donde tomó origen el maravilloso desarrollo teórico y práctico de los últimos sesenta años.

tivamente a los diversos radicales en ellos contenidos, radicales que venían a considerarse como las *substancias elementales de la Química orgánica*. Por condensación de los radicales simples se pasó a los radicales compuestos, que formaban un complejo único, capaz de unirse con otros átomos o grupos atómicos. *Liebig* aceptó esta nueva teoría, pero *Berzelius* la combatió ardientemente, reprochando a *Dumas* el considerar todas las combinaciones químicas como debidas a cambio recíproco de radicales.

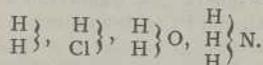
Dumas, y más especialmente *Laurent*, llegaron lógicamente, a consecuencia del descubrimiento de nuevas substancias, a la teoría de la sustitución, según la cual se admitía la posibilidad de substituir uno a uno los elementos que formaban el radical o el núcleo de ciertos compuestos, con otros elementos o con radicales de otros compuestos. *Dumas* denominó *metalepsis* a este fenómeno de sustitución.

No sólo el hidrógeno y el oxígeno, sino también el carbono de los radicales, según *Laurent*, podía ser substituído por otros radicales u otros elementos, p. ej., por el cloro, sin que los caracteres fundamentales de los primitivos compuestos cambiasen substancialmente.

Estas últimas consecuencias de la *teoría de la sustitución en los radicales* (*Dumas*) o en los núcleos (*Laurent*) fueron combatidas no sólo por *Berzelius*, sino aun por el mismo *Liebig*, quien llegó a tratar de ridiculizar estas nuevas concepciones, y en sus *Anales* de 1840 publicó una aguda sátira en forma de carta procedente de París y firmada por *S. C. H. Windler* (en alemán, *Schwindler* significa *embustero, tramposo, enredador*), en la cual se daba la estrafalaria noticia de que en el acetato de manganeso se había logrado substituir todos los átomos de la molécula por otros tantos átomos de cloro, y el compuesto resultante, aun estando formado únicamente de cloro, conservaba los caracteres substanciales de la sal primitiva; y aun añadía que basándose en las nuevas teorías, se había llegado a la conclusión de que el cloro empleado en Inglaterra para el blanqueo de los tejidos iba a substituir al hidrógeno, al oxígeno y al carbono del algodón, y ya se estaba hilando cloro para confeccionar con él unos gorros de dormir muy solicitados!!

Eso no obstante, triunfaron las nuevas concepciones con el aportamiento de numerosos descubrimientos que confirmaron los conceptos de *Laurent* y *Dumas*, y con los estudios de *Gerhardt* se abrieron nuevos horizontes a la *Química orgánica* que durante muchos años había de tener sus graníticas bases en la teoría de los tipos de *Laurent* y de *Gerhardt* (1852), mediante la cual se dilucidó el nebuloso concepto que aun se tenía del átomo y de la molécula. A aquellos dos sabios se debe que los estudios de *Avogadro*, por todos olvidados, adquiriesen finalmente la importancia que les correspondía en la Química moderna.

La composición de todos los compuestos orgánicos e inorgánicos se explicaba confrontándola con tipos de substancias inorgánicas sencillas y de constitución bien conocida. Los tipos fundamentales de *Gerhardt* eran cuatro:



De estos tipos, por simple substitución del hidrógeno por otros elementos o radicales, se consideraban derivadas todas las principales combinaciones químicas entonces conocidas. Del primer tipo, p. ej., se pueden derivar el ácido cianhídrico $\begin{array}{c} \text{CN} \\ \text{H} \} \end{array}$, el etano $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_6 \\ \text{H} \} \end{array}$, el cianuro de etilo $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \} \end{array}$, etc.

Del segundo tipo se derivan, p. ej., el cloruro sódico $\begin{array}{c} \text{Na} \\ \text{Cl} \} \end{array}$, el cloruro de etilo

Kekulé, e independientemente de él también *Cooper*, dieron a conocer después otra importantísima propiedad del carbono, resultante de que sus cuatro valencias son todas iguales entre sí: demostraron que los átomos de carbono tienen también la propiedad de unirse directamente unos a otros, en número mayor o menor, saturando recíprocamente una, dos y aun tres valencias, y formando variados compuestos químicos. Por comodidad, se representan gráficamente estos compuestos químicos disponiendo los átomos en *cadena* abierta o cerrada y saturando las valencias que quedan libres con otros elementos (ordinariamente H y O). Así se obtiene una serie variada de agrupaciones, según que los átomos enlazados en cadena sean pocos o muchos (hasta más de 30), según que la cadena esté o no ramificada en cadenas laterales, y según que el número de valencias saturadas entre carbono y carbono sea 1, 2 ó 3.

Si representamos con guiones las valencias del carbono, la cuantificación de las diversas cadenas de átomos de carbono estará dada por el número de valencias libres, no empleadas en la unión de átomos de car-

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$, el cloruro de acetilo $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$, etc. Al tercer tipo corresponden, p. ej., el hidrato sódico $\begin{matrix} \text{Na} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O, el ácido nítrico $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O, el ácido acético $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O, el anhídrido nítrico $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ O, el anhídrido acético $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ O, etc.

Del cuarto tipo derivaron *Hofmann* y *Wurtz* teóricamente, y prepararon en el laboratorio numerosísimos compuestos, substituyendo todos o parte de los átomos de hidrógeno del amoníaco, p. ej.: etilamina $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ N, dietilamina

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ N, trimetilamina $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ N, acetamida $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ N, etc.

Para explicar la constitución de los ácidos polibásicos y otras diversas sustancias, *Odling*, *Williamson* y *Kekulé* recurrieron a los tipos *múltiplos*, y así el ácido sulfúrico se imaginaba procedente del doble tipo del agua $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O $\begin{matrix} \text{SO}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O y

otro tanto se hacía con el ácido succínico $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ O, etc. También se imaginaron tipos triples para la glicerina, etc.

En 1856 *Kekulé* introdujo otro tipo bastante importante, el del gas de los pantanos $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ C, con carbono tetravalente, y al cual se refieren numerosísimos compuestos orgánicos; algunos de estos compuestos se pueden referir tanto al

gas de los pantanos como al amoníaco, p. ej., la metilamina, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ N, o bien

$\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ C, y de este diverso modo de considerar la constitución y la referencia a

tipos se dedujeron procedimientos diversos de preparación de tales compuestos, hasta partiendo de materias primas diferentes.

bono entre sí, y podrán ser luego saturadas por variados elementos (generalmente H, O, N), dando origen a un número extraordinariamente grande de compuestos orgánicos (1).

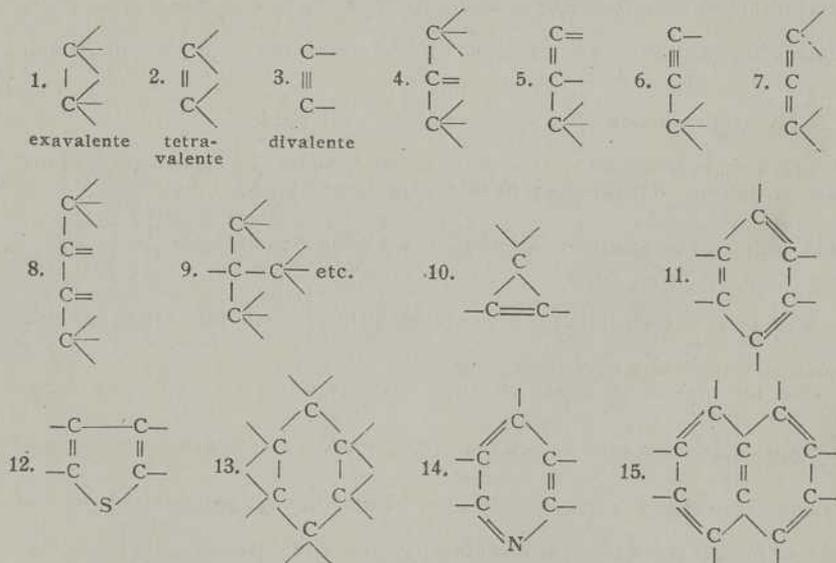
La diferencia física y química de estos compuestos especiales, llamados **isómeros**, se explica por la distinta agrupación o enlace de los átomos (de las valencias) en la molécula. Los *isómeros*, en sus transformaciones químicas, separan o truecan grupos atómicos o átomos enteramente diferentes, a causa de la distinta función y posición que dichos átomos o grupos ocupan en la molécula.

A medida que se avanza en la serie, el número de los isómeros aumenta extraordinariamente (ps. 46 y 47). Los primeros casos de isomería fueron descubiertos por Berzelius en 1833, estudiando el ácido racémico.

Por consiguiente, no basta representar los compuestos orgánicos con una fórmula molecular empírica (bruta), pues para distinguir los isómeros es en muchos casos necesario indicar la **fórmula de constitución o de estructura**, como puede deducirse de la representación gráfica de las cadenas antes señaladas.

Para decidir cuál de las dos fórmulas isómeras debe asignarse a una substancia determinada, se provocan diversas reacciones químicas con

(1) He aquí algunas de estas cadenas hipotéticas de átomos de carbono:



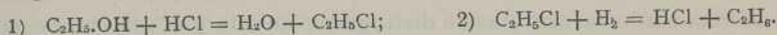
Entre estas cadenas se ven ya dos (las de los números 8 y 9) de cuatro átomos de carbono con igual número de valencias libres. Saturando las 10 valencias libres con diez átomos de hidrógeno deben obtenerse dos compuestos diferentes (que han sido realmente preparados), a pesar de contener ambos el mismo número de átomos de carbono y de hidrógeno y de poseer, por lo tanto, la misma composición centesimal y el mismo peso molecular.

la substancia en examen y estudiando los nuevos productos de la reacción se puede fijar la fórmula de constitución (1).

No siempre se emplean las fórmulas de constitución, porque no son sencillas y a veces son bastante incómodas para transcribirlas; por esto se procura simplificarlas, poniendo sólo en evidencia los grupos o residuos más importantes contenidos en la molécula, dando al mismo tiempo un concepto de la constitución y de la función de tales grupos, sirviéndose de las llamadas *fórmulas racionales*. He aquí algunas de ellas: la fórmula racional del alcohol sería $C_2H_5.OH$ y en ella se ve destacado el grupo OH , monovalente, característico de todos los álcalis; la fórmula racional del ácido acético sería $CH_3.COOH$ y en ella se ve claramente la existencia del grupo $CO.OH$ característico y común a todos los ácidos orgánicos; etc.

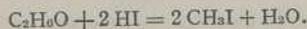
Metamería. Por medio de las fórmulas de constitución y de las fórmulas racionales se logra explicar muy claramente la isomería en general, y particularmente el caso especial que lleva el nombre de *metamería*.

(1) Valga un ejemplo para aclarar estos conceptos: Se ha hallado que el *alcohol etílico* (alcohol ordinario, líquido) y el *éter metílico*, gaseoso, tienen propiedades químicas y físicas diferentes, aun poseyendo la misma composición centesimal y la misma magnitud molecular, representada por la fórmula bruta C_2H_6O . Para determinar la constitución o la estructura molecular interna de los dos compuestos, se estudian las siguientes reacciones químicas: tratando el alcohol con ácido clorhídrico se obtiene primero un compuesto C_2H_5Cl (cloruro de etilo), por haber substituído 1 átomo de Cl , monovalente, a 1 átomo de oxígeno y 1 de hidrógeno, o sea al radical oxhidrilo $-OH$. Con hidrógeno naciente se puede substituir el átomo de cloro, del cloruro de etilo, por 1 átomo de hidrógeno y se obtiene así el compuesto C_2H_6 (etano). La reacción está representada, pues, por las siguientes ecuaciones:

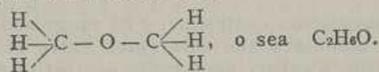


Pero el etano no puede tener otra constitución que ésta: $\begin{matrix} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C - C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$, es decir, CH_3-CH_3 y por consiguiente la substancia de que hemos partido tendrá esta constitución: $\begin{matrix} H & & OH \\ & \diagdown & / \\ & C - C & \\ & / & \diagdown \\ H & & H \end{matrix}$.

Por otra parte se ha hallado en el éter metílico, por diversas reacciones, que los seis átomos de hidrógeno no presentan entre sí diferencias, pero si se hace actuar sobre la substancia el ácido yodhídrico, se elimina el átomo de oxígeno en forma de agua y se obtiene otro producto que contiene un solo átomo de carbono en la molécula; por lo tanto la reacción se verifica según la siguiente ecuación:



Resulta así evidente que en el éter metílico los dos átomos de carbono estaban homogéneamente unidos a los seis átomos de hidrógeno, pero los dos átomos de carbono no estaban directamente unidos entre sí, sino indirectamente, por medio de un átomo de oxígeno fácilmente eliminable. Por consiguiente la fórmula de constitución del éter metílico será ésta:



Cuando a un átomo de un elemento polivalente están unidos uno o más grupos, en sus diversas formas isómeras, tenemos casos especiales de isomería para determinados grupos de sustancias (1).

Seudoisomería, tautomería, desmotropía. Existen en ciertos compuestos grupos atómicos que ocupan una posición muy precaria (instable), porque tienen cierta influencia recíproca y en ciertas condiciones dadas pueden reaccionar de diversas maneras, engendrando ora una, ora otra nueva sustancia, lo cual explica que algunos compuestos que tienen un carácter químico bien determinado puedan en ciertas condiciones comportarse como sustancias de carácter químico diverso, sin que por esto se pueda admitir un verdadero cambio de constitución. Así, p. ej., algunos derivados del ácido cianico, $CN \cdot OH$, se comportan a veces como derivados de la fórmula $C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown OH \end{array}$ y a veces como derivados de la

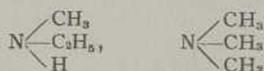
fórmula $C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown O \end{array}$, donde el átomo de hidrógeno está substituído por determinado radical. Lo mismo cabe decir de los derivados de la *cianamida* $C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, y de la *carbodiimida* $C \begin{array}{l} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{array}$ y de los dos tipos no nitrogenados

$-C(OH) = \overset{|}{C} - CO -$ y $-CO - \overset{|}{CH} - CO -$, en los cuales se ve que un átomo de hidrógeno oscila entre dos átomos de carbono. Estos compuestos existen a veces en ambas formas, pero ordinariamente en una sola, la más estable, y entonces la otra sólo se conoce en estado de derivados; a este fenómeno *Baeyer* ha propuesto llamarle *seudoisomería* y otros *tautomería*.

A veces estas formas pueden distinguirse no sólo por reacciones químicas, sino también por la refracción molecular, por la constante dieléctrica, por la rotación magnética, por la conductibilidad eléctrica, etc.

La tautomería se considera como un caso especial de la isomería. Los isómeros ordinarios (metámeros) no pueden ser transformados unos en

(1) Tenemos, p. ej., el compuesto $N \begin{array}{l} \diagup C_3H_7 \\ \diagdown H \\ \diagdown H \end{array}$ en el cual el grupo monovalente $-C_3H_7$ puede entrar bajo sus formas isómeras, es decir, ora como grupo $-CH^2-CH_2-CH_3$, ora como grupo $-C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown H \\ \diagdown CH_3 \end{array}$. Aun existiendo mucha semejanza entre estos dos compuestos, su distinta constitución se manifiesta en la diferencia de algunas propiedades físicas y químicas. También son *isómeros metámeros* los siguientes compuestos:



pues en igualdad de composición centesimal y de magnitud molecular, los grupos substituídos en el amoníaco son diferentes entre sí y crean categorías diferentes de compuestos, a saber: amoníacos bisubstituídos y trisubstituídos.

otros sin reacciones intermedias, mientras que por el contrario los derivados isómeros tautómeros pueden sufrir una transformación recíproca por simple modificación de los enlaces (*desmotropía* o transformación *isodinámica*).

Estereoisomería o isomería en el espacio. Ya hemos visto que con la tetravalencia del carbono y su propiedad de unirse en variadísimas concatenaciones, es posible explicar la existencia de los isómeros en ciertas substancias que aun poseyendo la misma composición centesimal y la misma magnitud molecular, presentan diferente agrupación en el interior de sus moléculas. Muchos de los cuerpos isómeros previstos teóricamente han sido reconocidos después prácticamente, y algunos han sido preparados artificialmente mucho tiempo después de haberse predicho su existencia.

Desde hacía mucho tiempo se conocían, no obstante, algunos compuestos que escapaban a la explicación ordinaria de la isomería; entre ellos, los más importantes, históricamente inclusive, son los cuatro ácidos dioxisuccínicos (*ácidos tartáricos*), dos de los cuales (el común y el racémico) habían sido ya estudiados por *Berzelius* en 1830, y a ellos se agregaron en 1860 el ácido tartárico levógiro y el ácido mesotartárico, descubiertos por *Pasteur*. Todos estos compuestos correspondían a la misma agrupación atómica interna, y sin embargo eran isómeros, pues aunque no podían diferenciarse por reacciones químicas bien definidas, se distinguían netamente por sus caracteres físicos: formaban cristales *hemiédricos*, es decir, simétricos, pero no superponibles (como un objeto y su imagen especular); ejercían, además, diversa acción sobre la luz polarizada, pues los unos giraban el plano de polarización hacia la derecha y los otros, en cambio, hacia la izquierda. Por estas razones designáronse estos ácidos con el nombre de isómeros *físicos* u *ópticos*.

El mismo *Pasteur* ya trató de explicar semejante isomería admitiendo una disposición asimétrica en los grupos atómicos constitutivos de sus moléculas, p. ej., como si estuvieran ordenados, ora según una espiral dextrógira, ora según una levógira, o bien dispuestos en los *vértices de un tetraedro irregular*.

En 1873 *J. Wislicenus*, al descubrir otros isómeros de este género para los ácidos lácticos, admitió que su isomería no se podía explicar sino *imaginando a los grupos o átomos de semejantes compuestos ordenados en el espacio formando distintas configuraciones*.

Van't Hoff y *Le Bel*, independientemente uno de otro (1874), explicaron felizmente esta isomería en el espacio (*estereoisomería*) mediante la hipótesis del *carbono asimétrico*, partiendo del concepto de *Kekulé* (1867), quien imaginaba, por comodidad, al átomo de carbono situado en el centro de un tetraedro regular y con sus valencias dirigidas hacia los cuatro vértices, es decir, homogéneamente repartidas en el espacio (figs. 22 y 23). Si se saturan, en los vértices, aquellas valencias con átomos o grupos atómicos monovalentes, podrán ocurrir los siguientes casos: no será posible isomería alguna en los compuestos Ca_3b , Ca_2b_2 , Ca_2bc , $Ca b_2c$, representando por a , b , c átomos diferentes o grupos atómicos (I, H, OH, etc.); el compuesto CH_2I_2 , en efecto, no se conoce más que en una sola forma, y si disponemos

los cuatro átomos (H_2 e I_2) en los vértices del tetraedro del carbono, aunque se truequen sus situaciones, no será posible dar con una disposición que no sea igual a la primitiva, es decir, que no le sea geoméricamente superponible. En cambio, si los cuatro grupos o átomos unidos al carbono son todos diferentes, p. ej. $Cabcd$, podrán tenerse dos isómeros, y en tal caso el carbono se llamará *asimétrico*: en efecto, si disponemos aquellos átomos

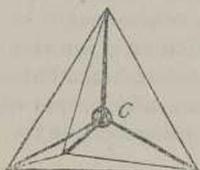


Fig. 22.

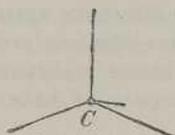


Fig. 23.

o grupos primero de manera que los situados en tres vértices del tetraedro se sucedan en el orden a, b, c , en sentido opuesto al de las manecillas del reloj (fig. 24), y después de manera que se sucedan en el mismo orden a, b, c tomado en sentido contrario, o sea en el de las manecillas del reloj (figura 25), se habrán obtenido dos configuraciones que ya no serán

geoméricamente superponibles de manera que grupos iguales resulten situados en el mismo punto (a con a , b con b , c con c). Las dos figuras obtenidas representan dos isómeros distintos y son como un objeto respecto a su imagen especular, o como la mano derecha a la izquierda. Esta isomería se llama *isomería especular* o *enantiomorfía*.

Con esta disposición de los átomos o grupos atómicos alrededor del átomo de carbono asimétrico, que se suceden en un orden dado, o bien en el orden opuesto, podemos también comprender por qué el plano de polarización de la luz polarizada, cuando atraviesa semejantes moléculas, es desviado en un caso hacia

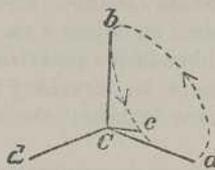


Fig. 24.

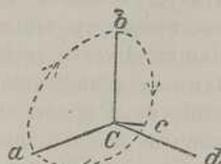


Fig. 25.

la derecha y en el otro hacia la izquierda. *Van't Hoff* y *Le Bel* llegaron todavía más lejos en sus deducciones, demostrando que el poder rotatorio hacia la derecha de un compuesto debe ser numéricamente igual al poder rotatorio hacia la izquierda, de su isómero, y esto fué, en efecto, comprobado por la práctica; de aquí se derivaba también que mezclando partes iguales de los dos isómeros, debía resultar una mezcla ópticamente neutra, por compensarse las dos rotaciones opuestas, formando un isómero especial, inactivo, llamado *racémico*. Para una substancia con un solo átomo de carbono asimétrico, se tienen siempre tres isómeros (por ejemplo, los ácidos lácticos).

Se ha deducido, además, teóricamente, y probado prácticamente, que todos los compuestos ópticamente activos contienen por lo menos un átomo de carbono asimétrico (1); pero no todos los compuestos que contienen un átomo

(1) O bien átomos asimétricos de nitrógeno, o de azufre, o de estaño, etc. Las excepciones de esta regla son rarísimas e inciertas, y uno de los casos más discutidos (1909-1910) es el del ácido *1-metilciclohexiliden-4-acético*, el cual parece que no contiene átomo alguno de carbono asimétrico, a pesar de ser ópticamente activo.

de carbono asimétrico son ópticamente activos, porque en el interior de la molécula pueden existir grupos que contrarresten recíprocamente sus actividades respectivas.

Muchos de estos ejemplos los estudiaremos más adelante, en la parte especial; entretanto, recordaremos, entre los más importantes de estos compuestos, la *leucina*, la *asparraguina*, la *coniina*, los *ácidos lácticos* (ácidos dioxipropiónicos), etc., que contienen un átomo de carbono asimétrico y dan cada uno tres *estereoisómeros*. Todas las sustancias obtenidas por síntesis son ópticamente inactivas, aun conteniendo carbono asimétrico, por producirse siempre la forma racémica.

Estos casos de estereoisomería y los sucesivos, se comprenden mucho más fácilmente si se estudian con tetraedros de cartón, que representen el átomo de carbono asimétrico, con los vértices diversamente colorados.

Cuando las sustancias contienen dos átomos de carbono asimétrico, el número de estereoisómeros aumenta y pueden presentarse los siguientes casos:

1.º Si tomamos dos tetraedros como el representado en la figura 26, correspondientes a dos moléculas iguales, con un solo átomo de carbono

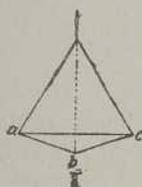


Fig. 26.

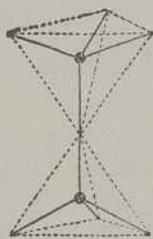


Fig. 27.

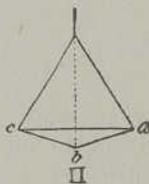


Fig. 28.

asimétrico, en el cual los grupos *a*, *b* y *c*, que saturan tres valencias, se suceden en sentido dextrógiro, y luego superponemos uno a otro los dos tetraedros, uniéndolos mediante la valencia libre de cada átomo de carbono, resulta una molécula con dos átomos de carbono asimétrico dextrógiros, como indican las figuras 27 y 29 (1).

Si se unen dos átomos de carbono levógiros (fig. 28), es decir, correspondientes a la imagen especular de la figura 26, se obtiene un estereoisómero levógiro (fig. 30).

Finalmente, si se une un átomo de carbono asimétrico dextrógiro (fig. 26) con uno levógiro (fig. 28), se obtiene un tercer estereoisómero, óptica y establemente inactivo (fig. 31), porque la acción óptica ejercida por un átomo asimétrico sobre la luz polarizada es destruída por el otro.

(1) Observando la dirección en que se suceden las letras *a*, *b* y *c* en los dos átomos de carbono asimétrico, parece que no sean ambos dextrógiros, pero no se trata más que de pura apariencia debida a que el átomo superior, para llegar a la posición actual, tuvo que experimentar un giro de 180° sobre el plano del dibujo (con respecto a su disposición primitiva de la figura 26); si se imagina de nuevo con la base hacia abajo, se presenta claramente su identidad con el otro átomo dextrógiro.

Para comprender mejor estas especulaciones estereoquímicas, tratemos de aplicarlas a los casos de la isomería del ácido tartárico, que tiene por

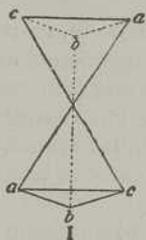


Fig. 29.

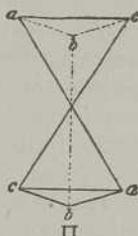


Fig. 30.

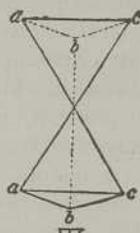
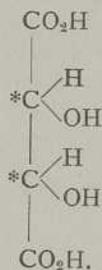


Fig. 31.

fórmula bruta $C_4H_6O_6$ y contiene dos átomos de carbono asimétricos (señalados con asteriscos *) saturados por diversos grupos (OH, CO_2H , H):



Si a las letras a, b, c de los tetraedros arriba estudiados, substituímos respectivamente los grupos OH, CO_2H, H , y si el tetraedro de la figura 26 (que llamaremos + A) lo representamos esquemáticamente proyectado de

esta manera: $a-C-c$ o bien $HO-C-H$ (dextrógiro), y el de la figura 28

(-A) del modo siguiente: $c-C-a$ o bien $H-C-OH$ (levógiro), obten-

dremos los siguientes estereoisómeros del ácido tartárico:

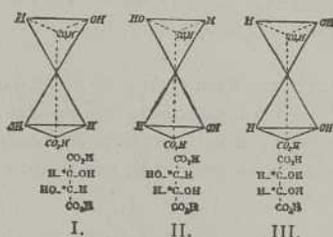


Fig. 32.

I. Uniendo dos átomos + A, tendremos el ácido d-tartárico (fig. 29 ó 32 I).

II. Uniendo dos átomos - A, tendremos el ácido l-tartárico (fig. 30 ó 32 II).

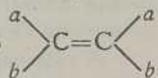
III. Uniendo un átomo + A con un átomo - A, tendremos el ácido mesotartárico, establemente inactivo (= ác. i-tartárico), como puede verse en la figura 31 ó 32 III.

IV. Mezclando mecánicamente partes iguales, en peso, del ácido I(+) y del ácido II(-) resulta el ácido racémico, aparentemente inactivo, del cual pueden separarse mecánicamente (a simple vista o mediante una lente) las dos primeras formas cristalinas.

Admítase que los dos átomos de carbono asimétrico pueden girar, independientemente, sobre el eje común que pasa por el vértice de unión; pero en caso de que los grupos unidos a uno de los átomos de carbono asimétrico tengan atracción o influencia sobre los grupos del otro átomo, podrá formarse una *posición preferida* y aun a veces podrá llegar a ocurrir una reacción química entre uno y otro grupo, con separación, p. ej. de agua y cesando la libre rotación, creando una nueva isomería, de la cual vamos a decir algunas palabras.

Estereoisomería en los derivados con doble enlace del carbono (aloesimería). Por medio de los tetraedros podemos imaginar el doble enlace entre dos átomos de carbono suponiendo aplicada la arista de un tetraedro (átomo de carbono) a la arista del otro (fig. 33).

Con esta disposición, aun sin átomos de carbono asimétrico, pueden presentarse casos de isomería. En efecto: a un compuesto



corresponderán los siguientes isómeros: 1.º (fig. 34), cuando los dos átomos o grupos atómicos iguales, p. ej., *a a*, aun estando unidos a dos átomos de carbono distintos, se encuentran en la posición de mayor proximidad o

superpuestos $\begin{array}{c} a-C-b \\ || \\ a-C-b \end{array}$, posición llamada *planosimétrica* o *posición cis* (*cis-isomería*), porque se hallan al mismo lado (derecho o izquierdo) del plano vertical que pasa por la arista común (doble valencia); 2.º (fig. 35),

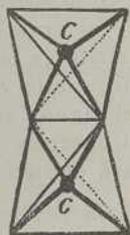


Fig. 33.

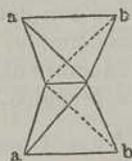


Fig. 34.

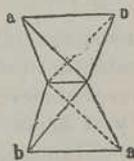


Fig. 35.

cuando los dos grupos iguales vienen a hallarse en la posición correspondiente a la mayor distancia, llamada *centrosimétrica* o *posición trans* (*trans-isomería*), es decir, diagonalmente opuestos



A un compuesto de tipo $\begin{array}{c} a \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ c \end{array}$ corresponden igualmente dos

isómeros: la forma *cis* $\begin{array}{c} a-C-b \\ || \\ a-C-c \end{array}$ y la forma *trans* $\begin{array}{c} a-C-b \\ || \\ c-C-a \end{array}$

El mejor ejemplo de esta especie de estereoisomería lo presentan los dos isómeros llamados *ácido maleico* (forma *cis*, fig. 36) y *ácido fumárico* (forma *trans*, fig. 37).

En las figuras se observa que la forma *cis* del ácido maleico se presta fácilmente a la formación de *anhidridos* (condensación de los radicales o grupos ácidos, con separación de una molécula de agua) por estar los dos

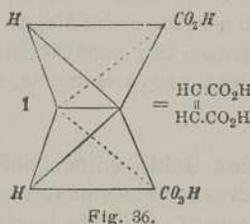


Fig. 36.

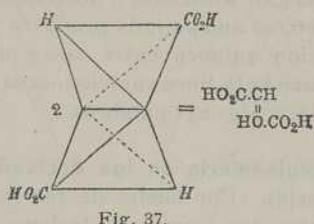


Fig. 37.

grupos ácidos CO_2H muy próximos, y en efecto, el ácido maleico da fácilmente anhídridos con separación de una molécula de agua (fig. 38), y en cambio no se conoce el anhídrido del ácido fumárico.

A esta especie de isomería pertenecen diversas substancias, p. ej., el ácido *crotonónico* e *isocrotonónico*: $CH_3 - CH = CH - CO OH$; el ácido *mesa-*

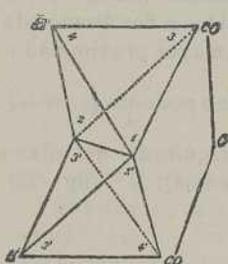


Fig. 38.

cónico y *citracónico*: $\begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2H \end{array} > C = C < \begin{array}{c} H \\ CO_2H \end{array}$, etc.

Baeyer halló que casos de isomería semejantes a los últimamente citados, se presentan también en los compuestos *cíclicos*, es decir, unidos en cadena cerrada, pero con enlaces simples. Representó entonces por Γ los compuestos que contenían carbono verdaderamente asimétrico (*asimetría absoluta*) agregando el signo $+$ o el $-$ si eran ópticamente activos, y llamó *asimetría relativa* a la de los compuestos con doble enlace (*aloisomería*) o la de

los compuestos cíclicos de valencia simple, y le asignó el signo Γ seguido de la palabra *cis* o *trans*. Así al nombre del ácido tartárico, según se trate del estereoisómero dextrógiro o levógiro, se le agregará el signo $\Gamma +$ o el $\Gamma -$ y al ácido maleico el signo Γcis y al fumárico el $\Gamma trans$, etc.

Estereoisomería del nitrógeno.

Le Bel trató de explicar la isomería de algunos compuestos nitrogenados (p. ej., el cloruro metil-etil-propil-isobutil-amónico) admitiendo también para el nitrógeno el caso de *absoluta asimetría*. Más plausible parece ser la *asimetría relativa* del nitrógeno, análoga

a la del carbono, cuando está unido con dobles enlaces; de esta manera *V. Meyer*, *Hantzsch*, *Werner* y otros, explicaron fácilmente las isomerías en las oximas, en el ácido hidroxámico, en las fenilhidrazonas, etc. En

general, una substancia de la composición $\begin{array}{c} C a b \\ || \\ N - c \end{array}$ debería dar los isóme-

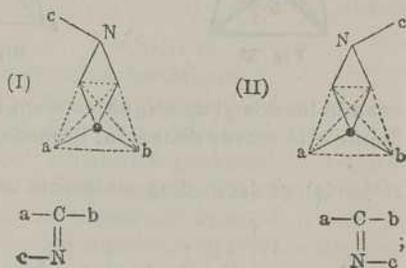


Fig. 39.

ros que pueden estar simbólicamente representados así: serie *sin* (fig. 39 I), serie *anti* (fig. 39 II).

También se han estudiado casos de isomería en los cuales el nitrógeno se comporta como elemento pentavalente. Complejos, pero interesantes, son los casos de *estereoisomería de los derivados orgánicos del cobalto* descubiertos por Werner (1911-1914) a consecuencia de sus brillantes trabajos sobre la constitución de las sales complejas de cobalto (V. *Quim. inorg.* tomo II, pág. 505).

Separación y transformación de los estereoisómeros. Los estereoisómeros, y en general los compuestos que contienen átomos de carbono asimétrico, cuando se preparan artificialmente en el laboratorio, partiendo de sustancias inactivas, resultan desde luego ópticamente inactivos, por producirse la *configuración racémica* formada por una mezcla en partes iguales de *antipodas ópticas*. En cambio, cuando las sustancias son elaboradas por los organismos vegetales o animales, resultan de ordinario ópticamente activas.

La transformación de un antípoda óptico en otro se ha obtenido a veces pasando a través de los derivados halogenados, de los cuales, separando el halógeno, ha resultado el isómero de actividad óptica opuesta (*antípoda*).

La separación de los antipodas, o de uno de ellos, contenidos en el isómero racémico, fué efectuada ya de diversos modos por Pasteur (1848). He aquí cuáles son los métodos hoy día usados:

1.º Practicando la cristalización fraccionada del isómero racémico o de algunas de sus sales a temperaturas diversas o con distintos disolventes, se llega directamente a la separación de los antipodas, o bien resultan cristalizados éstos en formas hemidrícas fácilmente separables. Para algunas sustancias, conviene preparar previamente combinaciones con alcaloides (ópticamente activos y de carácter básico, p. ej., estricnina, cinconina, etc.), y entonces, aun cuando no resulten cristales hemidrícos bien definidos, se llega a la separación por cristalización fraccionada.

2.º Mediante la acción de las *enzimas* (maltasas, emulsina, etc.: véase el capítulo de las fermentaciones), Fischer consiguió separar algunos glucósidos racémicos; Pasteur había logrado encontrar mucho antes algunas bacterias o mohos (*penicillium glaucum*, etc.) capaces de desarrollarse en una solución de la sustancia racémica, a expensas de uno solo de los antipodas ópticos, dejando intacto el otro. Este fenómeno se explica por el hecho de que las bacterias deben su actividad a sustancias específicas que ellas mismas producen (enzimas), las cuales son ópticamente activas y se comportan de manera análoga a los disolventes activos. En efecto: a veces se separan los antipodas estereoisómeros por ser desigualmente solubles en disolventes ópticamente activos.

3.º En ciertos ácidos racémicos se separan los antipodas valiéndose de su distinta *velocidad de eterificación* en presencia de un alcohol ópticamente activo; p. ej., para el ácido mandélico racémico se empleó el mentol (que es un alcohol activo), mientras que con alcoholes inactivos, la velocidad de eterificación tiene el mismo valor para los dos antipodas que forman la sustancia racémica.

4.º A menudo, calentando una sustancia ópticamente activa, entre

límites determinados de temperatura (*punto de transformación*, v. *Química inorgánica*, tomo I, pág. 290), se transforma por mitad en el antípoda óptico y así se obtiene una mezcla inactiva (compuesto racémico), como veremos, p. ej., en los ácidos lácticos; si se traspasa la temperatura de transformación, la substancia racémica puede formar *crisales mixtos* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 163), no desdoblables, y entonces la substancia se llama *seudorracémica*. Por otra parte, está probado que en ciertos compuestos halogenados la transformación ocurre también a la temperatura ordinaria, pero con una velocidad de transformación mínima; así, el éter isobutilico del ácido bromopropiónico emplea unos 3 años.

5.° R. Stoermer (1909 y 1911) ha descubierto que la forma más estable, de punto de fusión más elevado, se transforma con frecuencia en la forma más inestable mediante las radiaciones ultravioletas (lámparas de vapores de mercurio: v. *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 334 y tomo II, pág. 263), y esto sucede especialmente con los compuestos etilénicos (excepto el ácido crotonico); así se demostró que el ácido cumarínico era el aloisómero *cis* del ácido *o*-cumárico. En tal caso la luz es un manantial de energía y los aloisómeros *cis* constituyen la forma más rica en energía; a menudo estos aloisómeros no se pueden obtener por otros métodos, y ni aun con prolongado reposo se retransforman en el isómero más estable.

Homología e isología

Volviendo a los compuestos más sencillos, formados únicamente por hidrógeno y carbono, y recordando las concatenaciones de los átomos de carbono, mediante las cuales representamos muchísimos compuestos orgánicos, veremos fácilmente cuál es el procedimiento para obtener cadenas cada vez más largas y complejas. Si partimos del compuesto más sencillo, *metano* (o gas de los pantanos) CH_4 , podremos substituir en él un átomo de hidrógeno por uno de otro elemento, y aun condensar dos de los residuos monovalentes CH_2 en un solo compuesto $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$, y así obtendremos el *etano* (C_2H_6). Mas también en este compuesto podemos substituir un átomo de hidrógeno por otro residuo $-\text{CH}_3$, y entonces tendremos el *propano*, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, es decir, C_3H_8 , y continuando en la misma forma se llega al *butano* $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, es decir, C_4H_{10} , y luego al *pentano* C_5H_{12} , al *exano* C_6H_{14} , etc.

Esta serie de compuestos de estructura análoga, tiene también muchas propiedades químicas y físicas análogas para todos los términos y se llama *serie homóloga*.

Para los derivados del metano, podemos representar la serie por la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, y así cada término se diferenciará del homólogo inmediatamente superior o inmediatamente inferior, por CH_2 en más o en menos. Si en todos los compuestos sencillos de esta serie homóloga del metano substituímos sucesivamente un solo átomo de hidrógeno del grupo CH_3 por el residuo oxhidrílico OH (característico de los alcoholes), obtendremos una serie homóloga de alcoholes: CH_3 , OH alcohol metí-

lico, $C_2H_5 \cdot OH$ alcohol etílico, etc., y lo mismo ocurrirá con los aldehidos, con los ácidos, con los cloroderivados, etc.

Los compuestos homólogos de la serie del metano difieren siempre en el grupo CH_2 o en un múltiplo del mismo.

Existen también otras series de cadenas en las cuales existen dobles valencias (es decir, series de compuestos incompletamente saturados); estas series no saturadas se llaman *isólogas* de la primera, y sus compuestos, en igualdad de número de átomos de carbono, contienen menos hidrógeno que los de la primera ($C_n H_{2n}$, o también $C_n H_{2n-2}$).

Así, el *etano* es isólogo del compuesto de dos átomos de carbono de la serie no saturada $CH_2 = CH_2$ (etileno) o $CH \equiv CH$ (acetileno), etc.

La homología está determinada por la tetravalencia del carbono, y por consiguiente el número total de los átomos de hidrógeno en los hidrocarburos es siempre par, es decir, divisible por dos, y cuando los átomos de H están substituídos por otros elementos, la suma de los átomos de cuantivalencia impar (Cl, P, N, As) y la de los átomos de H no reemplazados, debe dar en todo caso un número par.

Propiedades físicas de las sustancias orgánicas relacionadas con la composición y constitución química

Ciertas propiedades físicas son a menudo comunes a grupos enteros de sustancias homólogas o isómeras, o se diferencian gradualmente al variar la composición química. Muchas veces también el conocimiento de las propiedades físicas contribuye eficazmente al descubrimiento de la verdadera constitución química de las sustancias orgánicas.

Forma cristalina. La forma cristalina de una sustancia orgánica es muy importante, porque se puede utilizar con frecuencia para distinguir netamente y con toda seguridad dos compuestos. Dos sustancias isómeras tienen siempre formas cristalográficas distintas.

Conócense también numerosos casos de *dimorfismo* y de *polimorfismo* (*Quim. inorg.* tomo I), pero una de las formas es siempre más estable que las otras.

Hemos estudiado ya las relaciones que existen entre la forma cristalina y la constitución en los estereoisómeros, los cuales se distinguen sólo en la *enantiomorfía* de sus cristales.

P. Groth ha hallado también la ley de la *morfotropía*, según la cual ocurre un cambio regular en la forma cristalina de los compuestos cuando en éstos se realizan substituciones con nuevos átomos o grupos.

Las relaciones entre la forma cristalina y la constitución química de las sustancias está todavía poco estudiada.

Solubilidad. Los hidrocarburos y sus productos de substitución son poco o nada solubles en agua, pero casi todos son solubles en alcohol y en el éter. En cuanto a los alcoholes, a los aldehidos y a los ácidos, son solubles en agua los primeros términos de las distintas series homólogas, y la

solubilidad disminuye a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la molécula; en cambio son relativamente solubles en alcohol y en éter. Los alcoholes polivalentes (glicerina, manita, etc.) son solubles en el agua, pero no en el éter.

Los compuestos de la serie aromática, en general, son algo menos solubles en alcohol y en agua que los correspondientes compuestos de la serie grasa.

Una substancia simultáneamente en presencia de dos disolventes que no se mezclan (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 131), se disuelve en cada uno de ellos en una proporción constante, independiente del volumen relativo de los dos disolventes, pero dependiente de la concentración y de la temperatura; así se halló que para separar con éter una substancia disuelta en agua, se obtiene un resultado más fácil y completo, si en vez de agitar pocas veces con mucho éter, se agita muchas veces con poco éter.

De dos isómeros, se disuelve más fácilmente el de punto de fusión más bajo.

Peso específico. Los compuestos isómeros tienen pesos específicos diferentes, pero los de los hidrocarburos normales $C_n H_{2n+2}$ se aproximan a medida que aumenta el número de átomos de carbono; a partir del $C_{16} H_{34}$ casi se confunden, aproximándose al valor 0,78. Los ácidos grasos monobásicos, al comienzo de su serie, tienen un peso específico superior a 1, pero éste disminuye al aumentar en la molécula el número de los átomos de carbono.

Volumen molecular. Creyóse durante muchos años que se podían deducir algunas reglas importantes del *volumen molecular* de los compuestos orgánicos, o sea, del cociente que se obtiene dividiendo el peso molecular (M) por el peso específico (P), es decir, $\frac{M}{P}$.

En 1842, *Kopp* había hallado, en efecto, que en los líquidos a la temperatura de ebullición, el volumen molecular es muy aproximadamente igual a la suma de los volúmenes atómicos de los elementos componentes. Para los compuestos homólogos, de la misma serie, el volumen molecular aumenta aproximadamente 22 por cada grupo atómico CH_2 en más. Pero con los estudios recientes (*Lossen, R. Schiff, Hortsmann, Traube*, etc.) se ha hallado que aquellas regularidades eran muy relativas y que los compuestos isómeros no tienen igual volumen molecular. En la serie no saturada, cada doble enlace aumenta el volumen molecular, y en los compuestos de cadena cerrada el volumen molecular es siempre menor que en los correspondientes isómeros de cadena abierta con dobles valencias. Se ve, pues, que el volumen molecular, en general, no sólo depende de los factores *aditivos* (es decir, de la suma de los volúmenes atómicos de *Kopp*), sino también de factores *constitutivos* (diversidad de enlace entre los átomos de carbono).

Punto de fusión. Entre dos isómeros, posee más elevado punto de fusión el de estructura más simétrica. En una misma serie, los puntos de fusión son oscilantes, de suerte que los términos de número impar de átomos de carbono tienen el punto de fusión más bajo que los inmediata-

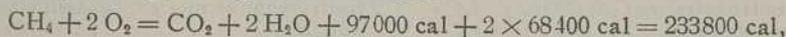
mente inferiores de número par. Otras reglas menos importantes existen, pero presentan numerosas excepciones. Una mezcla de dos sustancias preparada en proporción conveniente, tiene a veces un punto de fusión inferior a los de los componentes.

Punto de ebullición. En los compuestos correspondientes a la misma serie, el punto de ebullición se eleva al elevarse el peso molecular, en la proporción de unos 20° por cada CH₂ en la serie del alcohol metílico y del ácido fórmico, y en la de unos 30° para los derivados metilados en el núcleo del benceno. Los hidrocarburos isólogos, es decir, de igual número de átomos de carbono, pero de distinta serie (derivados del metano, del etileno o del acetileno), tienen puntos de ebullición muy próximos.

Entre compuestos isómeros de la serie alifática, el normal hierve a temperatura más elevada, y cuanto más ramificada está la cadena, tanto más bajo es el punto de ebullición.

La sustitución de hidrógeno por halógenos o por el grupo oxhidrílico eleva el punto de ebullición. Los éteres hierven a temperatura más baja que los correspondientes alcoholes isómeros.

Calor de combustión y calor de formación partiendo de los elementos (*Quím. inorg.*, tomo I, págs. 86, 157, 655). La ley de Hess-Berthelot dice que la diferencia entre el calor de combustión de dos sistemas químicos equivalentes es igual al calor desarrollado en la transformación de un sistema en otro. En general, podremos calcular el calor de formación partiendo de los elementos de un compuesto orgánico restando su calor de combustión de la suma de los calores de combustión de los elementos que lo componen. He aquí un ejemplo: El calor de combustión del metano CH₄, a volumen constante, es de 211900 calorías; el calor de combustión del carbono (C + O₂ = CO₂) se sabe que es de 97000 calorías; y el calor de combustión del hidrógeno (H₂ + O = H₂O) es de 68400 calorías. La combustión completa del metano está expresada por la siguiente ecuación:



correspondiente a la suma de los calores de combustión de los elementos componentes del metano; por consiguiente, su calor de formación a partir de los elementos (C + H₄ = CH₄) será igual a

$$233800 - 211900 = 21900 \text{ cal},$$

que representan también el calor necesario para descomponer el metano en sus elementos, es decir, para que pueda iniciarse la combustión. Dado el calor de combustión de 340000 cal para el alcohol etílico, de 210000 cal para el ácido acético y de 554000 cal para el acetato etílico, el calor de formación de este último, a partir de los dos primeros, será:

$$340000 + 210000 - 554000 = -4000 \text{ cal}.$$

En las series análogas de las parafinas y olefinas, una diferencia de CH₂ va acompañada de una variación de 150000 hasta 160000 cal en el calor de combustión molecular.

Los compuestos isómeros tienen igual calor de combustión si son químicamente semejantes, p. ej., el éter metilacético, CH₃ CO₂ CH₃, y el éter

etilfórmico, $\text{HCO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, pero lo tienen distinto cuando son de distinta naturaleza química, p. ej., alcohol alílico $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ y acetona $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$. Los compuestos con enlaces múltiples de la serie grasa dan un calor de combustión superior al de los correspondientes isómeros cíclicos.

Estos cálculos tienen importancia en diversas cuestiones, y particularmente en la evaluación de la energía producida en los organismos por la transformación de los diversos alimentos. Véase también el capítulo de las materias explosivas (1).

Calor de neutralización: Es el mismo para todos los ácidos orgánicos, e igual a 13700 cal (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 141), con tal que no sean descompuestas por el agua las sales resultantes: en los *fenoles* (compuestos cíclicos que contienen OH) el calor de neutralización es aproximadamente la mitad o algo más si el carácter ácido está reforzado por grupos NO_2 ; en los alcoholes es casi nulo.

Propiedades ópticas: 1. COLOR. La mayor parte de los compuestos orgánicos son incoloros, pero si contienen yodo, o el grupo nítrico NO_2 , o el N unido por doble enlace ($-\text{N}=\text{N}-$) o dos átomos de oxígeno unidos (O_2), se obtienen generalmente compuestos colorados, especialmente en la serie aromática.

En el capítulo de las *materias colorantes* están descritas con detalle las maravillosas relaciones entre la constitución química de los compuestos orgánicos y su color.

(1) He aquí el *calor de formación*, a partir de los elementos, de algunos compuestos orgánicos, expresado en grandes calorías por molécula-gramo:

Naftalina C_{10}H_8 : sólida . . .	-42 Cal.	Alcohol metílico CH_3OH : líq. . .	62 Cal.
Nitronaftalina $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$: sól.	-14,7 >	> etílico $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: > . . .	70,5 >
Binitronaftalina $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$: s.	-5,7 >	Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: > . . .	34,5 >
Trinitronaftalina $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$: s.	3,3 >	Trinitrofenol (ác. picrico) $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$:	
Acetileno C_2H_2 . . . gas . . .	-61,4 >	sólido.	49,1 Cal.
Etileno C_2H_4	-15,4 >	Picrato de K: $\text{C}_6\text{H}_2\text{OK}(\text{NO}_2)_3$: sól.	117,5 >
Benceno C_6H_6	-10,2 >	> amónico sólido.	80,1 >
Nitrobenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$: líquido	4,2 >	Eter $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ { gas	65,3 >
Binitrobenceno $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$: sól.	12,7 >	líquido	72 >
Manita $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8$: sólida	320 >	Glicerina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$: líquida.	165,5 >
Nitromanita $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{12}$: sól.	179,1 >	Trinitroglicerina $2 \text{C}_3\text{H}_5 (\text{ONO}_2)_3$: lí-	
Fulminato de mercurio $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Hg}$: sól.	-62,9 Cal.	quida.	196 Cal.
Antraceno $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$: sólido.	-42,4 >	Celulosa (algodón) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$: sól.	227 >
		Nitrocelulosa sólida	624-696-706 >

He aquí además el *calor de combustión* de algunos compuestos orgánicos: alcohol etílico 340 cal, alcohol metílico 182,2, manita 727, celulosa 680, ácido tereftálico 771, difenilo 1494, azúcar de caña 1355, ácido acético 210, ácido benzoico 772, acetato etílico 554, urea 152, benzol 779,8, dihidrobenzol 848, tetrahidrobenzol 892, toluol 933, exano 991,2, metano 211,9, etano 370,4, propano 529,2, trimetilmetileno 687,2, etileno 333,4, propileno 492,7, trimetileno 499,4, isobutileno 650,6, cloruro metílico 164,7, cloruro etílico 321,9, cloruro propílico 480,2, cloroformo 70,5, dinitrobenzol (o, m, p) 700 aprox., trinitrobenzol 666-681, ácido succínico 357, ácido azelaico 1141, ácido erúico 3297, ácido tribrasidínico 10236, glucosa 674, ácido oxálico 60,2, ácido fórmico 62,8, ácido cianhídrico 152,3, naftalina 1233,6, fenol 732, pirogalol 639.

2. REFRACCIÓN. Es la desviación que experimenta un rayo luminoso (homogéneo o monocromático: p. ej., de luz amarilla del sodio) que atraviesa cuerpos transparentes; y varía al variar la substancia. El índice de refracción n depende de la temperatura y del peso específico (d) de las substancias. La constante de refracción R (o poder refringente específico), $\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \times \frac{1}{d} = R$, es casi independiente de la temperatura. Multiplicando este valor por el peso molecular P , se obtiene la refracción molecular $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \times \frac{P}{d}$, la cual es la misma para los verdaderos isómeros y experimenta iguales cambios por diferencias de composición de la misma naturaleza.

La refracción molecular de un compuesto es aproximadamente igual a la suma de las refracciones atómicas elementales, pero los enlaces dobles y triples del carbono tienen notable influencia y por lo tanto se pueden descubrir en un compuesto orgánico mediante la refracción; así se distinguen con frecuencia los verdaderos dobles enlaces de la serie alifática, de los cíclicos del benceno.

3. LUZ POLARIZADA. Dada la importancia de este fenómeno para grupos enteros de substancias orgánicas, creemos oportuno recordar en una nota las nociones fundamentales acerca de la luz polarizada (1).

(1) Se sabe que las ondas luminosas de la luz blanca se propagan por el éter cósmico con una velocidad de unos 300000 kilómetros por segundo y que la Física posee instrumentos que permiten medir el tiempo empleado por la luz en recorrer un espacio de pocos metros: ya *Foucault* había medido el tiempo empleado por la luz en recorrer una distancia de 120 m (o sea $\frac{1}{100000000}$ segundos).

Estudiando los fenómenos de interferencia de los rayos luminosos, se pudo demostrar que las ondulaciones del éter no eran longitudinales, es decir, no se verificaban en el sentido de la propagación del rayo luminoso, sino que las partículas del éter vibraban en todos sentidos, en un plano perpendicular a la dirección del rayo (la figura 40 representa la sección transversal de un rayo); en cambio, la propagación del sonido se verifica mediante ondulaciones longitudinales en la misma dirección de propagación.

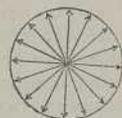


Fig. 40.

Cuando un rayo de luz penetra en un líquido o sólido transparente, pero no cristalizado, o en un cristal del sistema regular (cubo o tetraedro), da siempre un solo rayo refractado; cuando penetra en cristales del sistema romboédrico, se obtienen dos rayos refractados, a saber, uno *extraordinario* y uno *ordinario*; cuando el rayo penetra en un cristal de cualquier otro sistema, se obtienen dos rayos refractados, pero se comportan *ambos* como rayos *extraordinarios*, pues ninguno cumple la ley de la refracción según la cual no es desviado o refractado el rayo incidente perpendicular a la superficie de un medio de caras paralelas.

Si un rayo luminoso Ji (fig. 41) tropieza con un cristal romboédrico de espato de Islandia, perpendicularmente a la cara $ABCD$, el rayo se divide en dos. El uno io prosigue su marcha en la misma dirección; el otro ie es desviado, pero

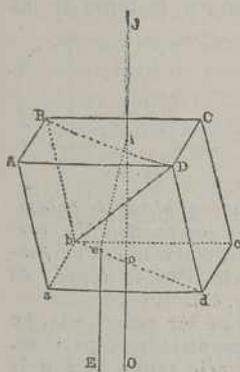


Fig. 41.

Llámanse *ópticamente activas* las substancias orgánicas que desvían al plano de la luz polarizada. Algunas de ellas ejercen esta acción sólo en estado cristalino (no en estado amorfo o en disolución) y por consiguiente la

al salir del cristal recobra la dirección *e E*, paralela a la primitiva. Los dos rayos paralelos que salen del cristal poseen la misma luminosidad, pero mientras el *o O* sigue las leyes ordinarias de la refracción y se llama rayo *ordinario*, el *e E* no las sigue, y se denomina rayo *extraordinario*.

Si se hace girar el cristal alrededor de un eje ideal formado por el rayo incidente *J i*, la posición del rayo *o O* no cambia, pero el *e E* gira en el mismo sentido que el cristal. El rayo extraordinario *i e* se encuentra siempre en el plano de la *sección principal* del cristal *d b B D*, la cual pasa por el eje principal del cristal *b D* o le es paralela. Los dos rayos que salen del cristal tienen, empero, propiedades distintas de las del rayo incidente *J i*: en efecto, tomando uno cualquiera de ellos (*e E* u *o O*) y dirigiéndolo a otro romboedro de espato de Islandia, se obtendrán también otros dos rayos (*doble refracción*), pero de intensidad

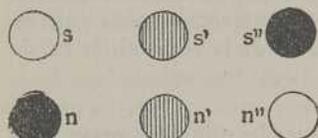


Fig. 42.

luminosa variable, dependiente de la posición relativa de los dos cristales de espato. Si uno de los rayos procedentes del primer cristal se dirige normalmente al segundo, y éste tiene su sección principal paralela a la del primero, no se observa doble refracción, saliendo del segundo cristal un solo rayo luminoso (*s* de la figura 42; el segundo rayo hipotético *n* invisible, está indicado en negro en la figura). Si se hace girar el segundo cristal alrededor del eje ideal correspondiente al rayo *o O*, aparece en seguida un segundo rayo (extraordinario), es decir, ocurre la doble refracción, y mientras la intensidad luminosa del nuevo rayo va aumentando, la del primero va debilitándose; y cuando las secciones principales de los dos cristales forman un ángulo de 45° , los dos rayos presentan igual intensidad luminosa (*s'n'*). Prosiguiendo el giro del cristal, el rayo extraordinario va aumentando en luminosidad, mientras el primero (ordinario) va perdiendo intensidad; y cuando las secciones principales de los dos cristales son perpendiculares entre sí, la intensidad luminosa del rayo ordinario (*s''*) es nula (es decir, el rayo no existe) y en cambio el rayo extraordinario ha adquirido la intensidad máxima (*n''*). Los rayos luminosos que salen del segundo romboedro se distinguen por lo tanto de los que salen del primero, porque éstos no cambian de intensidad al girar el prisma, y los del segundo cristal la cambian.

Los rayos que emergen del primer prisma se llaman *polarizados* y se distinguen de los rayos comunes de luz, en que aquéllos, al atravesar un segundo cristal birrefringente experimentan los expresados cambios. Un rayo polarizado pasa como *rayo ordinario* a través del segundo romboedro sólo en el caso de que el *plano de polarización* del rayo sea paralelo a la sección principal del nuevo romboedro. Y entonces se tiene que el plano de polarización del rayo ordinario polarizado es *perpendicular* al plano de polarización del rayo extraordinario. Por lo tanto, los rayos *E* y *O* vibran en planos perpendiculares entre sí (fig. 43).

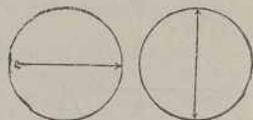


Fig. 43.

POLARIZACIÓN POR REFLEXIÓN. Pueden obtenerse rayos de luz polarizada, no sólo por doble refracción, sino también *por reflexión* en condiciones especiales, p. ej., cuando un rayo luminoso cae sobre una lámina de vidrio según un ángulo de incidencia de $54^\circ 35'$.

También se obtiene luz polarizada por refracción sencilla, cuando un rayo de luz pasa a través de una serie de láminas de vidrio superpuestas.

La luz polarizada por su paso a través de una lámina de turmalina debe aparentemente su polarización a la refracción sencilla, pero en realidad se trata de una verdadera doble refracción, combinada con la absorción por la misma turmalina, de uno de los rayos refractados.

acción sobre la luz polarizada es debida en tal caso a la especial agregación de las moléculas; muy pocas se presentan activas en estado cristalino y en estado amorfo. Muchas, por fin, se presentan en solución ópticamente activas (azúcares, etc.), y por lo tanto el fenómeno depende de la agregación especial de los átomos o grupos atómicos en la molécula. Lo mismo cabe decir de las substancias, como el alcanfor y la esencia de trementina, que en estado de vapor presentan actividad óptica.

Cuanto mayores son el espesor y la concentración de la solución (p = gr de substancia disueltos en 100 gr de solución) que la luz debe atravesar, tanto mayor es la rotación del plano de polarización. Refiriendo la rotación observada a un espesor de 10 cm de solución que contenga 1 gr de substancia pura en 1 cm³ ($= \frac{p}{100} \times d$, representando por d el peso específico de la solución), se obtiene el *poder rotatorio específico* α de la substancia estudiada, para la luz amarilla del sodio (raya D del espectro) (1), mediante la siguiente fórmula (l = espesor en dm):

$$[\alpha]_D = \frac{100 \alpha}{l \times d \times p} \quad \left(\right.$$

Para substancias líquidas activas, examinadas sin disolvente,

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

El *poder rotatorio molecular* $[M]$ para un peso molecular M , se obtiene así

$$[M] = \frac{M \times [\alpha]}{100}$$

Para un disolvente determinado y una concentración y temperatura dadas, se obtiene para cada substancia activa (y lo son todas las que contienen algún *carbono asimétrico*, pág. 28) un poder rotatorio específico, constante y característico, con rotación hacia la derecha (+) o hacia la izquierda (-). Varía este poder con el disolvente y con el grado de disociación electrolítica del mismo, aumenta con la dilución y disminuye con la temperatura; para determinaciones de confrontación, se opera a 20° y el valor obtenido se indica así: $[\alpha]_{D 20^\circ}$. Con repetidas determinaciones y concentraciones más bien elevadas se logra determinar la influencia debida al disolvente, y restando el valor de la misma se obtiene la verdadera rotación específica. Las soluciones recientes de algunos azúcares presentan el fenómeno de la *multi-rotación*, pero ésta desaparece con el tiempo y por la ebullición, y entonces se obtiene la rotación normal.

Esta importante propiedad de los compuestos ópticamente activos se estudia mediante aparatos especiales llamados *polarímetros*, usados especialmente en el análisis de los azúcares (y entonces se llaman también *sacarímetros*); hablaremos de ellos en el capítulo destinado al estudio de los azúcares.

(1) El ángulo de rotación varía con la longitud de onda luminosa: es mayor para los rayos violetas (que poseen menor longitud de onda y son más refractados) y menor para los rayos rojos (de mayor longitud de onda y menos refrangibles).

Poder rotatorio magnético. Los líquidos inactivos, situados en un campo magnético, hacen girar en mayor o menor grado al plano de polarización de la luz, según la composición química, la intensidad del campo magnético, el espesor del líquido atravesado por la luz, la longitud de onda de la misma y la temperatura. En muchos casos se ha descubierto y confirmado la constitución de una substancia, determinando el valor de la *rotación molecular* magnética.

Conductibilidad eléctrica. Por lo que respecta a este asunto nos referimos al capítulo del tomo I de *Quím. inorg.* en que se ha expuesto detalladamente la disociación electrolítica y la teoría de los iones (págs. 132 y siguientes), porque lo dicho allí es también válido para los compuestos orgánicos, especialmente en lo referente a la conductibilidad de las sales, de los ácidos, de las bases, etc.

Clasificación de las substancias orgánicas

Comúnmente se dividen las substancias orgánicas en dos grandes series:

1.^a La de los derivados del carbono *de cadena abierta* o *derivados del metano*, llamados también *compuestos de la serie grasa* o *alifática*, porque a ella corresponden todas las grasas y muchos de sus derivados. Comprende esta serie dos grupos de substancias: el de los compuestos *saturados* o *derivados de las parafinas* ($C_n H_{2n+2}$) y el de los compuestos *no saturados* (*olefinas* $C_n H_{2n}$ y derivados del *acetileno* $C_n H_{2n-2}$).

2.^a La de los derivados del carbono *de cadena cerrada*, que se subdivide en:

a) grupo de los compuestos *isocíclicos* o *carbocíclicos*, cuya cadena cerrada está formada por núcleos de seis átomos de carbono con seis valencias libres ($C_n H_{2n-6}$, *derivados del benceno* o *compuestos aromáticos*), o por condensaciones de esos núcleos, o por núcleos más hidrogenados con variados números de átomos de carbono (*cicloparafinas* y *cicloolefinas* o *derivados polimetilénicos*);

b) grupo de los compuestos *heterocíclicos*, cuya cadena cerrada está formada por otros átomos (N, P, S, O, etc.) además de los de carbono.

Los compuestos hidrogenados del carbono se llaman *hidrocarburos*, y se denominan *saturados* cuando los átomos de carbono están unidos entre sí por enlaces simples, y por lo tanto, las restantes valencias están enteramente saturadas por hidrógeno. Estos hidrocarburos saturados no pueden combinarse con una nueva cantidad de hidrógeno.

La serie de los hidrocarburos que contienen átomos de carbono unidos por dobles o triples enlaces, se llama serie de los *hidrocarburos no saturados*, y estos compuestos pueden unirse con ulteriores cantidades de hidrógeno para transformarse en hidrocarburos saturados. Otras importantes series de hidrocarburos son las de cadena cerrada, que estudiaremos en la tercera parte de este tratado (tomo II).

Ordinariamente, en las series homólogas, por el aumento del número de átomos de carbono, los compuestos pasan del estado gaseoso al estado

líquido y al sólido; así, p. ej., el ácido fórmico, con un solo átomo de carbono, es líquido y hierve a 99° , y el correspondiente ácido homólogo con 16 átomos de carbono es sólido y hierve a más de 300° .

Nomenclatura oficial

A causa del continuo desarrollo de la Química orgánica y al multiplicarse el número de sustancias nuevas, sintióse la necesidad de una denominación racional que facilitase a todos la orientación en medio de estas miríadas de compuestos. Para que la nueva nomenclatura fuese eficaz, debía tener carácter internacional; único medio de que se evitara de una vez la enorme confusión que existía en la denominación de los compuestos químicos, cuyos nombres se referían, ora a la substancia de que se había partido para formarlos, ora al nuevo grupo a que pertenecían, ora al uso a que estaban destinados, ora a su constitución molecular, etc., hasta el extremo de que a una sola substancia se la llegaba a conocer por cuatro o cinco nombres.

En 1892, en un Congreso internacional de químicos celebrado en Ginebra, presentó una comisión de químicos de todos los países una nomenclatura general de los compuestos orgánicos, que paso a paso se ha ido introduciendo en la literatura química, y aun no estando acertada en todos sus puntos, ha prestado un buen auxilio para simplificar las denominaciones y disminuir la confusión.

Siguiendo sólo en parte las normas ya propuestas por *Kolbe* muchos años atrás, la nueva nomenclatura deriva los nombres de todos los compuestos de los nombres de los hidrocarburos fundamentales a los cuales dichos compuestos se pueden referir, tanto por contener igual número de átomos de carbono, como por el sistema de enlaces. Así, cuando al nombre fundamental de un hidrocarburo saturado: metano, etano, propano, butano, exano, eptano, etc., se le adiciona el sufijo *ol*, se significa la presencia del grupo oxhidrilo —OH, y por lo tanto de un alcohol, p. ej.: *metanol* = alcohol metílico; *etanol* = alcohol etílico, etc. Con el sufijo *al* se indica la presencia del grupo correspondiente a los aldehidos

($-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$), y así, p. ej., *metanal* = aldehido fórmico; *etanal* = aldehido

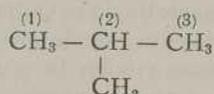
acético, etc. El sufijo *ona* corresponde al grupo *quetónico* ($-\text{CO}-$), y así tendremos: *propanona* = acetona ordinaria, etc. El sufijo *oico* corresponde a todos los ácidos orgánicos, por contener todos ellos el grupo *car-*

boxilo ($-\text{CO}_2\text{H}$ o sea $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$), y así tendremos: *metanoico* (= ácido

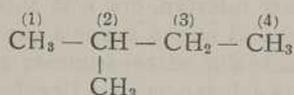
fórmico); *etanoico* (= ácido acético); *propanoico* (= ácido propiónico), *butanoico*, *pentanoico*, etc.

Para los hidrocarburos no saturados con doble enlace, el hidrocarburo fundamental, etileno, se distingue con el nombre de *eteno*; y al fundamental de los de triple enlace (acetileno) se le ha dado el nombre de *etino*.

En la serie saturada de los hidrocarburos, los isómeros de cadena ramificada se denominan refiriéndolos al *hidrocarburo normal* (es decir, no ramificado) de cadena más larga, existente en la molécula, numerando progresivamente sus átomos de carbono, empezando por el extremo más próximo al punto de partida de la ramificación. El nombre se forma empezando por el del residuo de la cadena lateral (1), al cual sigue el número correspondiente al átomo de carbono de la cadena principal del cual parte la ramificación, y se termina con el nombre del hidrocarburo normal. Por ejemplo:

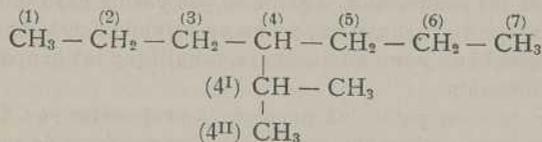


lleva el nombre oficial de *metil . 2 . propano* (algunos lo llaman también *propil . 2 . metano*) y el isopentano



se llama oficialmente *metil . 2 . butano*.

Cuando la cadena ramificada se ramifica a su vez, se añaden nuevas numeraciones: así, el isodecano se numera en esta forma:



y lleva el nombre oficial de *meto . 4^I . etil . 4 . eptano*.

(1) Los nombres de los *residuos de los hidrocarburos*, llamados también *alquilos*, se forman con la raíz del nombre del correspondiente hidrocarburo fundamental y el sufixo *ilo* o *il*; así, al metano CH_4 corresponderá el *metilo* $-\text{CH}_3$; al etano C_2H_6 corresponderá el *etilo* $-\text{C}_2\text{H}_5$; y a éstos seguirán el *propilo* $-\text{C}_3\text{H}_7$; el *butilo* $-\text{C}_4\text{H}_9$, etc.

SEGUNDA PARTE

DERIVADOS DEL METANO

AA.—HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos forman un numerosísimo e importante grupo de sustancias orgánicas, compuestas solamente de hidrógeno y carbono, y que pueden dar origen a otras muchas sustancias, por substitución parcial o total del hidrógeno por otros elementos o grupos químicos.

Por las razones expuestas en la página 42, los hidrocarburos se dividen en dos grandes grupos: hidrocarburos saturados e hidrocarburos no saturados.

a) Hidrocarburos saturados

Llámanse saturados porque las uniones entre los átomos de carbono son simples y todas las valencias están saturadas, por lo cual no se les puede *adicionar* hidrógeno, cloro, bromo, yodo, ozono, etc.; y si bien los halógenos reaccionan con estos hidrocarburos (el fluor reacciona con el metano hasta a -187°) lo verifican *substituyendo* átomos de hidrógeno.

Llámanse también *parafinas* porque, como las verdaderas parafinas sólidas ordinarias, todos ellos resisten *en frío* a la acción del ácido crómico, del permanganato potásico, de los ácidos sulfúrico y nítrico concentrados y son ordinariamente compuestos casi indiferentes. Pero en caliente, los oxidantes enérgicos los transforman más o menos completamente en CO_2 y H_2O .

En general, estos hidrocarburos son insolubles en el agua y sólo parcialmente solubles en alcohol; en cambio se disuelven casi todos en el éter.

De las *cadenas abiertas, rectas o continuas (normales) y ramificadas (isómeros)* ya se ha hablado en las páginas 24 y 42 y pudimos ver cómo a partir del hidrocarburo C_4H_{10} iba aumentando rápidamente el número de isómeros, que es 2 para el butano, 3 para el pentano C_5H_{12} , 5 para el exano C_6H_{14} , todos ellos conocidos, etc. Cuando se llega al $C_{12}H_{26}$, el número de isómeros de estructura, teóricamente posibles, es ya de 355, y de 892 para el $C_{19}H_{40}$, pero sólo algunos de ellos son conocidos. Todos los términos de la serie de las parafinas se pueden representar por la fórmula general $C_n H_{2n+2}$.

En la tabla de la página 47 figura el nombre, la fórmula bruta, el punto de ebullición y el de fusión de los principales hidrocarburos conocidos. La nomenclatura oficial se expuso en la página 43. Los primeros términos de la serie son gaseosos, los siguientes son líquidos hasta el C_{15} , y luego sólidos; los puntos de fusión y de ebullición aumentan al crecer el peso molecular (pág. 36).

Formación natural y métodos generales de producción. — En la Naturaleza se encuentran abundantísimos los hidrocarburos, desde los términos más bajos, gaseosos, hasta los más elevados, sólidos (parafinas) como componentes casi exclusivos del petróleo, especialmente del petróleo americano, no siendo fácil separar los distintos miembros de mezclas tan complejas.

En muchas emanaciones naturales de gases inflamables abundan el metano y algo el etano, y los hidrocarburos sólidos se hallan también en la *ozokerita*.

Los hidrocarburos saturados, gaseosos, líquidos y sólidos, se forman abundantemente en la destilación seca de la madera, del lignito, de los esquistos bituminosos y del carbón de piedra, especialmente del *boghead* y del *cannelcoal*, que son muy ricos en hidrógeno (v. *Gas del alumbrado*); también se forman hidrocarburos semejantes al petróleo y otros gaseosos destilando fuertemente los residuos del petróleo (procedimiento *Cracking*) o las grasas, a presión.

De los numerosos métodos sintéticos de preparación de los hidrocarburos saturados, recordaremos sólo los más importantes.

a) Obiénesse a voluntad un término cualquiera de la serie, reduciendo los compuestos halogenados de los hidrocarburos (obtenidos de los alcoholes con los hidrácidos) mediante *hidrógeno nascente* (producido por la amalgama de sodio, por solución de sodio en alcohol absoluto, por $Zn + HCl$, o calentando a 160° zinc y agua) o bien aun mediante el ácido yodhídrico (HI), especialmente en presencia del fósforo rojo (con el cual se consigue volver a convertir el I en IH): $C_2H_5I + H_2 = HI + C_2H_6$; $C_2H_5I + HI = I_2 + C_2H_6$ (véase más adelante la tabla de los hidrocarburos halogenados).

b) Los alcoholes, con ácido yodhídrico, en caliente, dan parafinas: $C_2H_5OH + 2HI = H_2O + I_2 + C_2H_6$.

c) Mediante los zincalkilos tratados con agua, verificándose la reacción: $Zn(C_2H_5)_2 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6$.

d) De los hidrocarburos no saturados, con H, calentando, p. ej., acetileno e hidrógeno a $400-500^\circ$, o en presencia de negro de platino.

HIDROCARBUROS SATURADOS $C_n H_{2n+2}$

(después del exano sólo figuran los normales).

		Punto de fusión	Punto de ebullición	Peso específico
CH ₄	Metano	-184°	-164° (760 mm)	0,415 (-164°) 0,555 (0°, 760 mm)
C ₂ H ₆	Etano	-172,1	-84,1 (749 mm) (0° con 23,8 atm)	0,445 (0°)
C ₃ H ₈	Propano	-45	-44,5 (0° con 5 atm)	0,535 (0° líq.)
C ₄ H ₁₀	Butanos { normal	-	+ 1	0,600 (0°)
	{ isobutano	-	-17	0,6029 "
C ₅ H ₁₂	Pentanos { normal	-200	+ 36,3	0,454 "
	{ isopentano	-	+ 30,4	0,622 "
	{ terciario	-20	+ 9	-
C ₆ H ₁₄	Exanos { normal	-	69	0,6603 } a 20°
	{ dimetilisopro-	-		
	{ pilmetano	-	58	0,666 }
	{ dimetilpropil-	-		
	{ metano	-	62	0,6766 (0°)
	{ metildietilme-	-	64	0,677 }
	{ tano	-		
	{ trimetiletilme-	-	49,6	0,6488 }
	{ tano	-		
C ₇ H ₁₆	Eptano	-	98,3	0,683 } a 20°
C ₈ H ₁₈	Octano	-	125,8	0,702 }
C ₉ H ₂₀	Nonano	-51	150	0,718 }
C ₁₀ H ₂₂	Decano	-31	173	0,7467 }
C ₁₁ H ₂₄	Undecano	-26	196	0,7581 }
C ₁₂ H ₂₆	Dodecano	-12	215	0,7684 }
C ₁₃ H ₂₈	Tridecano	-6	234	0,775 }
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecano	+ 4	252	0,775 }
C ₁₅ H ₃₂	Pentadecano	+ 10	270	0,776 }
C ₁₆ H ₃₄	Exadecano	18	287	0,775 }
C ₁₇ H ₃₆	Eptadecano	22	303	0,777 }
C ₁₈ H ₃₈	Octododecano	28	317	0,777 }
C ₁₉ H ₄₀	Nonododecano	32	330	0,777 }
C ₂₀ H ₄₂	Eicosano	37	205	0,778 }
C ₂₁ H ₄₄	Eneicosano	40	215	0,778 }
C ₂₂ H ₄₆	Docosano	44	224	0,778 }
C ₂₃ H ₄₈	Tricosano	48	234	0,779 }
C ₂₄ H ₅₀	Tetracosano	51	243	0,779 }
C ₂₅ H ₅₂	Pentacosano	53,5	-	- }
C ₂₆ H ₅₄	Exacosano	58	-	- }
C ₂₇ H ₅₆	Eptacosano	60	270	0,780 }
C ₂₈ H ₅₈	Octocosano	60	-	- }
C ₂₉ H ₆₀	Nonocosano	63	unos 340	- }
C ₃₀ H ₆₂	Entriacontano	68	302	0,781 }
C ₃₁ H ₆₄	Dotriacontano (dicetilo)	70	310	0,781 }
C ₃₂ H ₆₆	Pentatriacontano	75	331	0,782 }
C ₃₃ H ₆₈	Exacontano	101	-	- }

al punto de fusión

a 15 mm de presión

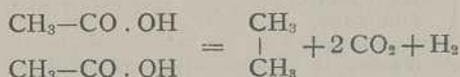
e) Eliminando una molécula de CO_2 de los ácidos orgánicos o de sus sales, calentando con cal sodada o con alcoholato sódico: $\text{CH}_3\text{-COONa}$ (acetato sódico) + $\text{NaOH} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CH}_4$.

f) Por la acción del sodio o del zinc sobre los zincalkilos o los yoduros alkílicos en solución etérea o en tubos cerrados (*Wurtz*), o sea, condensando dos grupos alkílicos, iguales o diferentes: 1) $2 \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}_2 = 2 \text{I Na} + \text{C}_2\text{H}_6$; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{C}_4\text{H}_9\text{I} + \text{Na}_2 = 2 \text{NaI} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$; 3) $2 \text{CH}_3\text{I} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{I}_2\text{Zn} + 2 \text{C}_2\text{H}_6$.

g) En estos últimos años se ha demostrado que el magnesio es mucho más activo que el zinc en gran número de síntesis orgánicas (véase *Reacción Grignard*) y que con los yoduros alkílicos disueltos en éter absoluto el magnesio forma sales magnesio-alkílicas, que por descomposición con el agua o los ácidos diluidos, o el amoniaco con cloruro amónico sólido, engendran hidrocarburos saturados: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Mg} = \text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$, y con $+\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Mg}(\text{OH})\text{I}$. Pero en parte actúa el magnesio sólo como fijador de los halógenos, y entonces los residuos alkílicos se condensan, formando hidrocarburos de doble número de átomos de carbono: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Mg} = \text{MgI}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10}$.

h) El procedimiento catalítico *Sabatier* y *Senderens* (v. más adelante).

i) Por electrólisis del ácido acético:



El hidrógeno se desprende en el electrodo negativo; el hidrocarburo y el CO_2 se desprenden en el positivo.

Metano (*gas de los pantanos*) CH_4

Es un gas que se encuentra a menudo formado en la Naturaleza y que antiguamente se había confundido con el hidrógeno (aire inflamable). *Plinio* hablaba ya de gases inflamables que se desprenden de la tierra en algunas regiones, gases que son probablemente los *fuegos sagrados* de los antiguos caldeos. *Basilio Valentin* (1500) citó algunos fuegos que se formaban en las minas, precedidos de la emanación de vapores asfixiantes venenosos que eran dispersados y vueltos inocuos por el fuego salido de las rocas. También *Libavius* (1600) habla de los gases inflamables y explosivos de las minas, y en 1700-1750 la historia registra numerosas explosiones, especialmente en las minas de carbón. En 1776, *Volta*, estudiando el mismo gas, que se desprende también de los pantanos, demostró que era distinto del hidrógeno, porque al arder requería el doble de su volumen de oxígeno y formaba anhídrido carbónico. *Berthollet*, en 1785, demostró que dicho gas estaba formado de carbono e hidrógeno; más tarde, *Henry*, *Davy* y *Berzelius* demostraron su verdadera composición.

Encuétrase abundantemente, como emanación del suelo, en las orillas del mar Caspio (fuegos sagrados de Bakú), y en la península de Apsheron se le emplea en la calefacción.

En Pittsburg existen grandes manantiales de metano puro; encuéntrase también en Glasgow, en Crimea y hasta en Italia, en Pietra Mala (Bologna), en el Ferrarés, en el Placentino (Salsomaggiore), etc. Hállase siempre como gas en las minas de hulla, porque se forma por lenta descomposición del carbón mineral, manteniéndose ocluido a gran presión y junto con CO_2 y N en el mismo carbón.

Despréndese de los terrenos pantanosos, donde existen sustancias orgánicas en putrefacción, bajo el agua. Encuéntrase en los gases de los intestinos en el hombre y aun más en los ruminantes (hasta 50% de CH_4), formado por la acción de ciertos fermentos sobre la celulosa de los alimentos vegetales (1). El gas del alumbrado lo contiene en proporción que llega a 40%.

Propiedades. Era uno de los gases permanentes (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 41); se liquida a -164° y se solidifica a -186° . No tiene color ni sabor y presenta un tenue olor aliáceo. Disuélvese lentamente, en regular cantidad, en el ácido sulfúrico fumante, pero muy poco en el agua (0,05%). Es fácilmente inflamable y arde con llama poco luminosa; mezclado con oxígeno forma una mezcla detonante (inflamable a 667° , mientras que la mezcla de oxígeno con etano se inflama a 616° y con propano a 547°) con máximo efecto cuando 1 volumen de metano está mezclado con 2 volúmenes de oxígeno ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) (2). Mezclado con aire forma el *grisú* o gas de las minas de carbón, muy peligroso por la facilidad de explosión (3); no es venenoso, hasta el punto de que los mineros pueden

(1) La composición de los gases intestinales varía con la naturaleza de los alimentos.

Con alimentación:		carnívora	mixta	láctea	de legumbres
H	%	35,5	25,8	54,2	1,5
CH_4	"	—	15,5	—	49,3

(2) Mezclas detonantes gaseosas (*Teclu 1907*):

		máximo efecto	mínimo efecto	
			por exceso	por defecto
100 vol.	de aire + hidrógeno	40 vol.	170 vol.	8-10 vol.
"	" " " " metano	10 "	— "	3,6 "
"	" " " " gas del alumbrado	17,20 "	31 "	4,7 "
"	" " " " acetileno	8,3 "	130 "	2,4 "
"	" " " " vapores de éter	3,3 "	8 "	1,5 "
"	" " " " vapores de alcohol	6,5 "	— "	3,4 "

(3) Hallándose ocluido el metano a fuerte presión entre los estratos de carbón, el desprendimiento, y por lo tanto también el peligro, es mayor cuando disminuye la presión atmosférica o cuando aumenta la temperatura. Para prevenir las explosiones de grisú, los mineros usan la lámpara de Davy (*Química inorgánica*, tomo I, página 661). Constituye frecuentemente un grave peligro de explosión en las minas la existencia de polvillo de carbón en suspensión en la atmósfera de las galerías, porque se comporta como una sustancia *pirofórica* (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 265) y por lo tanto debe tenerse en las galerías la precaución de hacer circular continuamente el aire mediante potentes ventiladores y, si es preciso, humedecer la atmósfera y las paredes mediante pulverizadores de agua. *Hardy* ha construido un aparato (el *formenófono*) que permite deducir la cantidad de metano del diverso sonido de unos tubos de órgano atravesados por corrientes de aire y de metano y se llegan a distinguir,

resistir en una atmósfera con 9% de este gas; si la proporción es mayor, experimentan una suerte de opresión en la frente, que cesa en cuanto respiran aire puro.

Por descargas eléctricas o en un tubo candente, se descompone en C + H y algunos hidrocarburos no saturados, con indicios de benceno y naftalina.

Preparación. Además de poderse preparar por los métodos generales ya señalados, también se forma el metano haciendo pasar una mezcla de CO o CO₂ y H sobre níquel reducido (catalizador) calentado a 250° (*Sabatier* y *Senderens*): $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$. Últimamente se trató de dar carácter industrial a este método, transformando el CO y CO₂ del gas de agua en metano (D. R. P. 183412). También se obtiene metano dirigiendo sobre cobre incandescente una mezcla de vapor de sulfuro de carbono e hidrógeno sulfurado (*Berthelot*): $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 8\text{Cu} = 4\text{Cu}_2\text{S} + \text{CH}_4$. O bien tratando el carburo de aluminio con agua: $\text{C}_3\text{Al}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$. *Wl. Ipatiew* obtiene metano calentando carbón en presencia de un exceso de hidrógeno a 520°, usando como catalizador el níquel reducido (con CO₂ y H₂ la reacción es más incompleta).

En el laboratorio se prepara comúnmente mezclando íntimamente una parte de acetato sódico cristalino con 4 partes de cal sodada (o mejor con 4 partes de óxido de bario; o aun con una mezcla de carbonato sódico anhidro e hidrato de calcio seco en polvo). Se calienta en una retorta o en un tubo poco fusible hasta que empiece a desprenderse gas, manteniendo luego constante la temperatura. Fórmase, como impureza, un poco de hidrógeno y de acetileno, y por esto, antes de recoger el metano, se hace pasar el gas por piedra pómez impregnada de ácido sulfúrico concentrado.

Se obtiene químicamente puro por el método general del zincmetilo y agua.

Utilización industrial. Desde hace siglos, se utilizan en Bakú los gases inflamables que emanan de la tierra y del petróleo, para el caldeo de los hornos de cal y ahora para diversos usos industriales y domésticos. En Bakú, los gases naturales utilizados llegaron a 46,5 millones de m³ en 1905; a 96,3 en 1906 y a 117 millones en 1907, con la siguiente composición: CO₂, 3 a 3,8%; C_n H_m, 1,2 a 2,6%; O, 7 a 7,6%; CH₄, 54,8 a

con los perfeccionamientos de *Haber* y *Leiser* (1913), diferencias de 0,2-0,5% de metano. La observación de la aureola luminosa que se forma alrededor de la llama de las lámparas de seguridad de mecha poco retorcida no permite apreciar diferencias de 2-3% de CH₄ y así se puede llegar a veces al límite del peligro grave de explosión (5 1/2% CH₄) sin advertirlo. En la explotación de las minas se usan *explosivos de seguridad* para evitar incendios y explosiones. A veces, en algunos puntos de la mina, el carbón se inflama, y entonces, sin suspender el trabajo, se aíslan aquellos puntos mediante muros, y si el incendio se propaga amenazador, se recurre al calafateo, es decir, al cierre hermético de todos los pozos y a la inundación con agua de las galerías, o a llenarlas de CO₂.

Cuando en las minas ocurre una explosión, se forma mucho óxido de carbono, que envenena a los mineros; en algunos casos éstos podrían ser salvados si se llegase a tiempo de hacerles respirar bajo una campana con aire comprimido (sistema *Mosso*, *Quím. inorg.* tomo I, pág. 266).

60,2%; H, 13,58 a 0,8%; N, 20,4 a 25%. En América del Norte, ya se utilizaban en 1821 estas emanaciones naturales como gas del alumbrado. En Pittsburg se descubrieron en 1882 importantes manantiales, que dieron hasta 1900 el 98% de la producción americana, y desde 1905 adquirieron importancia los pozos excavados en la Luisiana; más tarde la mayor producción la dió el estado de Kansas (en 1905 por 11 millones y en 1908 por 38 millones de libras. En St. Luis, en 1910 se consumían 300000 m³ diarios). En 1912, los manantiales de Caddo, cerca de Shreveport (Luisiana), daban hasta 280000 m³ diarios de gas (95% CH₄, 2,56 N, 2,34 CO₂, 0,01% H), proveniente de pozos hasta de 300 m de profundidad que daban gas a la presión de unas 40 atmósferas; el gas, por tuberías, se envía a Shreveport y se vende a 5 céntimos el m³ para usos domésticos, calor y luz, y a unos 2 céntimos para uso industrial (calor, fuerza), lo que permite tener energía eléctrica a precio más barato que mediante las cascadas del Niágara. Los pozos más profundos, hasta 700 m, dan abundantísimo petróleo y también gas. Se verifica la utilización racionalmente y en vastísima escala industrial, enviando el gas (que sale de los pozos expresamente abiertos) por medio de grandes tubos y bombas a gasómetros colectores de gran capacidad, desde los cuales se distribuye a los establecimientos y a las habitaciones, que lo utilizan para fuerza motriz, para calefacción y para el alumbrado con redecillas Auer, al precio de unos 3 céntimos y medio el metro cúbico. El gas utilizado en los Estados Unidos de América corresponde a los siguientes valores en pesetas: en 1882, 1 millón; 1890, 35 millones; en 1894, 70 millones; en 1899, 100 millones; en 1906, 240 millones; en 1908, 11400 millones; en 1911, 15000 millones por 350 millones de ptas. Estos gases tienen un peso específico de 0,624 a 0,645 y un poder calorífico de 9000 a 10000 calorías por m³; la composición oscila entre los siguientes límites: CH₄, 80 a 95%; H, 0,5 a 1,5% (alguna vez 15%); etileno, 0,3 a 4%; CO, 0 a 0,6%; CO₂, 0,3 a 2,5%; oxígeno, 0,35 a 0,80%; nitrógeno, 0,5 a 3,5%; H₂S, indicios. En el Canadá se aprovechan 400 pozos, que en 1907 dieron gas por 3 millones de pesetas. En Inglaterra se empezó en 1900 a excavar pozos que dan hasta 400000 m³ diarios de gas. El manantial de Wels (Austria), que en 1894 daba diariamente 57000 m³ de gas, en 1901 producía sólo 500 m³.

En Kissarmas, cerca de Sarmas (Hungría), un pozo da, desde 1909, metano casi puro a 30 atmósferas por 1700000 m³ en las 24 horas. El primer manantial de gases naturales en Alemania fué descubierto en noviembre de 1910 en Neuengamme a la profundidad de 248 m, de donde salía a la presión de 25 atmósferas, y conservó durante mucho tiempo la misma composición: CH₄ 91,6%, H₂ 2,3%, CO₂ 0,2%, O 0,7%, N 4,4%, hidrocarburos pesados 0,8%; mientras los gases que se obtienen en los depósitos de las sales potásicas de Stassfurt (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 25) tienen composición variable: 5-40% CH₄, 11-80% H, y hasta 40% N además de 1% de helio y neo. Para tener una idea del valor de los manantiales de metano, basta pensar que 1 tonelada de carbón da sólo 300 m³ de gas.

El gas que se utiliza en Salsomaggiore (Placencia) para el alumbrado público y que sale de la tierra junto con petróleo y aguas salsoyódicas, tiene un peso específico de 0,692 y la composición siguiente (*Nasini y Anderlini*, 1900): CH₄, 68%; C₂H₆, 21%; hidrocarburos pesados, 1%; nitró-

geno, 8%. En Italia, en 1902 se utilizaron en conjunto 1 520 000 m³ de estos gases por valor de 57 000 liras; en 1908, 6 737 500 m³, y en 1909, 8 270 000 m³ por valor de 219 000 liras.

Recientemente se han descubierto manantiales importantes de estos gases en Hungría, en Inglaterra (en Heatfield, un pozo dió hasta 500 000 m³ diarios) y en Dinamarca (desde 1872).

Etano C₂ H₆

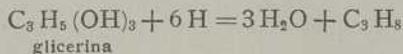
Encuéntrase disuelto este gas en el petróleo bruto y es uno de los principales constituyentes del desprendido por el manantial americano de Delamater (cerca de Pittsburg).

Es un gas que puede liquidarse a 0° con una presión de 24 atmósferas, y entonces tiene un peso específico de 0,446; líquido a la presión ordinaria, hierve a -84°; y sólido, funde a -172°. Es casi insoluble en el agua; un volumen de alcohol absoluto disuelve un volumen y medio de etano. Arde con llama poco luminosa. En el laboratorio se prepara por los métodos generales antes citados (pág. 46).

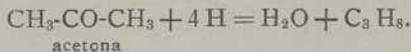
Propano C₃ H₈

[*metiletilo* CH₂. C₂H₅ o *dimetilmetano* CH₂ (CH₃)₂].

Es un gas semejante al etano, que se liquida a -44°, o bien, a 5 atmósferas, a 0°; líquido, a 0°, posee un peso específico de 0,535; sólido, funde a -45°. Es poco soluble en agua, y un vol. de alcohol absoluto disuelve 6 vol. Con agua, a presión, y a temperatura inferior a 0°, forma un hidrato sólido que se descompone a +8°,5. La potencia luminica del propano es aproximadamente vez y media superior a la del etano. Se prepara en los laboratorios preferentemente por reducción, con zinc encochado, del yoduro isopropílico, o también reduciendo la acetona o la glicerina con ácido yodhídrico:



o bien:



Butanos C₄ H₁₀

Existen dos isómeros:

a) *Butano normal* CH₃-CH₂-CH₂-CH₃ (*dietilo*); es un gas que se liquida a +1°, y a 0° tiene un peso específico de 0,600. Encuéntrase en los petró-

leos de Pensilvania, y en el laboratorio se prepara por los métodos generales ya citados (pág. 46).

b) *Isobutano* $\text{CH}_3 - \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ (*trimetilmetano* o *metilpropano*). Es un

gas que se liquida a -115° y está también contenido en los petróleos; en el laboratorio se obtiene por los métodos generales.

Pentanos $\text{C}_5 \text{H}_{12}$

Estos hidrocarburos se encuentran especialmente en los productos del petróleo que hierven algo por encima de 0° y se entregan al comercio con el nombre de *rigoleno* y *cimógeno* para uso anestésico y para la fabricación del hielo artificial. Conócense los tres isómeros previstos por la teoría.

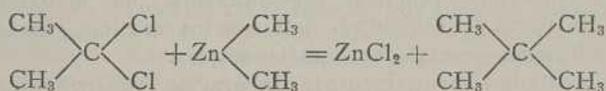
a) *Pentano normal* $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. Es un líquido incoloro, movable, que hierve a $+37^\circ,3$, posee un peso específico de 0,454 a 0° y sólo se solidifica a unos -200° , por lo cual se emplea en la preparación de termómetros destinados a bajas temperaturas y como lubricante para las máquinas de aire líquido sistema Claude (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 485). Abunda en los petróleos de Pensilvania.

b) *Isopentano* $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (*metil-2-butano*, o *etilisopropilo*).

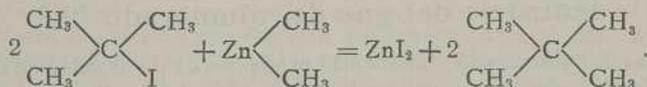
Es un líquido incoloro, ligero, que hierve a $30^\circ,4$ y tiene un peso específico de 0,622 a 20° . También abunda en el petróleo. Puede prepararse artificialmente partiendo del yoduro amílico, por los procedimientos generales (pág. 46).

c) *Tetrametilmetano* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ (*dimetil-2-propano*). Se encuen-

tra en los gases de los petróleos; es líquido a $+9^\circ$ y sólido a -20° . Puede obtenerse en el laboratorio clorurando la acetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ con PCl_5 y tratando con zincmetilo el dicloropropano formado:



o bien tratando con zincmetilo el yoduro de butilo terciario:



Demostradas (como más adelante veremos) la constitución de la acetona y la del yoduro de butilo terciario, resulta como consecuencia demostrada también la constitución del tetrametilmetano. Y como por reducción

del yoduro de butilo se obtiene también el *isobutano*, resulta igualmente demostrada la constitución de este último.

Exanos C_6H_{14}

Conócense los 5 isómeros previstos por la teoría (tabla de la pág. 47). Encuéntanse especialmente en el *éter de petróleo*, en la *gasolina*, en la *ligroína* (es decir, en las porciones de petróleo que hierven a menos de 150°) junto con los eptanos y los octanos. Fórmanse también con los carbones esquistosos como el *cannelcoal* y el *boghead*.

Hidrocarburos superiores

Son muy numerosos y se encuentran también en los petróleos y en sus residuos (vaselina, parafina, etc.); destilan sin alteración (a partir de C_{16}) solamente en el vacío, porque entonces el punto de ebullición disminuye en unos 100° .

Muchos de estos hidrocarburos elevados normales fueron preparados sintéticamente por *Krafft* reduciendo los correspondientes ácidos grasos, los alcoholes o las quetonas. Son generalmente solubles en éter, en bencina de petróleo y en parte en el mismo petróleo; son insolubles o casi insolubles en alcohol, acetona, ácido acético, anhídrido acético, etc.

El *eptacosano* $C_{27}H_{56}$ y el *entriacontano* $C_{31}H_{64}$ se encuentran en la cera de abejas y en el tabaco americano (1 %); el primero de esos compuestos se ha hallado también en el hollín.

El *exacontano* $C_{60}H_{122}$ es el término más elevado de la serie de las parafinas preparado sintéticamente por *Hell* y *Hägele*, en 1889, condensando dos moléculas de yoduro miricílico $C_{30}H_{61}I$, mediante fusión con sodio, que separa al yodo en forma de INa . Funde a 102° , es poco soluble, aun en alcohol y en éter calientes, y destila parcialmente sin alteración en el vacío. Probablemente tiene la estructura normal y forma por lo tanto la concatenación de átomos de carbono más larga que hasta hoy día se haya preparado sintéticamente.

Una parte de los hidrocarburos saturados en la serie alifática tiene importantes aplicaciones prácticas, especialmente como manantial de luz y de calor. En el gas del alumbrado hallamos los términos gaseosos, en el petróleo los líquidos y en las parafinas los sólidos.

Vamos a estudiar sucintamente la elaboración industrial de estos tres importantes productos.

Industria del gas del alumbrado (1)

El gas del alumbrado y los demás productos de la destilación seca del carbón varían con la naturaleza del carbón empleado. En la fabricación

(1) **Datos históricos.** Esta industria nació con el siglo *xix* y alcanzó su plenitud al final del mismo siglo con la aplicación de la luz de incandescencia.

del gas, debe tenerse en cuenta el valor de los productos accesorios: cok, alquitrán, amoníaco, etc., los cuales, por sí solos, pueden a veces compensar una buena porción de los gastos de fabricación. Por esto se preparan

por el gas. Desde el año 900, los chinos utilizaban para el alumbrado los vapores de petróleo conducidos por tuberías de madera. En cambio, en Europa no se hallan precedentes hasta 1739, año en que *James Klayton*, tratando de interpretar las verdaderas causas de las emanaciones de gas inflamable, que se presentaban en abundancia en las minas de Lancashire, sometió el carbón mineral al caldeo en aparatos cerrados y recogió en grandes vejigas el gas desprendido, que resultó ser gas del alumbrado. En 1767, *Watson*, con experimentos de laboratorio, obtenía por destilación del carbón, gas del alumbrado, amoníaco y cok. En aquella época se empezaba ya a utilizar el cok en operaciones metalúrgicas y en 1786 lord *Dundonald* utilizó directamente los gases de los hornos de cok para el alumbrado de su propia vivienda y *Pickel* iluminó su laboratorio con los gases obtenidos por destilación de los huesos. Realizó ensayos más importantes *W. Murdoch* en Inglaterra, para alumbrar directamente grandes filaturas, mediante la destilación de la hulla. Auxiliado en estas empresas, primero por *J. Watt*, el inventor de la máquina de vapor, y luego por su discípulo *Clegg*, logró en 1805 extender el alumbrado por gas en varios establecimientos ingleses. El ingeniero *F. Lebon*, en Francia, destiló la madera y en 1799 tomó una patente para un nuevo medio de emplear el combustible más útilmente, ya para la calefacción, ya para el alumbrado, y recoger sus diversos productos. Algunos días después, todo París admiraba la *termolámpara* de gas, que Lebon había empleado para iluminar los jardines del hotel Seignelay. Quizás ni el mismo Lebon preveía entonces el maravilloso desarrollo que había de alcanzar en el siglo xix el alumbrado por el gas, y menos todavía debía soñar en el monumento que le erigió mucho más tarde su ciudad natal, Chaumont, y en la estatua que se le dedicó en París en 1905.

Cuando se ensayaron las grandes instalaciones para el alumbrado por gas, comenzaron las dificultades técnicas, porque los inconvenientes vadeables de las instalaciones pequeñas se presentaron infranqueables en las grandes. Observábase que el nuevo gas del alumbrado ardía con llama algo fuliginosa y esparcía olores desagradables; otras veces se presentaban en las fábricas frecuentes obstrucciones de las tuberías, a causa de los productos sólidos de la destilación, arrastrados por el gas. Si a todo esto se añade el prejuicio popular, adverso a toda innovación, agravado por la propaganda misoneísta de algunos sabios, especialmente franceses, que exageraban los peligros de explosión que presentaba el uso de gas del alumbrado, es fácil imaginar que debieron ser poco halagadoras las condiciones de esta industria hasta 1812. Fue un gran mérito de *Clegg* el haber eliminado las principales dificultades técnicas, separando primero las substancias alquitranosas que arrastraba el gas, obligándole a pasar por numerosos tubos enfriados, y purificándolo después con cal, para recogerlo al fin en grandes gasómetros, desde donde se distribuía mediante tuberías a los sitios en que debía consumirse. Así se pudo en 1813 alumbrar una parte de Londres con gas de hulla y en 1815 *Windsor* iluminaba algunos barrios de París. *Bartolomeo Bisio* en 1816 iluminaba el local de la Academia de Bellas Artes de Florencia con gas destilado de la madera.

Pero nadie, en Europa, se atrevía a implantar semejante industria; todos desconfiaban, sin vislumbrar su brillante porvenir, y se asustaban ante las dificultades técnicas que presentaba esta primera gran industria química, y por esto se mantuvo ella durante muchos años reducida a industria meramente inglesa. En Inglaterra se extendió y perfeccionó más rápidamente (en 1823, contábanse ya 52 ciudades iluminadas por gas), los investigadores y los técnicos aplicaron a ella todos sus esfuerzos, y una poderosísima sociedad inglesa, fundada en 1810 por *Clegg*, que se convirtió luego en la famosa *Imperial Continental Gas Association* con un capital de 50 millones de francos en 1824, de 87 millones en 1874, de 95 millones en 1897 y de 125 millones en 1908, asumió la grande empresa de alumbrar por el gas las principales ciudades de Europa. Aun hoy día, muchas

mezclas de carbones que dan buen cok y se aumenta la luminosidad del gas de algunos carbones mezclándolos con otros muy ricos en hidrógeno y betunes, como ciertos carbones ingleses, muy caros, p. ej. el *cannel-coal*, el *boghead*, ciertos carbones esquistosos, etc. En general, los carbones para gas presentan una composición que oscila entre los siguientes límites: C: 78 a 85 %; H: 5 a 8 %; O: 6 a 13 %; N: 1,2 a 1,9 %; azufre: 0,1 a 2 %; es perjudicial una proporción más elevada de azufre; al arder, deben quedar pocas cenizas y han de preferirse los carbones que dan muchos productos volátiles. Cuanto más hidrógeno contienen, mayor es su rendimiento, porque cada kilogramo de hidrógeno puede gasificar 4 a 5 Kg de carbón (según se forme más o menos metano, etileno, etc.). Los carbones para gas que dan buen cok contienen más de 15 % y menos de 35 % de productos volátiles.

El oxígeno contenido en los carbones forma más o menos CO_2 y CO y no debe olvidarse que el óxido de carbono es un veneno activo. Sólo 10-15 % del nitrógeno contenido en el carbón se transforma en amoníaco; 20 % se halla en el gas del alumbrado, 60 % queda en el cok y 2 a 3 % forma ácido cianhídrico y cianuros en el gas y en el alquitrán. La humedad del carbón es dañosa porque el agua contribuye a aumentar la cantidad de CO_2 en el gas y consume calor en la vaporización.

Para formarse concepto de la calidad de los carbones, se practica en las fábricas de gas la destilación en pequeñas retortas de laboratorio, que contienen una cantidad pesada de carbón y se calientan a una temperatura muy elevada (900° y aun más); los gases y vapores se lavan primero en un frasco de agua de cal, luego en otro frasco con acetato de plomo y el gas puro se recoge en una campana, sobre mercurio, para ser medido y estudiado así en su composición como en su potencia luminica. En general en los ensayos de laboratorio se obtiene un rendimiento de gas algo inferior al que se obtiene industrialmente con las grandes retor-

ciudades están comprometidas por contratos que todavía no han prescrito, con las grandes sociedades inglesas. Londres mismo encontró en estos últimos tiempos el mayor obstáculo para la introducción del alumbrado eléctrico, precisamente en los compromisos estipulados con las sociedades del gas, que habían ya acumulado ganancias fabulosas.

En Alemania, la primera instalación de gas del alumbrado fué realizada por *Lampadius* en 1816 para su establecimiento, y luego se extendió por obra de *Flashoff* y *Dinnendhal*. En Berlín, la primera tentativa se realizó en 1826; luego siguió Hannover; y en 1884 contábanse en Alemania 557 ciudades alumbradas por gas, las cuales consumían 1700000 toneladas de hulla. La primera instalación austriaca fué llevada a cabo por *Prechtll* en 1818. En América, Baltimore fué alumbrada por gas en 1806, Filadelfia en 1822 y New-York en 1834. En Milán, la primera instalación de gas se realizó en 1832, en Barcelona en 1826 y en Madrid en 1832.

Desde 1870, en Europa, los principales centros de población y aun las pequeñas villas fueron alumbradas por gas: toda prevención contra este sistema de alumbrado se había disipado; la práctica había demostrado que las temidas explosiones de las mezclas de gas y aire no ocurrían y que los pequeños incidentes registrados en casos especiales no eran más graves que las numerosas desgracias a que diariamente daban ocasión las lámparas de petróleo. La victoria sobre el petróleo, aunque airadamente disputada, fué completa, especialmente por lo que respecta al alumbrado público.

Al éxito contribuyó en especial el incesante perfeccionamiento técnico, permitiendo obtener un gas cada vez más puro, más abundante y más económico.

tas, porque en éstas es también descompuesto y gasificado parcialmente el alquitrán. Para juzgar la bondad práctica de un carbón se utiliza el llamado *índice del valor*, el cual está expresado por el producto del rendimiento en gas (es decir, el número de m³ obtenido de 100 Kg) por la potencia lumínica expresada en bujías. Para un carbón determinado, este índice es casi constante, porque si se destila el carbón a temperatura más elevada, se obtiene mayor rendimiento en gas pero menor potencia lumínica, y viceversa si se destila a temperatura más baja. Naturalmente esta regla es válida entre ciertos límites de temperatura que nunca se alcanzan en la práctica.

Entre diversos carbonos, los mejores son los que dan el índice más elevado, pero se debe tener en cuenta también el rendimiento en cok, en amoníaco y en alquitrán, y el peso específico del gas.

La temperatura de destilación cambia al variar la calidad del carbón, y en general, en los carbonos grasos, el desprendimiento del gas comienza ya algo a 50°; antes del calor rojo pasan los vapores de los productos líquidos, y a temperatura más elevada predominan los productos gaseosos.

La temperatura de ordinario más conveniente está comprendida entre el calor rojo (cereza) y el calor blanco amarillento. En general, al cabo de una hora de calefacción en un horno a 1400° en el interior de la retorta el carbón alcanza la temperatura de 400°; al cabo de 3 horas llega a 950° y al cabo de 5 horas a 1075°. Calentando a temperaturas diversas 1 000 Kg de carbón inglés, se obtuvieron los siguientes resultados:

	al rojo obscuro	al calor amarillo claro
a) gas obtenido.	m ³ 234	340
b) potencia luminosa en bujías inglesas.	20,5	15,6
c) índice del valor (= a × b)	4800,—	5300,—
d) composición del gas: hidrógeno . . .	38,1 %.	48 %.
óxido de carbono	8,7 »	14 »
metano	42,7 »	30,7 »
hidrocarburos pesados. . .	7,6 »	4,5 »
nitrógeno	2,9 »	2,8 »

El gas preparado a temperatura más elevada tiene un poder calorífico más bajo.

Puede observarse que la disminución de la luminosidad se realiza en menor proporción que el aumento de volumen de gas, y por esto hoy día se extrema la destilación hasta la temperatura de 1 100° a 1 200°, porque se obtiene mayor cantidad de hidrocarburos ligeros luminosos y de hidrógeno. De aquí resulta aún evidente la importancia de las mezclas bien calculadas de carbonos para agotarlas cuanto sea posible a elevada temperatura, compensando la luminosidad relativa por la adición de carbonos grasos especiales, que ya hemos citado, y hoy día también de benzol.

La duración de la destilación varía entre 3 y 5 horas; la cantidad de gases que se desarrollaría calentando ulteriormente, sería demasiado pequeña con respecto al coste del caldeo. Además se obtiene menos cok y más magro; hoy se tiende a producir un cok que contenga al menos 8 %.

de productos volátiles para que arda más fácilmente para el caldeo doméstico. 100 Kg de carbón de Westfalia dan unos 71 Kg de cok + 4 Kg de alquitrán + 5 Kg de aguas amoniacales + 17 Kg (30,5 m³) de gas; pérdida, 3 Kg.

En la nota puede verse cómo varía la composición del gas obtenido, con el caldeo más o menos prolongado del carbón (1).

Los **componentes del gas del alumbrado** obtenido del carbón mineral son variadísimos y pueden comprenderse en tres grupos: a) *gases no luminosos*: H, CH₄, CO; b) *gases y vapores luminosos*: etano, etileno, butileno, crotonileno, alileno, pentileno, benzol, toluol, xilol, tiofeno, estírol, indeno, naftalina, acenafteno, fluoreno, propano, butano, piridina, fenoles; c) *impurezas inertes o nocivas*: CO₂, NH₃, HCN, SH₂, CS₂, COS, N. De la mayor parte de estas substancias existen sólo indicios.

La *composición cuantitativa, en volumen, del gas* oscila ordinariamente entre los siguientes límites: CO₂ = 1,25-3-20 %; CO: 4,50-6,5 %; para los carbones ingleses, 6,9 %; para los carbones alemanes, excepcionalmente, 9-11 %; H: 42-55 %, CH₄: 32-38 %; nitrógeno: 1-3 %; oxígeno: 0-0,5 %; hidrocarburos aromáticos (benzol, etc.): 0,80-1,40 % hidrocarburos no saturados: etileno 2-2,5 %, acetileno, 0,1-0,2 %, propileno 0,2-0,5 %, etc. El *peso específico* varía entre 0,350-0,550 (aire = 1) y 1 m³ de gas pesa algo más de 0,500 Kg (2). La *potencia calorífica* del gas del alumbrado oscila comúnmente entre 4500 y 5500 calorías por 1 m³, es decir, produce el mismo efecto calorífico práctico que 3,4 KW-hora. Un m³ de gas requiere para la combustión completa casi 5,5 m³ de aire (o menos si está mezclado con gas de agua, porque un m³ de éste requiere sólo 2,3 m³ de aire).

Propiedades del gas del alumbrado. Las más importantes son su potencia lumínica y calorífica, a la cual es debida su principal aplicación; su poder explosivo, cuando se le mezcla con el aire, que hace de él un precioso manantial de energía mecánica en los motores de gas; su peso específico relativamente bajo, que permite su aplicación en aeronáutica, y sus propiedades venenosas cuando se respira en la dilución de 2 % en

(1) *Wright* analizó el gas en tres períodos, desde el comienzo de la destilación, y *Vivian B. Lewes* (1911) analizó el gas que se desprende a 500° y a 1000°:

	a los 40 minutos	a las 3 horas	a las 6 horas	a 500°	a 1000°
H ₂ S	0,40 %	0,78 %	0,38 %	—	—
CO ₂	2,08 "	1,34 "	0,59 "	2,5	1,1
CO	4,52 "	6,73 "	7,52 "	7,3	6,2
CH ₄	56,46 "	37,46 "	14,61 "	48	13
H	25,36 "	48,36 "	71,94 "	27,5	71
Hidrocarburos pesados	8,51 "	3,13 "	2,78 "	13,5	7
N	2,37 "	2,20 "	2,18 "	1,6	1,7

(2) Si el gas común atraviesa una retorta llena de cok a más de 1200°, se obtiene un nuevo gas privado de hidrocarburos pesados, de O y de CO₂, con muy poco CH₄ (6 %), algo más de CO (7 a 8 %) y hasta 84 % de H. Por su pequeño peso específico (0,23) ese nuevo gas es utilizable en aeronáutica (*Continental Gas Gesellschaft* de Dessau, 1910).

volumen. Este poder venenoso es debido especialmente al óxido de carbono, pero también coadyuvan los otros componentes del gas del alumbrado. Pueden prevenirse fatales consecuencias a los primeros síntomas de intoxicación, mediante la enérgica respiración de aire puro, o mejor de oxígeno; pero también debería dar buenos resultados el procedimiento de *Mosso* con aire comprimido (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 266).

Retortas. Las primeras retortas de *Murdoch* eran de fundición, dispuestas verticalmente en un horno de llama directa, como una caldera de

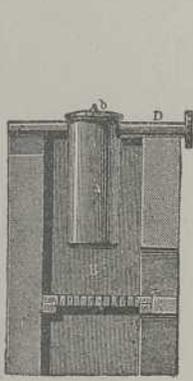


Fig. 44.

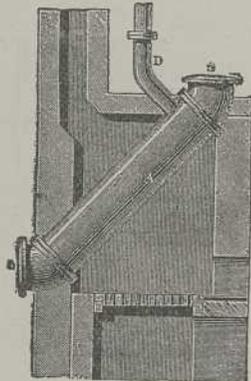


Fig. 45.

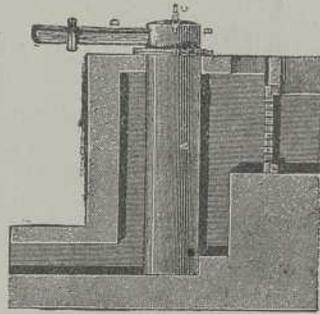


Fig. 46.

coladas (fig. 44); pero por ser incómoda su descarga, Murdoch introdujo las retortas inclinadas (fig. 45) que luego fueron transformadas por el mismo Murdoch en retortas horizontales de fundición (fig. 46).

En 1820, *J. Grafton* propuso el empleo de retortas horizontales de

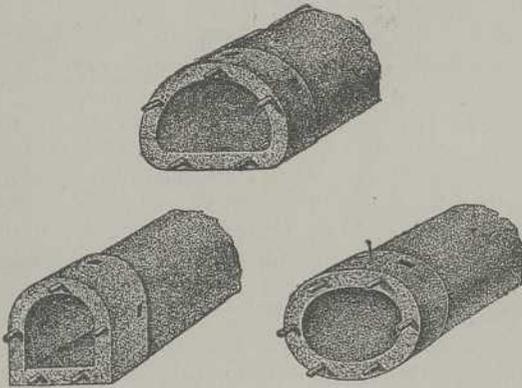


Fig. 47.

tierra refractaria, porque resisten mejor al calor, cuestan menos y duran más. La forma más conveniente es la de sección en \square o elíptica (fig. 47) y los técnicos hallaron que las medidas más convenientes para estas retor-

tas horizontales eran: anchura de la boca, 43-53 cm; altura central, 31-38 cm; longitud, 2-3 metros. Uno de los extremos estaba cerrado, y el otro, de bordes gruesos, llevaba tornillos que servían para fijar la tapa metálica provista del tubo de desprendimiento. Estas retortas, según la capacidad, se cargaban con 100-200 Kg de carbón, partido en trozos homogéneos. Ideáronse diversos mecanismos para cargar y descargar rápidamente las retortas con el menor gasto de mano de obra, y una de las disposiciones mejores alcanzada con baterías dispuestas en los hornos generadores (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 182) es la representada en la figura 48. Pero desde 1890 se generalizó en las principales ciudades de Europa, el

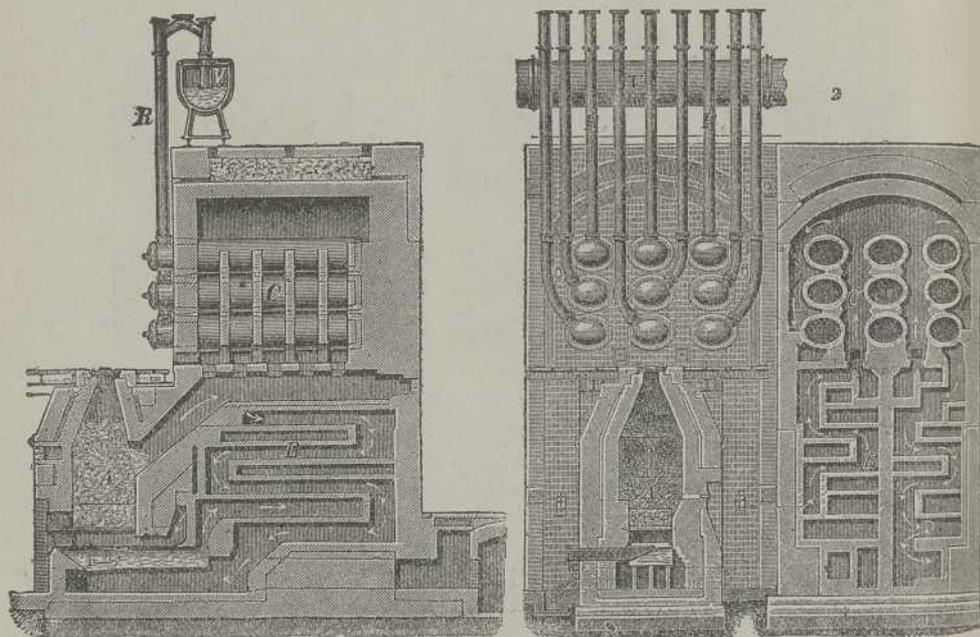


Fig. 48.

uso de retortas inclinadas de sección elíptica, propuestas de nuevo por *Coxe*, que están provistas de dos bocas que asoman por los dos extremos del horno. Con una inclinación de 32° , cargándolas automáticamente por arriba, el carbón se dispone por sí solo en una capa de espesor uniforme, a lo largo de toda la retorta (fig. 49). El tubo de salida del gas parte de la boca inferior, la cual, al final de la operación, se abre para descargar fácilmente de una sola vez todo el cok, aun caliente, en un carretón de hierro o sobre una tela metálica sin fin, rociando con agua los trozos de cok, que se mantienen encendidos, antes de llegar al depósito general. Estas retortas tienen las bocas elípticas; la superior es algo más grande ($63 \text{ cm} \times 35$) y la inferior mide $57 \times 30 \text{ cm}$; la longitud es de unos 3,80 m. Hoy día se construyen hasta de 6 m de longitud.

En tres baterías con 14 de estas retortas, que trabajan en confron-

tación con otras baterías de igual número de retortas horizontales, se obtuvieron prácticamente los siguientes resultados:

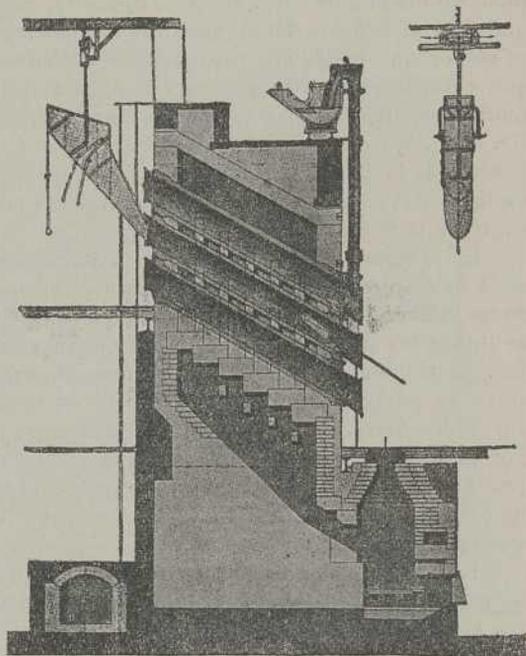
	Retortas inclinadas	Retortas horizontales
Duración de la destilación	3 horas	4 1/2 horas.
Carga por retorta	165 Kg	152 Kg
Número de cargas en 8 horas	112	72
Carbón destilado en 8 horas, total.	18500 Kg	11000
Coste de mano de obra por 1000 Kg de carbón.	1,05 Ptas.	1,90 Ptas.

La presión en el interior de las retortas debe estar bien regulada, porque si aumenta demasiado, con un gas tan ligero, se presentan con facilidad escapes y el desprendimiento de vapores y gases ocurre con más lentitud, por lo cual, permaneciendo los hidrocarburos más tiempo en contacto con las paredes candentes de las retortas, se descomponen ulteriormente, depositando grafito sobre las paredes y dejando libre el hidrógeno. Para evitar estos inconvenientes, las retortas se ponen en comunicación indirecta con aspiradores o reguladores de presión, instalados después de los aparatos lavadores (scrubber, etc.)

La capa de carbón en las retortas no debe ser de mucha altura, para evitar que los gases que destilan se descompongan al atravesar las capas superiores de cok candente.

Siempre con el fin de evitar la descomposición de los gases más luminosos, que se dependen especialmente al principio de la destilación, *Bentrup* (1903) propuso enviar a las retortas una corriente continua de gas de agua (*Quim. inorg.* tomo I, págs. 514 y 691) que aparta rápidamente a aquellos productos del contacto con las paredes candentes de las retortas; el gas de agua se produce en una retorta contigua que contiene todavía el cok candente.

En el campo de la técnica, como en las otras ramas de la actividad, ocurre a menudo tener que volver a lo antiguo. Así, parece ser hoy día que las retortas verticales, otra vez recomendadas por *Settle* y *Padfield*, están



destinadas a reemplazar a las inclinadas. En 1905 el Dr. *J. Bueb* realizó experimentos industriales con una batería de 10 retortas de 4 m de longitud, dispuestas verticalmente en un horno, pero con abertura superior para la carga y abertura inferior para la descarga (es obvio decir que el horno envuelve solamente la superficie lateral, vertical, de las retortas, calentándose éstas mediante los gases calientes que circulan por numerosas canales, como representa la figura 50); de tal manera se llenan completamente con una carga mayor (hasta 500 Kg), los gases luminosos no se descomponen, y el rendimiento en gas es superior, porque la temperatura llega en las retortas a 1300°-1400° y sólo se produce pequeñísima cantidad de naftalina, mientras que con los otros sistemas, ésta se produce abundantemente y causa frecuentes extorsiones, por la facilidad con que obstruye los tubos en los puntos fríos, donde se deposita. Se obtiene 35 % más de amoníaco, la separación del alquitrán es más fácil y el coste de mano de obra es menor que en los otros sistemas; se obtiene menos cok, y éste más duro que el ordinario, y la producción de alquitrán también resulta disminuida por disposiciones especiales que aumentan la producción de gas (D. R. P. 155-742), y es más fluido, de color pardo, con una composición distinta de la del alquitrán común, y contiene sólo 2-4 % de carbono libre, en lugar del 20 y más % de los otros alquitránes (v. Cap. del alquitrán) y contiene la mitad de naftalina.

En la figura 50 se ve una batería doble de retortas verticales *Bueb*, de 4 m de altura, ligeramente cónicas, con la boca más ancha hacia la parte inferior: el carbón llega a la tolva *BC* mediante la noria *A*, y luego se llenan las cajas correderas *D* que conducen el carbón a todas las retortas. Al terminar la operación, que dura 7-8 horas, el cok se descarga en la tolva de palastro *F*, que lo deja caer en el canal *G*, donde una plancha corredera sobre rodillos lo transporta apagado al almacén. El gas escapa por la parte superior de las retortas y por los tubos *E* y *H* llega al barrilete *I* de donde pasa a la tubería general *L*; el alquitrán y las aguas amoniacales del barrilete se descargan en el tubo *M* que conduce a las cubas de depósito.

Recientemente para aumentar el rendimiento gaseoso en 10-15 % se ha propuesto utilizar la temperatura elevada del cok (1400°) que se encuentra al final de cada destilación en las retortas, para producir una cierta cantidad de gas de agua, enviando al fondo de cada retorta, durante una hora, una corriente de vapor de agua. Pero no debe olvidarse que con este proceso húmedo el gas del alumbrado aun resulta más rico en óxido de carbono. De todos modos, se ha llegado así a la obtención de rendimientos de 360 m³ de gas por 1000 Kg de carbón destilado.

La economía de mano de obra con estas retortas es bastante grande y se calcula que mientras con las retortas horizontales cada operario produce unos 1600 m³ diarios de gas, con las retortas verticales llega a producir, en cambio, 7000 m³.

Desde 1906 a 1910 por una sola casa de Dessau se verificaron instalaciones de hornos con retortas verticales cuyo número asciende a 507 baterías con 5500 retortas, que dan una producción diaria total de 2200000 m³ de gas (en Berlín, Colonia, Zurich, Trieste, Génova, etc.).

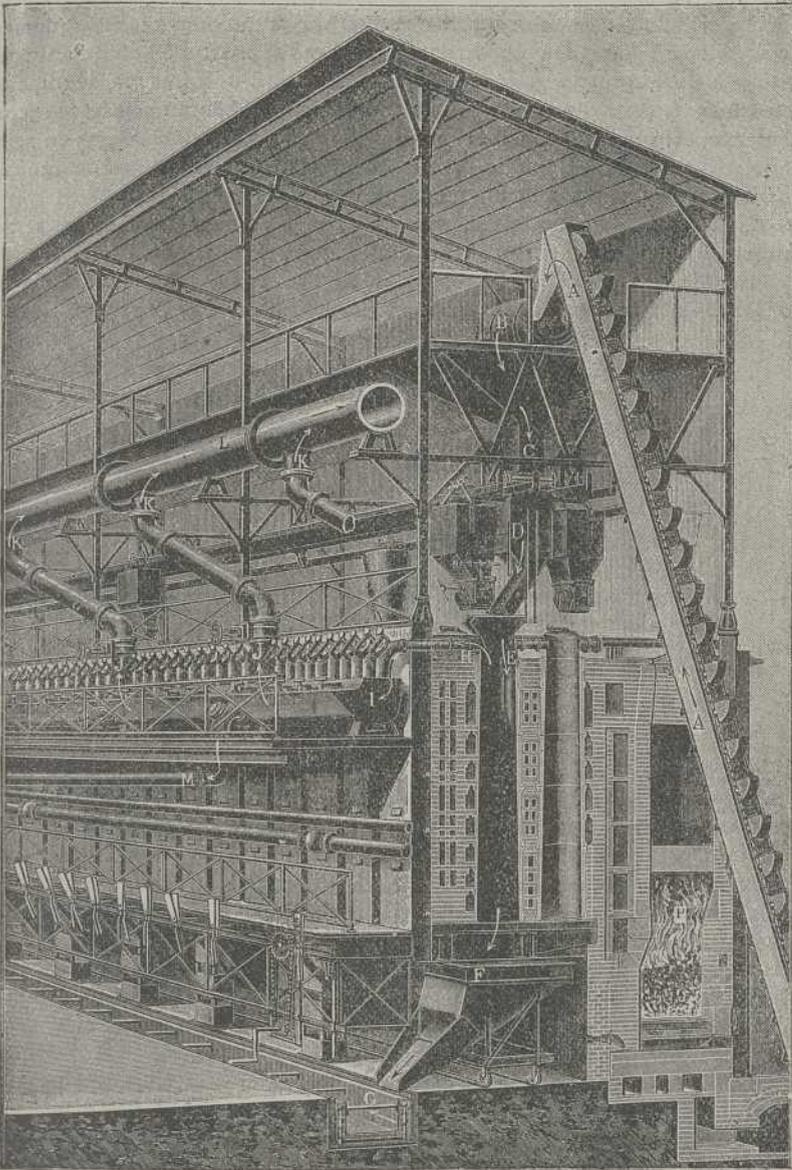


Fig. 50.

En el funcionamiento de estas retortas verticales, que de todas maneras representan un notable progreso con respecto a las retortas inclinadas Coze, se ha observado algún inconveniente, consistente en que el cok resulta más duro que de ordinario y no se presta tan bien a los usos domésticos; por otra parte, los tubos de salida del gas se obstruyen fácilmente con residuos de alquitrán y deben limpiarse cada 3 ó 4 días; la destilación con vapor de agua, en la última fase del caldeo, atenúa un poco este inconveniente. Algunos no consideran ventajosa la producción de gas de agua en la última fase del caldeo, porque la misma cantidad de gas de agua se puede obtener más económicamente con aparatos especiales.

Una modificación más reciente es la de los hornos de cámaras, semejantes a los del cok metalúrgico (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 641).

En Munich en 1908 y en Viena en 1909 se realizaron instalaciones de hornos con cámaras inclinadas (sistema Kopper, figura 51): el carbón llega a

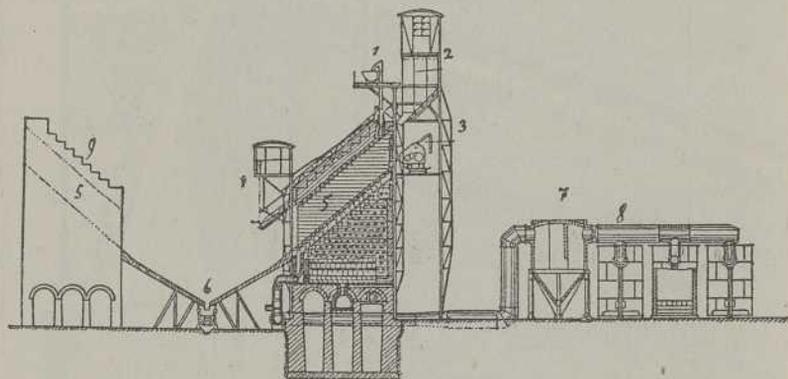


Fig. 51.

las tolvas 2 y deslizándose por un plano inclinado, llena las cámaras 5; el gas pasa al barrilete 1; el cok se descarga abriendo con árganas 4 la gran puerta inferior y deslizándose por planchas inclinadas llega al transportador de cadena 6; del gasógeno 8 pasan los gases a la cámara del polvo 7 y después a los canales de combustión, debajo de las cámaras; en 9 está representada otra batería de cámaras inclinadas. Con los hornos de cámaras se obtiene un gas mejor, con menor gasto de instalación y notable economía de mano de obra, porque con ellos un solo obrero puede atender diariamente a la producción de 9000 m³ de gas. Una instalación semejante se terminó en Padua en 1910. Otras se hicieron en 1908 en Munich y en 1912 en Viena, donde el caldeo de las cámaras se hace con los gases de un gasógeno central de reja giratoria (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 697). Los gasógenos para calentar los hornos consumen 13-17% del carbón destilado.

En las retortas horizontales o inclinadas el carbón se calienta 4-6 horas; en las verticales 12 horas y en los hornos de cámaras 24 horas.

Hornos de calefacción. Calentábanse antes las retortas con llama directa, pero el calor era muy mal utilizado; se practicó después el caldeo indirecto, con canales de humo, como en las calderas de vapor, pero las

retortas más próximas al hogar se desgastaban con demasiada rapidez, y se volvió entonces a colocar varias retortas en un mismo horno directamente en contacto con los humos calientes, interrumpiendo y desviando oportunamente el trayecto en algunos puntos con objeto de que la superficie de todas las retortas estuviese homogéneamente caldeada (fig. 48).

Hoy día se ha generalizado el uso de los *hornos generadores de gas* (*gasógenos*: *Quim. inorg.* tomo I, pág. 694 y tomo II, pág. 182) empleando carbón cok (ordinariamente los detritus) y en los países donde no encuentra fácil empleo el alquitrán, se utiliza éste como combustible inyectándolo en hornos especiales. El cok consumido para la calefacción de los hornos oscila entre 25 y 30 % del cok total producido en la destilación. En algunas fábricas (p. ej. en Turín, desde 1909) se practica ventajosamente el caldeo de los hornos con 9-10 % de alquitrán (sobre el peso del carbón destilado) quemado en gasógenos especiales de recuperación del calor (1).

El deterioro de los hornos y de las retortas es muy rápido y en los balances industriales, su coste se calcula mejor como gasto anual que como gasto de instalación, porque a veces han debido renovarse o rehaerse hasta dos veces al año.

Purificación del gas. Los productos brutos e inmediatos de la destilación seca de la hulla no se pueden usar directamente en el alumbrado ni en otras aplicaciones. Los gases salen de las retortas a temperaturas elevadísimas (hasta 250°), y por lo tanto, a medida que se enfrían, deben abandonar gradualmente diversos productos, sólidos o líquidos a la temperatura ordinaria. Conviene separar el alquitrán, la naftalina, las aguas amoniacales, y los compuestos cianicos y sulfurados, mediante los siguientes pasos y aparatos.

Barrilete o colector. Es un grueso tubo de palastro o de fundición, de 30-60 cm de diámetro, de sección circular o semicircular (figura 48, V), que contiene agua y alquitrán y está situado sobre las retortas; en él desembocan, con los extremos sumergidos en el agua, los gruesos tubos de hierro R (12-18 cm de diámetro) de una batería de retortas de un horno; dichos tubos salen de la parte inferior de las retortas y conducen todo el gas caliente producido. En el barrilete, los tubos R, introduciéndose en el agua, forman cierre hidráulico, y en el agua se condensa la mayor

(1) El balance térmico para la destilación del carbón viene establecido sobre los siguientes datos: la formación del cok es más o menos endotérmica, según la mayor o menor riqueza en oxígeno y productos volátiles; con menos de 3 % de oxígeno la endotermia es casi nula, con 7-8 % es de 250 Cal por Kg de carbón. Para destilar un carbón semejante en retortas se absorben 257 Cal; los gases calientes y vapores que se desprenden se llevan 180 Cal, el calor inherente al cok caliente restante es de 246 Cal, o sea en total 683 Cal sólo para las retortas; luego con el calor de irradiación del horno, con el calor de los humos de la combustión y de las cenizas, se llega a una endotermia total de 1047 Cal. Recuperando el calor de los gases combustibles en el horno para calentar el aire que sirve para quemar el gas de los gasógenos, en vez del 22 % de consumo de carbón en los mismos gasógenos, basta el 10,2 % del peso del carbón destilado, con respecto a los antiguos hornos sin recuperadores. Son buenos hornos ingleses los del tipo *Woodall-Duckham* y los *Glover-West*, de funcionamiento continuo.

parte del alquitrán y un poco de agua amoniacal. El barrilete está ligeramente inclinado hacia un extremo

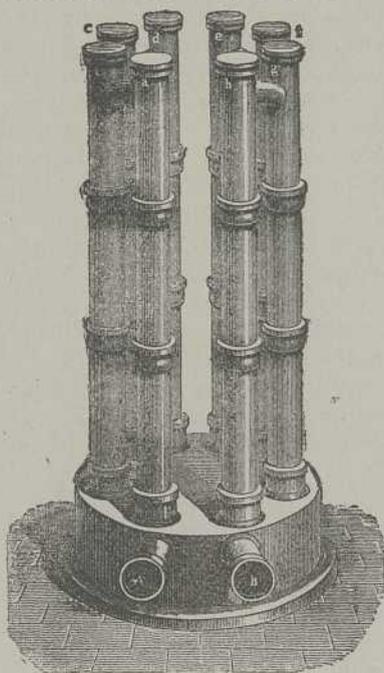


Fig. 52.

aplican 3 ó 4 en serie; o bien se haz de tubos de hierro delgados agua fría (fig. 54). Así se logra un enfriamiento más gradual, y la separación de la naftalina y de otra porción de alquitrán es más completa, sin peligro de obstrucciones por la naftalina; en invierno penetra el gas en estos refrigerantes a 56° - 60° y sale de ellos a 5° - 10° ; en verano penetra a 60° - 70° y sale a 30° - 35° . En el fondo de estos tubos se condensa siempre alquitrán, que se descarga en las cisternas ordinarias, y aguas amoniacales a 7° - 8° Bé. El consumo de agua en estos refrigerantes es de unos 4 m^3 cada 24 horas y por 1000 m^3 de gas.

Si se presentan obstrucciones de naftalina aumenta la presión en algún punto y es indicada por los manómetros que existen en gran número a lo largo de las tuberías

para dar fácil salida al alquitrán, el cual se recoge en cisternas especiales, donde, por el reposo, se separa casi completamente de las aguas amoniacales; luego se vende a las destilerías de alquitrán, con una proporción de agua que no excede de 5% y al precio de 3,50 pesetas quintal (antes de 1914).

El gas, muy impuro todavía, lleva en suspensión muchas gotitas de alquitrán, que a su vez dificultan la condensación de la naftalina, y como posee todavía una temperatura de 60° - 100° , se debe enfriar gradualmente hasta 12° - 15° , dirigiéndolo a un gran tubo de palastro que rodea a la fábrica y está refrescado por el aire exterior; por él pasa el gas procedente del barrilete a un refrigerante formado por una batería de altos tubos de hierro (figura 52) bañados exteriormente por agua en lluvia, o enfriados interior y exteriormente por el aire frío del ambiente (fig. 53); de estos cilindros se hace circular el gas alrededor de un por los cuales circula continuamente

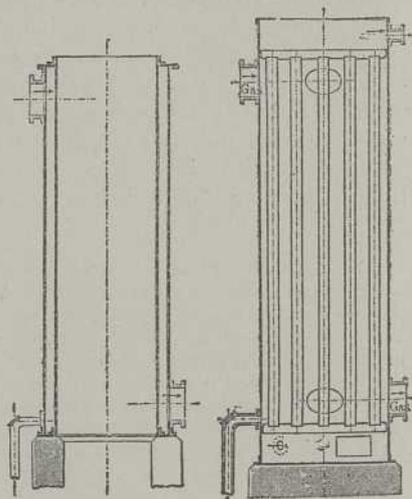


Fig. 53.

Fig. 54.

los manómetros que existen en gran número a lo largo de las tuberías

El gas que sale de los condensadores y refrigerantes contiene todavía alquitrán en forma de niebla que conviene también separar. A este fin sirve perfectamente el *separador de alquitrán* de Audouin y Pelouze, representado en la figura 55. El gas penetra por el tubo *B* que desemboca en una campana *D* de dobles paredes taladradas, cuya presión está regulada por un contrapeso de garrucha. La campana forma casi cierre hidráulico y se eleva más o menos, dejando abiertos en mayor o menor número los orificios de salida, según la presión del gas. Este, sufriendo un rozamiento o suerte de filtración a través de los pequeños agujeros, condensa las finas gotas de alquitrán en forma de gotas mayores que se separan y recogen en *E* y el exceso se descarga por *F*. El gas, así purgado del alquitrán, sale por el tubo *C* para pasar a los aparatos condensadores del amoníaco. El separador de alquitrán no debe hallarse demasiado frío (de 12° a 15°).

Separadores de naftalina.

La naftalina es un producto de condensación ígnea de los hidrocarburos pesados del gas. No puede imaginarse con qué pertinacia se mantienen en suspensión en el gas del alum-

brado cantidades notables de naftalina a través de todas las operaciones de purificación y cómo lentamente esta naftalina va depositándose en las tuberías de distribución hasta obstruirlas en grave perjuicio de los consumidores y de los fabricantes (por los elevados gastos de reparación).

En 1899, *Bueb*, basándose en antiguos experimentos de *Young* y *Glover*, consiguió evitar en gran parte ese inconveniente haciendo pasar el gas (antes de la loción con agua para la separación del amoníaco en los *standard*) por un tambor semejante al *standard*, pero dividido sólo en tres cámaras independientes, en las cuales el gas viene obligado a lavarse en aceite de antraceno no muy denso (preparado por las destilerías de alquitrán y con punto de ebullición a 350°-400°) (1) que disuelve y fija casi toda la naftalina; cuando se considera saturado el aceite de la primera cámara, se descarga, y el de la segunda cámara pasa a la primera, el de

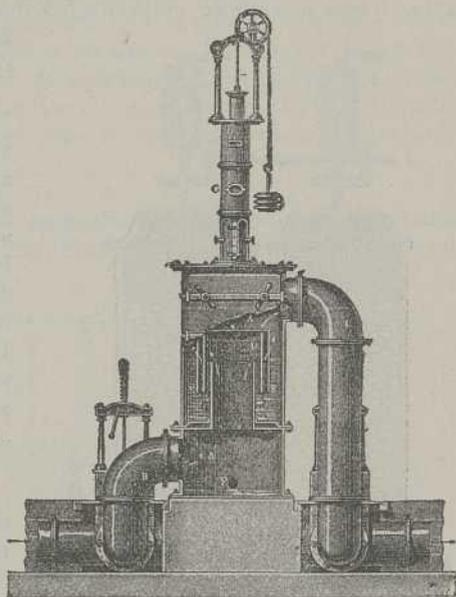


Fig. 55.

(1) Parece ser que empleando un aceite de alquitrán más ligero (p. e. < 1) y usando 3,76 gr de aceite ligero por 1 m³ de gas, se pueden fijar hasta 0,951 gr de naftalina, mientras que el aceite pesado fija solamente 0,2; así se ha logrado dejar en el gas sólo 2 gr de naftalina por 100 m³.

la tercera a la segunda, y a la tercera se envía aceite nuevo previamente mezclado con 4 % de benzol para no empobrecer el gas en productos luminosos. El aceite de antraceno saturado de naftalina (25 %) puede ser utilizado así o mezclado con alquitrán común. En el gas así lavado quedan menos de 5 gramos de naftalina por 100 m³ de gas.

Según la patente americana 968509, de 1910, se puede separar la naftalina haciendo burbujear el gas en una solución acuosa de ácido picrico; así se forma picrato de naftalina insoluble, del cual, mediante vapor de agua, se destila la naftalina y se regenera el ácido picrico.

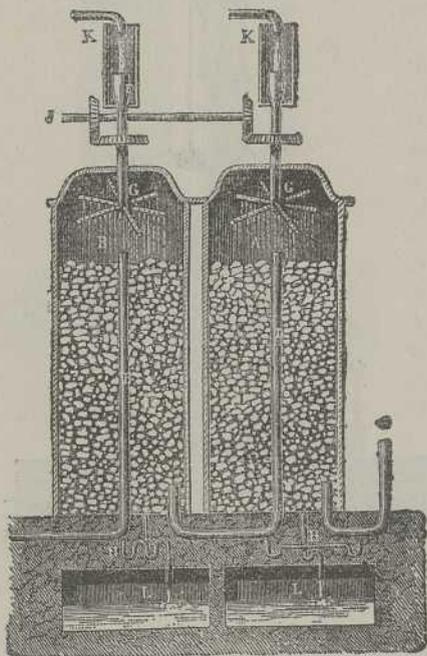


Fig. 56.

los últimos vestigios de amoníaco, y esta agua así diluída sirve todavía para la primera torre, de cuya parte inferior sale por tubitos encorvados

Loción de los gases para separar el amoníaco (1). Úsase agua común, que es avidísima de amoníaco y se añaden a ella las aguas amoniacaes diluídas del barrilete (1^o-2^o Bé), pero no las de los refrigerantes, por estar demasiado concentradas (7^o-8^o Bé). Los aparatos más comúnmente usados para este lavado son los *scrubber* y mejor todavía los *standard*.

Los *scrubber* están formados ordinariamente por una serie de torres de cok, con lluvia de agua (figura 56). El gas que penetra por la parte inferior de la primera torre, es lavado con agua amoniacal diluída, condensada en los aparatos anteriores, y cuando llega a la última torre, se lava en cambio con agua pura, que disuelve

(1) Del nitrógeno contenido en el carbón (1-2 %), aprox. la mitad queda en el cok, 2-3 % se encuentra como cianuros y ácido cianhídrico, aprox. 20 % como nitrógeno libre en el gas y 10-15 % como amoníaco libre o combinado (sulfuro, carbonato y cloruro amónico). Está, no obstante, demostrado que la cantidad de nitrógeno que se transforma en amoníaco, es muy superior a la que se halla en el gas como amoníaco, porque una cantidad mayor o menor se disocia en N y H, especialmente por encima de 800°, según la naturaleza de las cenizas del carbón (el hierro y el óxido de hierro actúan como catalizadores disociantes en caliente), según la temperatura de las paredes y del cok de las retortas, y por lo tanto, en las retortas horizontales, donde el gas se mantiene más fácilmente en contacto con la pared superior que forma una bóveda encandecida, el amoníaco se descompone en mayor cantidad que en las retortas verticales y en los hornos de cámara, en los cuales el gas está más en contacto con la masa central del carbón que con las paredes de las retortas.

en sifón, muy rica en amoníaco. Estas torres, de chapas de fundición, están enlazadas en número de 2 ó 3 de manera que cuando el gas ha llegado a la parte superior de la primera, debe descender para penetrar por la parte inferior en la segunda, y así sucesivamente. Las torres pueden estar provistas interiormente de simples pulverizadores de agua, sin cok, o bien llenarse de cok o de trozos de madera, o fragmentos de ladrillo, etc.; o bien, y más eficazmente, de haces verticales de astillas de madera o de tiras de plancha, onduladas y dentadas.

Los scrubber tienen un diámetro de 1 a 3 m y una altura de 4 a 20 m. A una producción máxima de 1000 m³ de gas en 24 horas, corresponde un volumen de 5-6 m³ de los scrubber, de suerte que el gas emplee 8 ó 10 minutos en atravesarlos. Antes de penetrar en los scrubber, el gas contiene de 200 a 400 gramos de amoníaco por cada 100 m³; cuando sale contiene sólo 1 a 10 gramos.

El **standard** está formado por un gran cilindro de palastro, horizontal y fijo, dividido en 7 cámaras (fig. 57). Este cilindro fijo está atravesado por

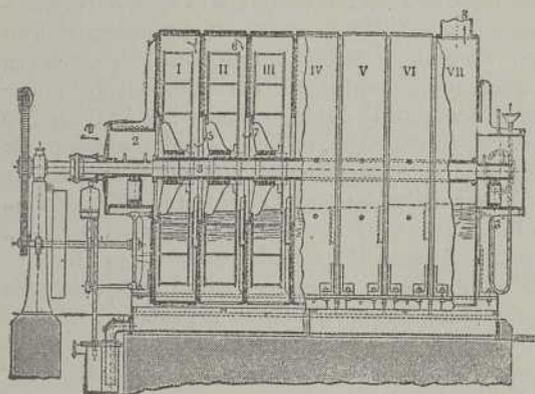


Fig. 57.

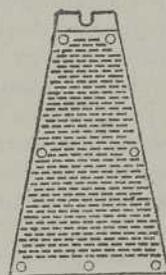


Fig. 58.

un árbol giratorio que lleva 7 ruedas casi tan anchas como las cámaras, cada una de las cuales está formada por dos grandes discos metálicos que mantienen fijos los extremos de los palos o astillas de madera superpuestas, partiendo del centro hacia la periferia e intercalados en espacios no exactamente superpuestos, como se ve en la figura 58. Estas ruedas giran con el árbol y se sumergen en el agua hasta cosa de $\frac{1}{3}$ de la altura, en cada cámara. El agua penetra pura en la cámara VII, por *a*, y se vierte de una a otra cámara hasta llegar a la primera; las paredes que separan las cámaras son de alturas gradualmente decrecientes de una a otra cámara; el gas que se debe purificar se mueve, en cambio, en sentido opuesto, es decir, penetra en la cámara I atravesando todas las astillas de la rueda, desde el centro hasta la periferia, de donde pasa al centro de la rueda siguiente de la cámara II, como indican las flechas 4 y 5, para salir por la periferia y pasar a la cámara III, etc. Así el gas se lava perfectamente, perdiendo parte del CO₂ y del H₂S, además de las sales amoniacales. El agua que

penetra pura en la cámara VII, sale a 7° u 8° Bé de la cámara I. También se han substituido las astillas de las ruedas por brochas vegetales.

En Munich, se elimina el amoníaco por la vía seca haciendo pasar el gas por superfosfato, el cual lo fija, y puede aprovecharse como excelente abono (con 7-8% de nitrógeno): 1000 Kg de superfosfato bastan para purificar 32000 m³ de gas (con 3% de NH₃), y la pequeña cantidad de sulfocianuros que contiene (0,5 a 2,5%) no daña a las plantas.—N. Caro (patente americana 952560 de 22 marzo 1910) refresca el gas de las fábricas de cok hasta 20° y luego lo hace burbujear en una solución de sulfato amónico a 29-35° Bé, que contiene 5% de ácido sulfúrico libre; gradualmente se separa cristalizado el sulfato amónico y el gas sale privado de amoníaco. Pero generalmente las aguas amoniacaes se tratan por destilación con cal y se fija el amoníaco con ácido sulfúrico, como se explicó en *Química inorgánica* tomo I, página 501. Por cada tonelada de carbón destilado se obtienen de 10 a 12 Kg de sulfato amónico comercial.

De algunos años a esta parte se va generalizando el sistema de fijar el amoníaco contenido en el gas del alumbrado mediante ácido sulfúrico concentrado, de modo que se obtenga directamente sulfato amónico cristalizado, como habían propuesto Mallet en 1840, Lamingen en 1852 y mejor Brun en 1903, usando ácido sulfúrico calentado a 80-85°, con lo que no se condensa la humedad y el ácido no aumenta de volumen; pero no logró eliminar previamente y completamente el alquitrán del gas caliente; en 1905 lo logró mejor centrifugando el gas. En cambio Otto, en 1906, eliminó el alquitrán haciendo pasar el gas por cilindros o torres en las cuales pulverizaba de lo alto el alquitrán. Cuando se trabaja con gas caliente se toma tal como sale del barrilete, pero en la superficie del ácido del saturador se separa siempre un ligero estrato de alquitrán, que se hace desbordar por un tubo en correspondencia con la superficie del ácido; el sulfato que se separa cristalizado se extrae continuamente con un eyector especial (v. también patente franc. 418018). Para que no se condense agua en las tuberías antes del saturador, conviene que el gas conserve una temperatura próxima a 80° (el gas de los hornos de cok contiene hasta 145 gr de vapor de agua por m³ y en tal caso la temperatura de saturación higrométrica es de 80°,7), y para que el agua no se condense hay que mantener también caliente el separador del alquitrán. El gas bruto puede contener de 10 a 12 gr de amoníaco por m³ y el calor de reacción con el ácido sulfúrico basta para mantener la temperatura del ácido y del gas; la temperatura de reacción es mayor para el amoníaco que se encuentra en estado de sal. Si el gas contiene menos amoníaco y está saturado de vapor de agua, el calor de reacción no basta para mantener la temperatura necesaria para que no se condense el agua y el ácido no aumente de volumen, y entonces debe calentarse el ácido. Menos conveniente sería el sistema Koppers, que enfría el gas a 30° para separar el alquitrán y luego lo calienta a contracorriente con el gas caliente de los hornos, mientras el agua amoniacal condensada a 30° se calienta aparte para expulsar el amoníaco que se introduce en el gas antes de que llegue al saturador de ácido.

Separación de los compuestos sulfurados y ciánicos. El *azufre* volátil u orgánico contenido en el carbón destilado (con 0,4-0,8% S) se

halla casi por mitad en el gas impuro, estando por 97% como H_2S y sus sales y el resto como CS_2 y otros compuestos alifáticos y aromáticos. El azufre fijo de los sulfatos y piritas queda en el cok. Separado el amoníaco, queda por eliminar del gas: H_2S , COS , CO_2 , HCN , CS_2 , sulfocianuros, hidrocarburos sulfurados, etc., y especialmente el H_2S y otros compuestos sulfurados (aproximadamente 1 a $1\frac{1}{2}\%$ del volumen del gas en bruto) que ensucian el gas, porque en la combustión en parte arden formando SO_2 y en parte escapan sin alteración de los mecheros, atacando a los metales y a las pinturas de los departamentos en que se consume gas impuro; sin contar las propiedades venenosas de aquellas impurezas, pues el gas bruto contiene también 0,1 a 0,25%, en volumen, de ácido cianhídrico. La comprobación de la existencia de ácido sulfhídrico es muy rigurosa por parte de los grandes consumidores y se realiza mediante un papel impregnado de acetato de plomo, que se ennegrece por la acción prolongada del gas impuro.

La depuración final del gas se practicaba ya desde los comienzos de esta industria. En 1806, *Clegg* purificaba parcialmente el gas haciéndolo pasar a través de lechada de cal, pero este proceder exigía tales masas de líquido que resultaba difícil deshacerse de ellas y la purificación no era completa. El mismo *Clegg* propuso luego el empleo de cal apagada en polvo, la cual fija el ácido carbónico y con muchos compuestos sulfurados

forma oxisulfhidrato de calcio, $Ca \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{SH} \end{matrix}$, pero si existe mucho CO_2 , éste

descompone el sulfhidrato, regenerando SH_2 , y entonces la purificación queda incompleta. *Mallet* en 1840 propuso el óxido de manganeso, que fija más fácilmente el SH_2 , pero el método no resultó conveniente (1).

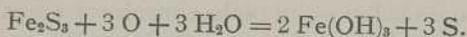
Hoy día para la depuración seca del gas del alumbrado se emplea casi

(1) En 1847, *Laming* logró purificar bien y fácilmente el gas de los compuestos sulfurados y ciánicos mediante una mezcla obtenida mezclando 160 partes de cal, 180 de serrín de madera y 30 de sulfato de hierro disuelto en agua estrictamente suficiente para humedecer apenas toda la masa, y manteniéndola por algunos días removida al aire hasta haberse vuelto parda por la transformación del sulfato ferroso en sulfato de calcio y en hidrato ferroso, que en seguida forma hidrato férrico; este último es capaz de fijar rápidamente, en estado húmedo, el ácido sulfhídrico y los sulfuros, mientras una parte del ácido carbónico es fijada por el exceso de cal. El empleo de la mezcla *Laming* se extendió rápidamente a casi todas las fábricas de gas del alumbrado, y sólo desde 1890 ha sido gradualmente substituída por el óxido hidratado de hierro natural.

En 1868, *F. C. Hills* había intentado separar los compuestos sulfurados del gas y los que se encuentran en las aguas amoniacales (especialmente, como sulfuro y carbonato amónico) lavando el gas con estas aguas calentadas a 90° , porque a esta temperatura aquellas substancias se disocian y se desprenden SH_2 y CO_2 , mientras el amoníaco, más soluble, debía ser retenido; pero en realidad gran parte del amoníaco se perdía y el método fué abandonado. *C. F. Claus*, de 1884 a 1892, propuso y logró aplicar en grande, en Belfast, la purificación del gas de los compuestos sulfurados usando amoníaco gaseoso en vez del acuoso, en un sistema completo de scrubbers, bombas, calderas, etc., y recuperando el azufre del ácido sulfhídrico como hacía para los residuos de la sosa Leblanc (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 124); pero los resultados prácticos en Belfast fueron negativos y el método fué abandonado.

en todas partes el óxido férrico hidratado natural ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$) y precisamente la variedad terrosa de la *limonita*, que se presenta muy porosa y de color amarillo pardusco; se mezcla con un poco de cal y con serrín para que la reacción sea menos violenta. El hidrato férrico fija el ácido sulfhídrico y los sulfuros: $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{SH}_2 = 6 \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ (sesquisulfuro de hierro); se forma, además cianuro y sulfocianuro de hierro, por la acción del ácido cianhídrico, del cianuro amónico y de los sulfocianuros.

No todo el hierro existente en la mezcla entra en reacción, pero cuando la mezcla Laming está agotada, puede regenerarse exponiéndola y removiéndola al aire durante dos o tres días; entonces se separa todo el azufre en estado de libertad:



La masa así renovada úsase nuevamente y la operación puede repetirse 10 y aun más veces; al final, la masa se abandona; pero hoy día, de este producto, que contiene 35 a 50% de azufre libre, 10 a 15% de azul de Prusia, 1 a 4% de sulfocianuro amónico y 1 a 4% de sulfato amónico, se extrae a veces el azufre libre con sulfuro de carbono, y de la masa restante se pueden obtener los cianuros y ferrocianuros; o bien se extraen primero con agua los cianuros y el sulfato amónico, y luego se utiliza el residuo seco, que puede emplearse en vez de las piritas en las fábricas de ácido sulfúrico (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 412 y tomo II, pág. 493) (1).

Estas mezclas llevan nombres varios en el comercio y dan buenos resultados: *mezcla Deicke* con 66% Fe_2O_3 , *mezcla Lux* con 51% Fe_2O_3 , obtenida fundiendo en un horno los residuos ferrosos del tratamiento de la bauxita, pulverizados y mezclados con sosa, eliminando luego los silicatos vueltos solubles en el agua y mezclando el hidrato de hierro restante con doble volumen de serrín: 1 m³ de esta mezcla «Lux» purifica más de 10000 m³ de gas, y costaba al pie de la fábrica de Ludwigshafen 19 pesetas por tonelada; mientras que el óxido de hierro natural, de Silesia, costaba de 10 a 15 pesetas la tonelada.

La mezcla purificante se dispone en varias capas en una caja, como representa la figura 59, donde se observa que el gas está obligado a atravesar toda la masa antes de salir. La tapa, con cierre hidráulico (fig. 60), puede separarse fácilmente elevándola mediante una grúa para poder cambiar la mezcla. Más sencillo resulta disponerla en una sola capa de 50 a 60 cm de altura, e introduciendo el gas a mayor presión, pues entonces se descarga más fácilmente la masa agotada por una boca aplicada al fondo del recipiente depurador (2).

(1) Los compuestos cianicos del gas bruto que proceden de transformaciones ígneas del amoníaco y corroen los mecanismos de hierro, se separan mejor por vía húmeda, por el procedimiento de *Bueb* (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 493). Este procedimiento ha sido satisfactoriamente aplicado en las fábricas de gas de Turín y en muchas otras fábricas de Europa, pero su importancia va disminuyendo por haberse descubierto nuevos procedimientos sintéticos de obtención del cianuro potásico (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 55).

(2) Esta masa agotada que lleva también el nombre de *crua*, se utiliza con frecuencia por el azufre que contiene, y en muchos otros casos se extraen tam-

Hoy día se evita la grande y costosa mano de obra necesaria para la regeneración, evitando el tener que vaciar el recipiente, pero inyectando en él durante algunas horas una corriente de aire, mediante un potente ventilador, o mejor aún, una corriente de oxígeno; la operación es rápida, completa y económica; en algunas fábricas se mantiene la masa constantemente oxigenada mezclando el gas del alumbrado con 2% aproximadamente de aire antes de la entrada en las cajas. Usando más aire, la masa se calienta demasiado.

Walter Feld desde hace muchos años se había propuesto el problema de la separación de los compuestos de azufre del gas. En la primera fase

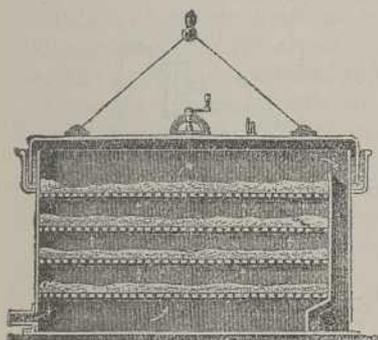


Fig. 59.

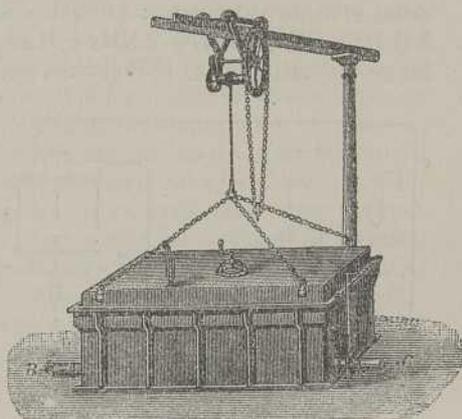


Fig. 60.

de sus tentativas, Feld utilizó la propiedad del tiosulfato de zinc de absorber fácilmente H_2S con separación de S y ZnS ; este último, con SO_2 , regeneraba el tiosulfato; a) $ZnS_2O_3 + 3 H_2S = ZnS + 4S + 3 H_2O$; b) $2 ZnS + 3 SO_2 = S + 2 ZnS_2O_3$. Una instalación hecha en las oficinas de la East Hull Gas Co en 1909 no dió resultados satisfactorios y fué abandonada en 1910, porque la transformación del ZnS en tiosulfato era difícil y la solución regenerada absorbía menos completamente el H_2S (sólo 30-40%) por formarse algo de sulfato de zinc. En la segunda fase de sus tentativas, Feld utilizó el tiosulfato de hierro que fijaba más fácilmente no sólo el H_2S , sino también completamente el amoníaco, con formación de FeS (que con SO_2 regeneraba el tiosulfato) y de tiosulfato amónico que a su vez con tiosulfato de hierro y SO_2 formaba *politiosulfato de hierro* y de amonio:

bién de ella los cianuros, sulfocianuros, ferrocianuros, etc. (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 493); a veces se usa para destruir las hierbas en las calles y paseos, utilizando su acción tóxica sobre los vegetales, y por fin, se ha propuesto utilizar el *crud* como abono nitrogenado (contiene por término medio 5 a 6% de nitrógeno, del cual se encuentra $\frac{1}{10}$ en forma de amoníaco y el resto en la de cianuros) pero es preciso distribuirlo sobre el suelo desnudo, dos o tres meses antes de la siembra, con objeto de darle tiempo suficiente para descomponerse antes de que pueda dañar a la vegetación.

c) $\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$; d) $2\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{FeS}_2\text{O}_3$; e) $\text{FeS}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_3\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$. Estos politionatos en caliente se descomponen así: f) $\text{FeS}_3\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 = 3\text{S} + \text{FeSO}_4 + 2\text{SO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; esta masa final es también capaz de fijar amoníaco y H_2S con separación de sulfato amónico: g) $\text{FeSO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; el sulfuro de hierro con SO_2 regenera el tiosulfato d.

Este último proceso Feld fué ensayado en la fábrica municipal de Königsberg con resultados mediocres, especialmente estando caliente el gas, y entonces Feld descubrió que basta el *politionato amónico* (que se forma con tianato y SO_2 según la reacción e) para fijar tanto el amoníaco como el ácido sulfhídrico: h) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$; i) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{S} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y luego en caliente: k) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{S}$. El azufre

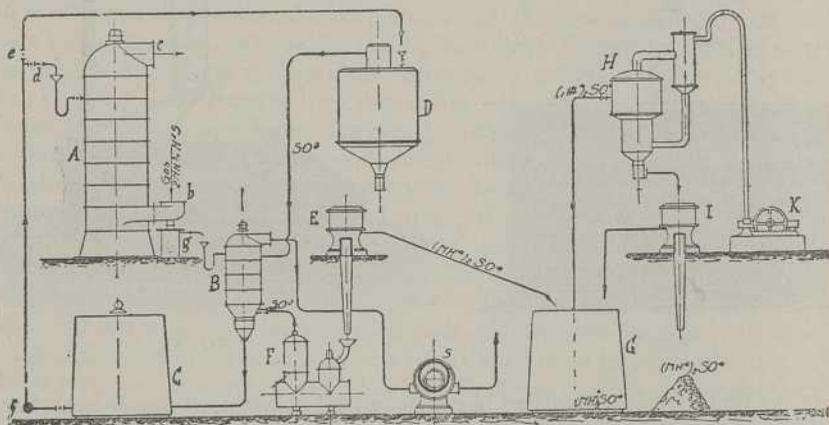


Fig. 61.

recogido se transforma en SO_2 quemándolo con aire, y así todo el amoníaco y el azufre del gas se transforman en sulfato amónico sin empleo de ácido sulfúrico. La solución de politionato de amonio se obtiene, desde el comienzo del proceso, del mismo gas, que contiene sulfuro amónico (después de los separadores de alquitrán Pelouze) haciéndolo pasar por el lavador centrífugo Feld junto con SO_2 ; en efecto: $2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 6\text{SO}_2 = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_6\text{O}_6$. El esquema de la instalación de Königsberg está representado en la figura 61. La solución de politionato amónico que se halla en la tina C se envía con la bomba f a la parte superior del lavador centrífugo Feld A, mientras en la parte inferior, por la boca b, penetra el gas impuro que sale luego purificado por la boca superior c; cuando el politionato está transformado en tianato según las ecuaciones h i, se descarga en un pequeño lavador Feld B, donde encuentra una corriente de SO_2 caliente proveniente del horno de azufre S, y se recoge en la tina regeneradora C donde se completa la transformación en politionato, que vuelve a entrar en circulación hasta haberse enriquecido en 35-40% de sulfato amónico, y entonces una parte de la solución se envía a través del grifo e hasta el

hervidor *D*, donde se calienta con vapor durante 5-6 horas a 100° para transformar el politionato en sulfato amónico, con separación de S y formación de SO₂ (reacción *k*) que se conduce a *B*. Después de esto se descarga el hervidor en la centrífuga *E*, la cual retiene el azufre, mientras la solución de sulfato amónico caliente se recoge en la tina *G* para enviarla luego al evaporador de vacío *H*, del cual se descarga el sulfato amónico que se va separando en la centrífuga *I*, mientras la bomba *K* prosigue haciendo el vacío en el evaporador (1).

En Kœnigsberg se purificaban 40000 m³ de gas en 24 horas, produciendo 400 Kg de azufre que se quemaba en el horno; la absorción del amoníaco resultaba completa aun independientemente de la temperatura del gas y del aire; la absorción del ácido sulfhídrico no era completa, pero sí medianamente buena. Mientras con la antigua instalación, en 1910, se obtenían 5,5 Kg de sulfato amónico por tonelada de carbón destilado, en 1912, con el método Feld, se obtuvieron 10,2 Kg. En 1913, el municipio de Kœnigsberg, con los últimos perfeccionamientos aportados al proceso, decidió aplicarlo definitivamente a toda la producción de la ciudad, eliminando así todas las cajas de purificación ordinarias, muy embarazosas. En este procedimiento el buen éxito es debido en gran parte a los óptimos requisitos del *lavador centrífugo Feld*, que puede ser aplicado a diversas industrias cuando se trata de lavar gases que han arrastrado polvos o de disolver y fijar gases mezclados y diluïdos en otros gases no solubles. Por esta razón vamos a describir este lavador Feld (fig. 62) patentado en 1905:

(1) *Burkheiser*, refiriéndose al proceso *Hills* y *Claus*, en una serie de patentes (D. R. P. 212209, 215907, 217315 y 223713, de 1907 a 1909) utiliza el azufre de la mezcla purificante transformándolo con prolongada corriente de aire en SO₂; el aire que contiene SO₂ se hace burbujear en las aguas amoniacales que sirven para lavar el gas, y así se forma sulfito y luego bisulfito amónico; en este punto el gas bruto se lava con esta solución de bisulfito, que fija el amoníaco formando *sulfito* amónico; entonces se hace burbujear nuevamente el aire con SO₂ para formar más bisulfito y así se sigue hasta que de la solución cristaliza el sulfito amónico (menos soluble que el bisulfito) que ya contiene 60% de sulfato formado por oxidación con el oxígeno del aire; con ulterior oxidación al aire se transforma casi todo en sulfato y el residuo de sulfito se separa por sublimación a temperatura inferior a 100°. El sulfito amónico SO₂(NH₃)₂ tiene en efecto marcada reacción alcalina, es poco estable así en disolución como en estado cristalino y ya al aire, especialmente en caliente, desprende amoníaco y absorbe con facilidad SO₂ para formar bisulfito amónico SO₂(NH₃)₂ + SO₂ + H₂O = 2 SO₃H(NH₃), el cual a su vez es poco estable y pierde fácilmente SO₂ y con NH₃ regenera el sulfito SO₂HNH₃ + NH₃ = SO₂(NH₃)₂. Por esta inestabilidad resulta incompleta la fijación del amoníaco con SO₂ (según la ecuación 2 NH₃ + SO₂ + H₂O = (NH₃)₂SO₃). Prácticamente se ha ensayado en la fábrica municipal de gas de Berlín con perfeccionamientos y simplificaciones propuestas por el director Prof. *Drehschmidt*, y así el gas bruto en un scrubber atraviesa directamente el líquido de loción que contiene el *bisulfito* amónico, en el cual se mantiene en suspensión el óxido de hierro, y así fija el amoníaco con formación de *sulfito* amónico y el ácido sulfhídrico con parcial separación de azufre: Fe₂O₃ + 3 H₂S = 3 H₂O + 2 FeS + S; cuando el óxido está agotado, se recoge aparte junto con el azufre y se oxida en un horno para regenerar el óxido de hierro y SO₂: 2 FeS + O₂ = Fe₂O₃ + 2 SO₂; este SO₂ mezclado con aire se hace burbujear en otro scrubber alimentado con la solución de sulfito amónico que sale del primer scrubber, y así se regenera el bisulfito amónico que se envía al primer scrubber y el proceso resulta continuo, y la oxidación del sulfito, que lo convierte en sulfato amónico, ocurre sin horno especial.

Está constituido por 5 o más anillos de fundición que forman una torre dividida en otras tantas cámaras comunicantes entre sí mediante aberturas *a* practicadas en las placas que separan las mismas cámaras. Un árbol central movido a gran velocidad por los engranajes inferiores *C*, lleva en correspondencia con cada una de las cámaras un cubo de fundición cruciforme *b*, al que están fijados 4 conos de palastro *c* de 5 mm, concéntricos, abiertos (sin base) y con la boca menor vuelta hacia abajo, distante uno de otro 28 mm; el cono exterior periférico es algo más alto y está perforado todo alrededor en una altura de 18 cm con orificios de 5×12 mm. Cuando

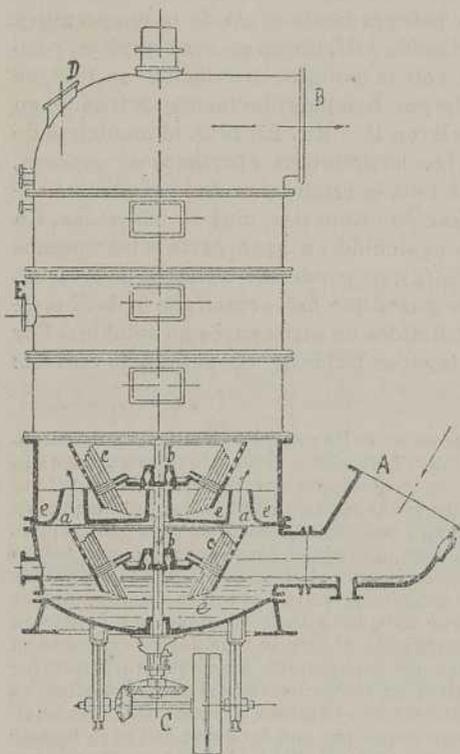


Fig. 62.

el árbol y los conos giran, el líquido de la cuba en la cual éstos se sumergen es aspirado entre los conos y lanzado de lo alto de los mismos formando un disco líquido del diámetro del aparato; el líquido proyectado contra las paredes cae al fondo, vuelve a ser elevado, etc. El gas a lavar penetra por la boca *A*, atraviesa la lluvia del líquido proyectado en cada cámara y sube de una a otra a través de los orificios *a*, por los cuales va cayendo de cámara en cámara el líquido que alimenta la torre Feld de lo alto, por *D* o por *E*, mientras el gas lavado sale por la boca *B*. Un lavador Feld de 7 cámaras del diámetro de 1 m puede lavar 40000 m³ de gas diarios. En Pompey, cerca de Nancy, antes de la guerra, tres lavadores Feld de 6 m de altura y 3 m de diámetro lavaban en las 24 horas 3750000 m³ de gas de los altos hornos.

Una vez eliminado el ácido sulfhídrico en el gas, queda todavía cierta cantidad de *sulfuro de carbono* (30 hasta 150 gr por cada 100 m³, según la clase de carbón destilado) que no es fácil separar y que en la combustión del gas produce SO₂ que ataca los metales. *Kncevenagel* y *Reis*, en 1913, propusieron eliminar el CS₂ con sodiocelulosa, con la cual forma xantogenato sódico (véase el cap. de la seda artificial viscosa), pero hay que eliminar primero del gas el CO₂ (con carbonato potásico: *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 678; y los últimos vestigios con cal), y el xantogenato sódico puede ser utilizado, una vez regenerada la celulosa con oportunas lociones, disolviéndolo en ácido fórmico concentrado en formilcelulosa, que puede constituir un substitutivo del celuloide. Diez toneladas

de xantogenato fijan 1,25 t de CS_2 contenido en centenares de millares de m^3 de gas. El gas así purificado contiene todavía una pequeña cantidad de compuestos sulfurados (la 4.^a o 5.^a parte del CS_2) que no son H_2S ni tampoco CS_2 y que no se pueden eliminar.

Una vez depurado, el gas pasa por grandes contadores y llega luego a los gasómetros, después de haber atravesado una campana de cristal en la cual se mantiene colgada una tira de papel humedecido, impregnado de solución al 10% de acetato de plomo, para reconocer por el más ligero ennegrecimiento si el gas contiene todavía H_2S .

L. Vignon (1911), para disminuir la cantidad de CO en el gas, propuso calentarlo sobre cal y con vapor de agua, con lo cual se forman hidrocarburos no venenosos.

Aspiradores (exhaustores). Para regular la presión del gas en las retortas y en todos los aparatos, se instalan aspiradores entre los condensadores y los separadores de alquitrán y aun después de los scrubber. Aun se usa, a veces, el aspirador de campana, que consiste en una campana sumergida en agua que mecánicamente se eleva y se baja, y por medio de convenientes válvulas en la tapa funciona como aspirador y como compresor. Existen aspiradores de pistón, otros semejantes a bombas aspirantes e imponentes con movimiento excéntrico de paletas (tipo *Beale*), etc. Usanse también como aspiradores los llamados *inyectores Körting* de chorro de vapor.

Reguladores de presión. No pudiéndose regular el desprendimiento del gas en las retortas, y siendo en cambio uniforme el funcionamiento de los aspiradores, podría formarse en algunos momentos una sobrepresión, especialmente si por algún entorpecimiento los aspiradores cesaran de funcionar. Por este motivo son necesarios los llamados *reguladores de presión*.

Para dar idea de uno de estos mecanismos automáticos y sencillos, hemos representado en la fig. 63 el enlace de un regulador con un aspirador de vapor Körting:

d es el aspirador que recibe el vapor por un tubo provisto de válvula *h* aplicada a una campana *l* de cierre hidráulico. El gas procedente del tubo *a* es atraído por el aspirador y sale luego por el tubo *g*. Si en el conducto *a* se forma una presión excesiva, el gas, por medio del tubo *m*, eleva la campana *l*, la cual a su vez abre más la válvula del vapor, aumentando la aspiración. Si la presión excede cierto límite, en *n* se abre automáticamente una válvula y el gas se descarga también por *n*, alcanzando libremente al tubo *g*.

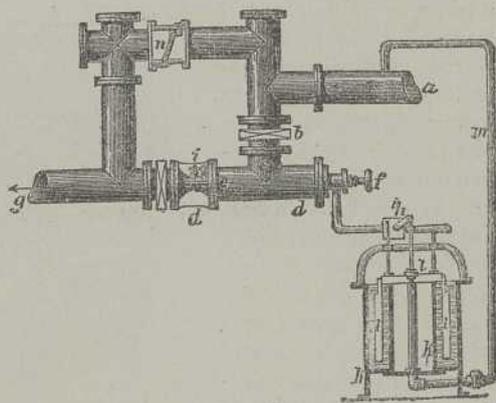


Fig. 63.

Gasómetros. Están formados por grandes campanas de chapas de hierro unidas por robladuras y dispuestas de manera que formen cierre hidráulico perfecto cuando están invertidas sobre una cuba de agua revestida de ladrillos y revocada con cemento. Para economizar agua, el interior

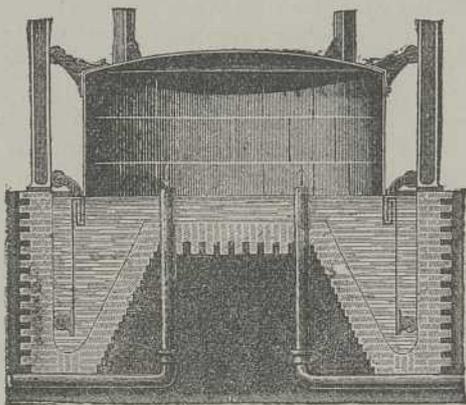


Fig. 64.

de la cuba está ocupado por un cono que parte de la periferia y asciende hasta el centro, como está representado en la figura 64; el tubo de entrada del gas y el de salida penetran hasta un nivel algo superior al del agua. Estos dos tubos, en un punto no visible en la figura, pueden ponerse a voluntad en comunicación directa entre sí, en el caso de haber ocurrido alguna avería en el gasómetro, para poder dirigir el gas a las tuberías del consumo sin interrumpir el trabajo.

Para economizar en número y en tamaño las cubas y para tener gasómetros de gran capacidad, úsanse los llamados *gasómetros telescópicos*, formados por varias campanas concéntricas (hasta 5 ó 6), de las cuales sólo la menor está cubierta, pues las otras se enlazan por los bordes durante la elevación (mientras el gasógeno se llena de gas) formando con agua un cierre hidráulico circular, como se ve en la misma figura 64. Para que las campanas se eleven verticalmente, existen exteriormente unas garruchas que ruedan a lo largo de carriles verticales. La presión del gas en los gasómetros se puede calcular por el peso de la campana emergida del agua y por la superficie o diámetro de la misma.

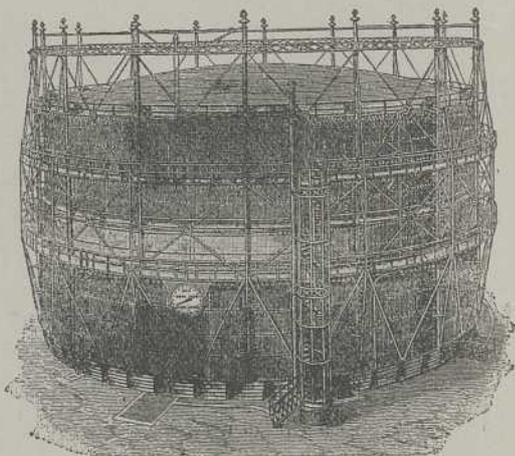


Fig. 65.

Puede registrarse automáticamente en cualquier instante del día la presión del gasómetro o de las tuberías del gas poniéndolas en comunicación con un *medidor* automático de presión, semejante al representado en la figura 66. En él determina el gas la elevación o descenso de una campana provista de índice, que registra sobre una hoja de papel enrollada sobre un cilindro

las diversas presiones que se han sucedido en las 24 horas; el cilindro está unido a un aparato de relojería que le hace dar una vuelta en 24 horas.

Existen otras formas de medidores de presión, pero el descrito, aun cuando por el principio en que se funda figure entre los más antiguos, se emplea muy generalmente porque es sencillo y exacto.

Para evitar los graves inconvenientes que se presentan cuando una cuba de agua de los gasómetros se agrieta o da lugar a fugas, se prefiere hoy día el empleo de gasómetros con cuba de hierro, no hundida en el suelo, de manera que en todo instante se pueda descubrir y aun reparar la más pequeña fuga. Uno de estos *gasómetros telescópicos suspendidos* está representado en la figura 65.

Para atender al gran consumo diario de gas en las grandes ciudades, se ha debido recurrir a gasómetros de volumen cada vez más imponente, de capacidad suficiente para el consumo de 3 ó 4 días, en caso de interrupción del trabajo por averías, huelgas, etc. En Milán, antes de 1908, el mayor de los diversos gasómetros (que entre todos podían contener 150000 m^3) tenía una capacidad de 26000 m^3 ; desde 1908 funciona uno en la fábrica de la Bovisa (Milán) de 80000 m^3 que costó poco menos de 1 millón. La casa Krupp ha construido para su propia fábrica un gasómetro de 37000 m^3 ; el gasómetro mayor de Berlín llega a 80000 m^3 ; el de Chicago a 120000 m^3 ; y el último construido en Nueva-York es de 500000 m^3 y tiene un depósito de mampostería; Londres, en 1888, construyó uno de 230000 m^3 , y en 1892 otro de 345000 m^3 , de 6 campanas, con una base de 95 m de diámetro. El último construido en Viena mide 250000 m^3 . Evidentemente, estos gasómetros representan enormes capitales, aun tratándose de capacidades medias de 30000 a 40000 m^3 .

La figura 67 representa esquemáticamente el conjunto de una fábrica de gas del alumbrado de a mediados del siglo XIX.

Distribución del gas a los consumidores y reguladores de la presión. Para que los consumidores dispongan de gas a una presión uniforme en las tuberías y obtengan llamas regulares, no oscilantes, con un consumo normal de gas, son indispensables los reguladores de presión (en el punto de partida de las tuberías principales en la fábrica), los cuales regulan automáticamente la presión aun en los momentos de mayor o menor consumo de gas. Siendo el gas más ligero que el aire, para regular mejor su presión y facilitar su salida, las fábricas se establecen en los puntos más bajos de las ciudades. En el gasómetro el gas se encuentra ordinaria-

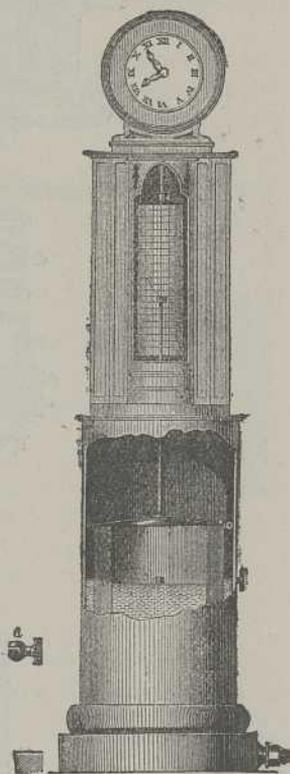


Fig. 66.

mente a la presión de 0,15 m de agua, mientras en las tuberías de los consumidores la presión es de unos 0,02 m.

Un regulador tan ingenioso como sencillo, es el representado en la figura 68, ideado por *Clegg* y aun generalmente usado hoy día. En un cilin-

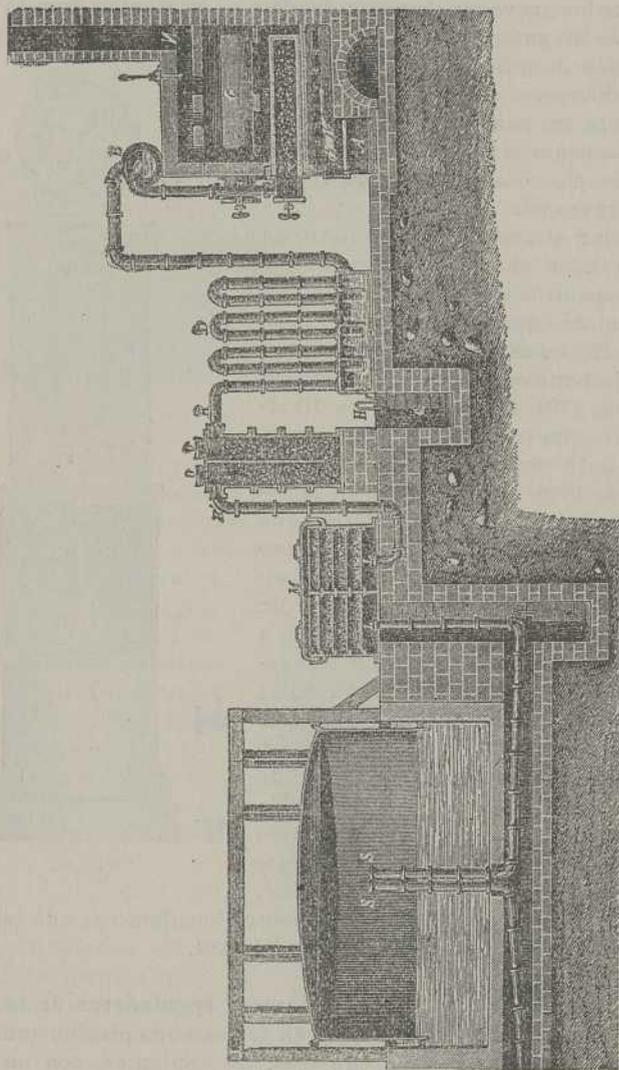


Fig. 67.—C, retortas horizontales; B, barrilete para la separación del alquitrán; D, tubos para el enfriamiento del gas; O, torres de lavado (scrubber); M, cajas con mezcla Laming, para depurar el gas; G, gasómetro de campana sencilla; SS, tubos de llegada y salida del gas del gasómetro.

dro metálico *a*, lleno de agua, puede elevarse o descender una campana *b*, según que el gas procedente de *f* tenga mayor o menor presión. La presión en la campana se puede modificar variando la apertura del tubo *f* que conduce al gas. Con tal objeto, el orificio *i* del extremo superior del tubo *f* puede estar más o menos obturado por un cono metálico *e* suspendido por

una cadena del techo de la campana, con la cual se eleva si la presión es excesiva y por lo tanto reduce la sección libre del orificio *i* y consiguientemente la presión en la campana, ya que llega a ella menos gas, y con la cual desciende si la presión disminuye demasiado, y entonces por *i* pasa más gas a la campana y se restablece la presión normal. Esta presión normal puede fijarse, según las conveniencias, para un tiempo determinado, cargando la campana con pesos *d* calculados para la presión requerida. Con este sencillísimo regulador, el gas sale del tubo *h* a presión constante y puede admitirse en seguida en la red de distribución.

Pero en general, en las tuberías de los abonados, la presión no es uniforme, sino que disminuye al aumentar la distancia a la fábrica. No conviene dar al gas mucha presión, porque las pérdidas debidas a fugas inevitables en las canalizaciones, son tanto mayores cuanto más elevada es la presión: ésta se mantiene ordinariamente igual a 15 o 20 mm de agua, en los puntos más apartados de la fábrica (1).

Transporte del gas a distancia. Además de usarse las tuberías y presiones comunes, se ha intentado enviar el gas a grandes distancias a la presión de una y hasta de 2 atmósferas, para poder usar tuberías más pequeñas; pero se tienen mayores pérdidas por los escapes comunes (2) y a veces se separan substancias líquidas y sólidas que obstruyen las tuberías; para evitar este último inconveniente, se debe proceder a una purificación especial del gas y someterlo a fuerte enfriamiento (D. R. P. 257534 de 1912 de A. V. Lipinski, que transforma también CO en metano por el método de *Sabatier* y *Senderens*: nota de la pág. 84), y en todo caso conviene separar cuidadosamente la naftalina. Préstase mejor para la distribución a presión el gas producido en retortas verticales.

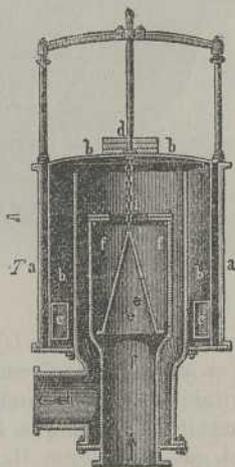


Fig. 68.

Contadores de gas. Úsanse para la medición del gas en las fábricas mismas y en casa de los consumidores, porque actualmente se paga el gas

(1) Los escapes callejeros de gas se descubren clavando en el suelo tubitos de hierro o de vidrio en los cuales se han colocado tiras de papel impregnadas de cloruro paladioso o de anhídrido yódico, que se oscurecen por la acción del CO (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 689).

(2) Las fábricas de gas computan siempre las pérdidas de gas como diferencia entre la cantidad indicada por el contador de la fábrica y la suma de los contadores de los clientes, pérdidas que oscilan entre 1,5% y 18%, y no provenientes solamente de escapes en los tubos, sino debidas especialmente a errores de los aparatos contadores, a condensación de agua en los tubos, a diferencia de temperatura, etc. En Pensilvania las pérdidas son sólo de 1,9%, en Virginia hasta 18%. En Inglaterra, en Bradford 4,8%, en Glasgow 8,7%, en Alemania, en Stuckard 1,2%, en Essen 13%. Las pérdidas debidas a escapes en las tuberías se pueden reducir a $\frac{1}{10}$ usando tuberías soldadas autogénicamente de 10 en 10 m, formando piezas de 60 m.

según el volumen consumido y no según el número de mecheros empleados, como antiguamente se había hecho. Los contadores en seco han sido completamente abandonados; en cambio se han generalizado los contadores de agua, imaginados por *Clegg* y por *Malam* y sucesivamente perfeccionados con objeto de convertirlos en los más perfectos medidores de gas.

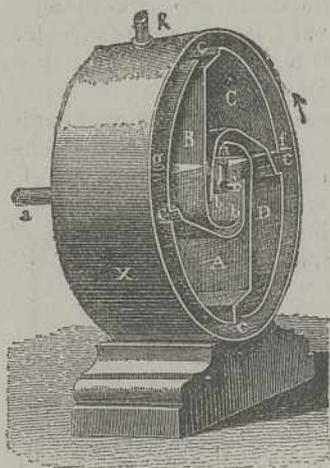


Fig. 69.

El principio en que se funda su funcionamiento se comprende claramente por el examen de la figura 69, que representa un antiguo tipo *Malam*. Una caja cilíndrica de plancha metálica *X* llena de agua hasta algo más de la mitad, contiene un tambor especial de plancha, que gira alrededor de un eje horizontal y se halla dividido en cuatro cámaras *A*, *B*, *C* y *D*, como se ve en las figuras 69 y 70, que comunican por el centro mediante estrechas hendiduras *b* y desembocan en la periferia en *X* por otras estrechas hendiduras *c*. El gas llega por el tubo *a* a la parte central del tambor y en la posición indicada por la figura comunica sólo con la hendidura *b* de la cámara *D*; ésta puede así llenarse lentamente de gas (que tiene una ligera presión) imprimiendo un movimiento al tambor, por lo que se eleva, mientras por *c* (de *D*) sale el agua. Así la cámara *D* se hallará llena de gas, en lugar de *C*, pues ésta habrá dejado salir el gas, porque con el movimiento rotativo indicado por la flecha, *C* se habrá llenado progresivamente del agua que entra por la correspondiente hendidura *b*. Después, el gas que llega, llena la siguiente cámara *A*, que viene a situarse en lugar de la *D*, y así sucesivamente. Naturalmente, el gas que pasa a través de estas cámaras halla su salida a lo largo del tubo *K*, que lo conduce a los mecheros en que se consume. Si todos los mecheros están cerrados, el tambor no puede dar salida al gas y por consiguiente no gira. Las cámaras tienen un determinado volumen, y si el árbol del tambor está unido a un sistema adecuado de engranajes, puede registrarse el número de vueltas y aun el volumen del gas que ha pasado.

Muchos defectos de construcción de este aparato, causa de erróneas mediciones, se han evitado en el contador representado en las figuras 71, 72 y 73. El tambor tiene las paredes transversales inclinadas y no paralelas al eje (fig. 70 *VW*), con lo cual se consigue que el rellenamiento y la descarga del gas y del agua de cada cámara se verifiquen gradualmente y por lo tanto no ocurran oscilaciones en las llamas. El gas llega por el tubo *l* al compartimiento *k* del gasómetro (figs. 71 y 72), pasa a *E* atravesando el orificio *i* regulado por una válvula flotante *h*. De aquí pasa el gas a la antecámara *B* por medio del tubo *n* y el *x* acodado y abierto sobre el nivel

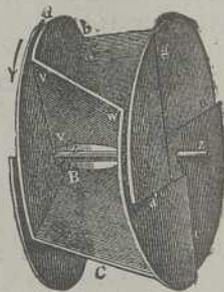


Fig. 70.

del agua *W*. El orificio *o* por el cual el tubo *x* penetra en la antecámara *B* es suficientemente ancho para dar paso también al eje del tambor, pero se mantiene cerrado por el agua, que posee un nivel superior. A medida que se presentan las hendiduras del tambor giratorio, el gas penetra sucesivamente por un lado en las cámaras del tambor y sale por el otro lado

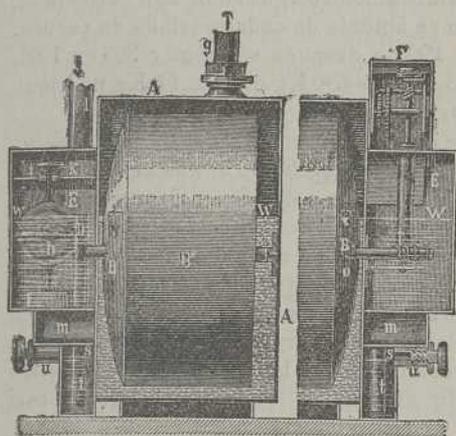


Fig. 71.

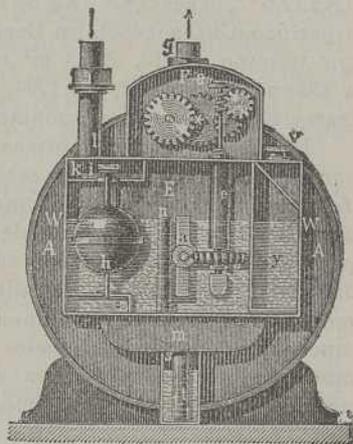


Fig. 72.

para pasar a la caja exterior *A*, la cual lo deja luego escapar por el tubo *g* que está en comunicación con las tuberías de los mecheros. *V* es la boca destinada a la introducción de agua (o mejor agua y glicerina incongelable) y el nivel del líquido está fijado por el tubo *n*, quedando así regulado el flujo gaseoso a través de la válvula *i*: el exceso de agua se descarga por el tubo *n* y pasa al recipiente *m*, del cual, por el tubo *t*, llega a la caja *S*, y desde ésta se puede descargar por el orificio *u* que se mantiene abierto durante la carga de agua. El eje del tambor giratorio termina por un extremo con un tornillo sin fin *a* (fig. 73) que mueve una rueda dentada *a*, y ésta, mediante la espiga *e*, hace girar en *F* un movimiento de relojería de varias ruedas, calculadas de manera que una indique litros y decenas de litros, otra metros cúbicos, la tercera decenas de metros cúbicos y la cuarta centenas de metros cúbicos.

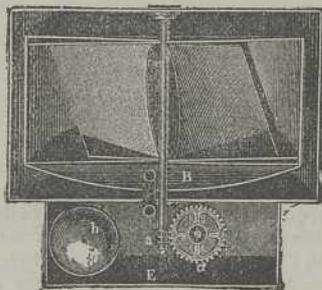


Fig. 73.

En estos últimos años se han introducido con éxito nuevos *contadores en seco* y *contadores automáticos*, de los cuales, sólo en Berlín, en 1905, existían ya 84 000. Introduciendo en estos contadores automáticos una pieza de 10 céntimos, se obtenían 500 litros de gas. En 1906, existían en Berlín 191 000 contadores ordinarios.

Rendimientos, valor y precio del gas. Pueden variar con la naturaleza del carbón y con las condiciones de caldeo de las retortas. En las grandes fábricas de gas de las principales ciudades de Europa, se obtienen rendimientos que oscilan ordinariamente entre los siguientes límites, por 100 Kg de carbón destilado: cok 63 a 76 % y más comúnmente 60 a 71 % (del cual, 1 Hl pesa 34 a 37 Kg), alquitrán 4 a 6 %, aguas amoniacales 9,8 a 12,5 % (o sea 0,8 a 1 Kg de sulfato amónico), gas en m³ 25 a 31 (de peso, específico 0,360 a 0,480). En Berlín se obtenía de cada tonelada de carbón, por término medio, 287,3 m³ en 1900; y después se llegó a 305 en 1901, a 320 en 1902, y a 324,4 en 1904, además de 690 Kg de cok, 51 Kg de alquitrán y 120 Kg de aguas amoniacales.

Hoy día en muchas fábricas se provee al creciente consumo de gas, no con nuevas instalaciones de retortas, sino mezclando al gas de carbón *gas de agua* (o *gas azul*), pero como la potencia calorífica del nuevo gas es aproximadamente la mitad, debe corregirse con vapores de benzol o de petróleos pesados. Los generadores de gas de agua dan una rápida producción, no dan origen a naftalina y alquitrán, producen un gas que cuesta menos de la mitad del común, pero como es demasiado rico en CO, y en muchas ciudades de los Estados Unidos de América ha producido, por este motivo, numerosos casos de envenenamiento, los higienistas están haciendo una activa campaña para impedir su empleo (1). Sin embargo, en casi

(1) Mezclando $\frac{2}{3}$ de gas del alumbrado con $\frac{1}{3}$ de gas de agua, para obtener una luminosidad de 16 bujías hay que agregar 40 gr de benzol en un m³ de mezcla gaseosa (4 gr de benzol en un m³ aumentan la potencia lumínica en una bujía) y con un gasto de unos 5 cénts. por m³ (si el benzol cuesta a 25 ptas. el quintal).

Durante la guerra europea, en todas las naciones se obtuvo del gas del alumbrado y de los gases de los hornos de cok (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 642) el benzol y el toluol (unos 25 gr en total sobre 35 gr contenidos en 1 m³) lavando el gas en torres en las cuales se hacía circular aceite pesado de alquitrán (cuyo punto de ebullición está comprendido entre 250 y 300°) que tiene gran poder disolvente para el benzol y el toluol; logrado cierto grado de saturación, el aceite se calienta aparte y así destila el benzol y el toluol, y el aceite restante sirve de nuevo (V. Cap. del benzeno). Claro está que el gas así lavado pierde ligeramente en potencia calorífica y luminosa.

En realidad, el gas de agua bien mojado con benzol o con aceites minerales cuesta aproximadamente 15 % más que el gas ordinario del alumbrado, pero ofrece diversas ventajas al fabricante: sin grandes gastos de instalación puede fácilmente servir para una eventual producción de gas, superior a la potencialidad de la fábrica; se utiliza una parte del cok, evitando así una sobreproducción de este último y la correspondiente baja en su precio; disminuye el consumo de carbón y por lo tanto el peligro de elevación de su precio; por fin, en caso de huelga, es de gran utilidad su producción rápida. En Inglaterra, en 1910 se producían más de 500 millones de m³ y en los Estados Unidos de América 2200 millones de m³. Se puede volver menos nocivo el gas de agua rebajando la cantidad de CO con los métodos citados en la *Quím. inorg.* tomo I, pág. 199, 690 y 692 o bien como hace la Compañía de Gas de Lyon, mezclando el gas de agua con vapor de agua y haciéndolo luego pasar por óxido de hierro calentado a 400°-500°: $Fe_2O_3 + 4CO + H_2O = 4CO_2 + H_2 + 2Fe$ separando luego CO₂ mediante loción con agua; el gas de agua contiene 85,4 % H, 9,4 CO, 5,2 O y nitrógeno, tiene un peso específico 0,18 y un poder calorífico de 2490 Cal por m³ y es muy conveniente para la aeronáutica.

Se trató de rebajar la proporción de CO aplicando también el *método Sabatier y Senderens* (pág. 50), es decir, formando metano por acción del hidrógeno en presencia de níquel dividido a 250°, como se hace cuando se quiere mejorar el

todas las grandes fábricas de todas las naciones se prepara el gas mezclado con 15-20 % de gas de agua.

El coste de fabricación del gas de hulla varía con los diversos factores que concurren en la producción y especialmente con la potencia de las fábricas, con el precio del carbón y de la mano de obra, y con la utilización más o menos completa de los productos secundarios (amoníaco, cianuros, azufre, alquitrán, etc.). En Berlín, el coste medio de fabricación antes de la guerra era inferior a 8 céntimos por m³; en Milán, oscilaba alrededor de 9 céntimos (1). El gas se vendía en algunas ciudades a 12 céntimos el m³; en otras hasta a 40; en París a 20; en Milán a 13; en Oneglia a 30; en Mesina a 33; en Venecia a 36; en Catania a 40; en Nápoles a 32; en Barcelona a 20.

Durante la guerra, los precios se habían triplicado, y en 1920 los precios se mantenían en todas partes tan elevados como durante la guerra o más todavía.

Estadística. El consumo de gas del alumbrado (sujeto a impuestos) en Italia, en 1892, fué de 139 millones de m³ y el del exento de impuestos

gas de agua. En este último caso, dada una composición de aprox. 40 % en vol. de CO y 52 % de hidrógeno, para poder transformar todo el CO en CH₄ es indispensable que la proporción entre CO y H₂ sea de 1:5 y por lo tanto conviene aumentar el hidrógeno o rebajar el CO, pero se debe también tener en cuenta el hecho de que la presencia del azufre y la separación del carbono paralizan pronto la acción catalítica del níquel. Estos inconvenientes fueron eliminados por el método *Cedford*, según el cual, se elimina primero completamente el CO₂ comprimiéndolo a 10 atm. en agua que disuelve la mayor parte de CO₂ y el resto se fija con cal; el gas restante se enfría con una máquina Linde (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 481) hasta la temperatura del aire líquido y así se separa buena parte de CO y de nitrógeno en estado líquido y las impurezas sulfuradas en estado sólido, quedando un gas con 17 % de CO, y el CO líquido se usa para accionar motores de gas. El gas con 17 % CO se hace pasar por un tubo de cuarzo lleno de pómez revestida de níquel dividido y calentado a 280-300° y así todo el CO se transforma en CH₄ (si se deposita carbono sobre el níquel se disminuye la corriente de gas y entonces $C + 2H_2 = CH_4$); el gas final tiene la siguiente composición: CO₂ < 1, CO < 0,2, CH₄ = 28-32 %, H = 60-65 %, N = 6-7 % y un poder calorífico de 4100-4300 Cal. Agregando más veces CO a este gas se puede al fin llegar a un gas con 76 % de CH₄. Este gas de *Cedford* puede ser impunemente adicionado al gas del alumbrado.

(1) He aquí un balance industrial aproximado, referido a 1 t de carbón y a condiciones semejantes a las de las fábricas de gas de Milán, antes de la guerra:

a) *Rendimientos*: 264 m³ de gas (a saber: producidos, 290; pérdidas por escapes y consumo en la misma fábrica, 9 %; restan 264 m³) a 0,13 pesetas, dan 34,32 pesetas; 700 Kg de cok, 22,40 pesetas; alquitrán, 45 Kg, 1,35 pesetas; sulfato amónico, 9 Kg, 2,70 pesetas; cianuros, grafito, escorias, cenizas, 0,06 pesetas; *total ingresos*: 60,83 pesetas.

b) *Gastos*: 1 t de carbón, 30 pesetas; cok para el caldeo de los hornos, 160 Kg, 5,12 pesetas; depuración y mezcla Laming, 0,37 pesetas; ácido sulfúrico y gastos para el sulfato amónico, 1,44 pesetas; sueldos y gratificaciones, 10,58 pesetas; impuestos sobre edificios, 0,21 pesetas; impuestos sobre riqueza móvil 0,22 pesetas; otros impuestos, 0,24 pesetas; seguros contra incendios, 0,091 pesetas; seguros accidentales del trabajo, 0,175 pesetas; gastos generales, 1,10 pesetas; conservación de la fábrica, canalizaciones, acometidas privadas y públicas y nuevas instalaciones, 3 pesetas; conservación de contadores, faroles, nuevas instalaciones, impuesto del timbre, etc., 0,90 pesetas. *Total gastos*, 53,23 pesetas; ganancia neta aproximadamente, 7,60 pesetas.

(empleado en motores, etc.) fué de 56 millones de m³, en 1909 el gas producido fué de 318 millones de m³, por valor de 50 millones de liras (1), recabando 51000 t de alquitrán y 709000 t de cok. En 1914-1915 el número de fábricas en Italia era 251 y la producción fué de 288761360 m³ para alumbrado y calefacción y 196026618 m³ para motores.

Inglaterra destiló unos 16 millones de t, en 1906, de carbón, para preparar unos 4 1/2 billones de m³ de gas del alumbrado; en 1909 produjo 4760 millones de m³, además de 588 millones de m³ de gas de agua carburado. *Alemania* destilaba en 1896, 2727000 t, pero consumía también 1 millón de t de petróleo, que por sus efectos equivale a más de 2000 millones de m³ de gas del alumbrado; en 1905, en 310 grandes fábricas de gas, se consumieron 4500000 t de carbón, de las cuales 1/4 fué importado de *Inglaterra*; y en otras 700 pequeñas fábricas se destilaron en conjunto 1 millón de toneladas de carbón; en 1910 la producción de gas fué de 2200 millones de m³. En 1913 la producción de gas en *Alemania* llegó

(1) En *Milán*, en 1903 se produjeron 40 millones de m³ de gas; en 1905, unos 47 millones; en 1907, unos 58 millones y en 1908 unos 61 millones de m³ (las lámparas de incandescencia para el alumbrado público llegaban en *Milán* a 7000) en 1913, 62433500 m³; en 1915, 65571660 m³ (de ellos 3314200 para fuerza motriz); en 1916, 60136140 (producción limitada por el estado de guerra) y la Sociedad fabricante (Union des gas) percibió 8500000 liras en 1915 y 14500000 liras en 1916 (por el creciente precio del carbón y del gas). La canalización callejera para el gas a principios de 1917 media en *Milán* 468,5 Km; los contadores de gas en 1916 eran 164270, de ellos 11677 automáticos. El precio de venta del gas en *Milán* en 1915 era de 0,13 liras el m³, en 1916, 0,25, en 1917 y 1918, 0,27 (excluido el impuesto municipal de 0,015 liras y el gubernativo de 0,015 liras). En *Italia* en 1914 se contaban 190 fábricas de gas, de las cuales las más pequeñas tenían una producción anual de 30000-50000 m³ (p. ej. *Bellano*, *Chivasso*, etc.), pero eran numerosas las de 100 a 200 mil m³ anuales (p. ej. *Omegna*, *Finale Emilia*, *Oneglia*, *Saló*, *Massa*, etc.), algo numerosas entre 250 y 500000 m³ (p. ej. *Pistoia*, *Imola*, *Carrara*, *Trapani*, *Rovigo*, *Biella*, *Barletta*, *Ventimiglia*, etc.), algunas entre 550 y 900000 m³ (p. ej. *Siena*, *Sassari*, *Lodi*, *Taranto*, *Forlì*, *Udine*, *Voghera*, *San Remo*, etc.); entre 1 y 2 millones de m³ existen, p. ej., *Ravenna*, *Parma*, *Spezia*, *Novara*, *Cremona*, *Ancona*, *Pavía*, *Bergamo*, *Alessandria*, *Mantua*, *Placencia*; *Brescia* y *Savona* con casi 2 millones y medio; *Módena* y *Como* con unos 3 1/2 millones; *Padua* > 4, *Florenca* 6, *Venecia* 7, *Bolonia* 10, *Palermo* 12, *Roma* 19, *Génova* 22, *Nápoles* 24, *Turín* 50, *Milán* 68 millones de m³. Sólo la ciudad de *París* consume anualmente 350 millones de m³ de gas, repartidos así: 2/3 de noche y 1/3 de día (para motores, etc.); y *Berlín*, en 1908 consumió unos 250 millones de m³ (en *Berlín* la fabricación del gas está municipalizada y el municipio obtenía de ella un beneficio anual de 8 a 9 millones de pesetas). En *Bruselas*, desde 1886 a 1904 el consumo ha aumentado de 15 a 39 millones de m³ o sea de 85 a 204 m³ anuales por habitante. En *Budapest* en 1913 se consumían diariamente hasta 300000 m³ de gas.

Los diversos manantiales de luz concurren a satisfacer las necesidades de *París* en 1889 en las siguientes proporciones, 1,6 % la cera, el sebo y la estearina; 4,5 % los aceites vegetales; 17,7 % el petróleo; 18,9 % la electricidad; 57,3 % el gas. En *Berlín*, donde el consumo de gas en 1889 fué de 117 millones de m³ y donde se consumían para el alumbrado 54000 t de petróleo, las proporciones fueron las siguientes: petróleo, 50 %; gas, 47 %; electricidad, 3 %. En 1910 el consumo de gas en *Berlín* fué de 182500000 m³ a los que se adicionan 22500000 m³ de gas de agua obtenidos de 15100 t de cok. En *Berlín* el alumbrado por gas resultaba más conveniente que con lámparas eléctricas de arco.

a 3160 millones de m³ obtenidos de 10 millones de t de carbón (1); de los subproductos se obtuvieron 120 millones de pesetas.

En 1909 en los *Estados Unidos* existían 1296 fábricas de gas del alumbrado (en 1904, 1019) con un capital invertido de 4500 millones de pesetas que produjo 840 millones de pesetas de gas y subproductos, empleando 37200 obreros y 13500 empleados. La producción de gas en 1909 fué de 4200 millones de m³ (comprendido el gas de agua que forma 53 % de la producción total).

En el *Japón* la industria del gas del alumbrado se inició en 1901 y ya en 1907 la producción llegaba a 44 millones de m³.

Suiza destila anualmente 500000 t de hulla para cok y para gas y produce además 30000 t de alquitrán, 1500 de naftalina, 450 t de benzol y toluol y 75 t de fenol.

La fabricación y la naturaleza del *gas de aire*, del *gas pobre*, del *gas Riché*, del *gas de agua*, etc., fueron descritas en el tomo I de la *Química inorgánica*, págs. 691 y sigs.

Ensayos físicos y químicos a que se somete el gas del alumbrado.

Por lo que respecta a la determinación de CO, CO₂, N, O, presta muy buenos servicios el aparato de Orsat (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 658). La determinación del hidrógeno se lleva a cabo con las buretas ordinarias de Hempel o simplemente determinando la disminución de un volumen dado de gas después de haberle hecho atravesar un tubito capilar que contenga

(1) *Berlín* en 1907 consumió para la producción del gas 352000 t de carbón alemán y 397000 t de carbón inglés; el carbón inglés, en los puertos de partida, costaba a 10 pesetas la tonelada en 1904 y 14 pesetas en 1909; los gastos de transporte de las minas inglesas a Berlín ascendían a 9 pesetas por tonelada; mientras de las minas alemanas del Rhur hasta Berlín ascendían a más de 11 pesetas. En las fábricas de gas de Berlín, el carbón inglés venía a costar a 20 pesetas la tonelada y el alemán (Silesia) a 25. En *Alemania*, en 1859 se consumieron 44 millones de m³ de gas; en 1879 unos 350 millones; en 1889 unos 500 millones; en 1899 casi 1200 millones y en 1908 unos 1800 millones de m³ en más de 1200 fábricas, que representan un capital de dos mil millones (sólo en Berlín, 300 millones; Munich, 16 millones). En 1880 sólo la mitad de las fábricas alemanas estaban municipalizadas; en 1909 lo estaban los $\frac{2}{3}$ y daban utilidades de 8 a 13 % del capital.

En 1910 en *Alemania* 35000 motores de gas producían 175000 caballos (en 1898 los motores eran 22000) y entre calefacción y motores se consumía 50 % de la producción total (en 1898 el 33 %). En *Alemania* se considera conveniente hacer una instalación para fabricar el gas para alumbrado y calefacción en los centros con más de 3000 habitantes. El Estado alemán en 1911 percibió las siguientes cantidades por impuestos sobre el alumbrado: 2700000 ptas. por lámparas eléctricas de filamento de carbón, 7300000 por lámparas eléctricas de filamento metálico (y Nernst), 40000 ptas por lámparas de vapores de mercurio (*Quim. inorg.* tomo II, pág. 263), 5400000 ptas. por lámparas de gas con manguito incandescente, 2250000 ptas. por lámparas de arco de carbones puros, 1600000 ptas. por lámparas de arco con carbones especiales adicionados de substancias luminosas. Desde 1.º Abril 1911 a 31 marzo 1912 en *Alemania* se fabricaron 24791200 lámparas eléctricas de filamento de carbón (y se importaron 1585700), 47212000 lámparas de filamento metálico (y 1450000 importadas), 130671 lámparas Nernst (en disminución), 12050 lámparas de vapores de mercurio (y 1500 importadas), 126000000 manguitos Auer para incandescencia por gas (y 35000 importados), 8104000 Kg carbones puros para lámparas de arco y 2637000 carbones con mecha.

amianto paladiado calentado a unos 100° (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 190). Sigue luego la determinación de los llamados vapores o hidrocarburos no saturados y aromáticos, que son todos absorbidos por el ácido sulfúrico concentrado fumante, por lo cual, midiendo el gas antes y después de la absorción en la acostumbrada bureta de Hempel (lavando el gas con potasa después de la absorción) se obtiene el volumen de aquellos vapores. El metano se determina enviando el gas que queda a la pipeta de explosión de Hempel, junto con un volumen determinado de oxígeno (en exceso) y determinando el volumen una vez provocada la explosión mediante la chispa eléctrica, teniendo en cuenta que por cada volumen de metano desaparecen 2 volúmenes de la mezcla gaseosa (gas + oxígeno) con arreglo a esta reacción: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, es decir, que partiendo

1 vol. 2 vol. se condensa 1 volumen

de tres volúmenes, después de la explosión y una vez ha alcanzado el gas la temperatura del ambiente, queda 1 volumen.

Para determinar el amoniaco en el gas purificado, se hacen pasar 200 litros a través de 10 cm³ de una solución $\frac{1}{10}$ normal de ácido clorhídrico y luego se valora el exceso de ácido.

La determinación de conjunto de los compuestos sulfurados se practica de modo sencillo, según *F. Fischer* (1).

(1) Se queman unos 50 litros de gas del alumbrado (medido por un buen contador de litros) en una llamita Bunsen *g* (figura 74) que desemboca en una bola de la alargadera *A* unida a un refrigerante de bolas dispuesto como está indicado en la figura. Todo el azufre de los compuestos sulfurados arde formando ácidos sulfuroso y sulfúrico con el agua procedente de la combustión del gas y esta agua se condensa en las bolas del refrigerante y se recoge en la parte inferior, mediante el tubo *e*, en una vasija. Regúlese la combustión de manera que del tubo *o* salga gas con 4 a 6 % de oxígeno. El agua fría penetra en el refrigerante por *s* y sale por *n*.

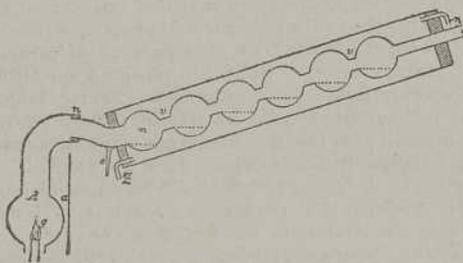


Fig. 74.

El ácido sulfúrico se deduce el azufre total contenido en el gas. Un gas bien purificado contiene menos de 0,5 gramos de azufre en 1 m³.

El hidrógeno sulfurado se determina haciendo burbujear el gas en una solución amoniacal de nitrato de plata y después se acidifica con un poco de HNO_3 y se pesa el sulfuro de plata recogido en el filtro, después de lavarlo y desecarlo a 100°.

La determinación de la naftalina especialmente en el gas bruto (que contiene 8-10 gr por m³) se lleva a cabo haciendo burbujear cierto volumen en una solución de ácido pícrico, con lo que se separa un picrato de naftalina insoluble impuro, que se filtra y se hace hervir con agua en corriente de aire; así se descompone en ácido pícrico y naftalina; ésta es arrastrada a una nueva solución valorada de ácido pícrico y entonces se forma picrato puro y se valora el

La potencia calorífica se determina con bastante rapidez mediante el calorímetro de Junker (1).

exceso de ácido picrico, no alterado, con una solución valorada de yoduro y yodato potásico: $\text{KIO}_3 + 5 \text{ KI} + 6 \text{ C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH} = 6 \text{ C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OK} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ I}$, y el yodo liberado se valora con una solución de tiosulfato.

(1) Está formado (fig. 76; en sección en la fig. 75), por un cilindro metálico *C* (las letras se refieren a la figura 76) montado sobre un trípode, en cuyo interior, por medio de un mechero de Bunsen *n*, se quema un volumen dado de gas. Los productos calientes de la combustión recorren varias veces el calorímetro, de abajo arriba y viceversa, saliendo luego por la boca *S*, provista de válvula que regula también el tiro del aire. En sentido opuesto al del movimiento de los gases de la combustión, circula en cámaras alternadas adyacentes, el agua que llega por *w* al pequeño recipiente *m*, descargándose el exceso por *b*, mientras una corriente regular pasa a través de la espita *e* (provista de índice y cuadrante), penetra en el calorímetro a una temperatura indicada por el termómetro *x* y sale luego, más caliente, por *c*, a una temperatura indicada por el termómetro *y*. Iniciada una combustión preliminar, se regula el acceso del agua por medio de *e*, de manera que entre el termómetro *x* y el *y* exista una diferencia de 10 a 20°; establecida una corriente regular de agua y del gas que arde, en pocos minutos se mantiene constante la temperatura indicada por *y*.

El gas se mide por el contador *G*, pasa luego al regulador *P* y llega después al mechero de Bunsen *n*, que para encenderlo se separa del calorímetro y luego se introduce de nuevo en él, de manera que llegue a la altura *g* (unos 15 cm en el interior); si en el aparato no existen fugas, mientras no arde el gas no debe caer agua por el tubo *d* en la probeta interior *v*.

Cuando el agua se descarga por *b* y por *c* y el termómetro ha alcanzado una temperatura constante, en el momento en que la saeta del contador pasa por el cero, o por un número entero de litros, se pasa rápidamente el tubo de caucho *c* de *t* a *V*, es decir, a una probeta graduada situada muy cerca del embudo de descarga *t*. En la probeta *V* se recoge toda el agua que se descarga durante la combustión de un determinado volumen de gas (en proporción de 100 a 200 litros de gas del alumbrado o 400 a 800 litros, por hora, de gas pobre o gas Dowson, pero quemando en realidad sólo algunos litros, porque el experimento dura pocos minutos). En el preciso momento en que el contador indica el volumen prefijado, se pasa el tubo de goma *c* de *V* a *t*. Durante todo el tiempo del experimento se leen de vez en cuando sobre el termómetro y las pequeñas variaciones de fracciones de grado de temperatura y se toma después el promedio.

En la probeta graduada *v* se recoge el agua de condensación (*a* cm³) formada en la combustión del gas, la cual, condensándose, es decir, pasando del estado de vapor al estado líquido, ha cedido al agua del calorímetro una cantidad de calor que convendrá restar en el cálculo de la potencia calorífica práctica. El poder calorífico superior *U*, expresado en calorías por 1 m³, se calcula mediante

la siguiente fórmula:
$$U = \frac{A \times T \times 1000}{Q}$$
, donde *A* indica la cantidad de agua,

en litros, medida en la probeta *V*, y *Q* la cantidad de gas quemado. Si, por ejemplo, *Q* = 3 litros, *A* = 0,900, *T* = 18° (a saber, 26°,77, promedio de 6 lecturas

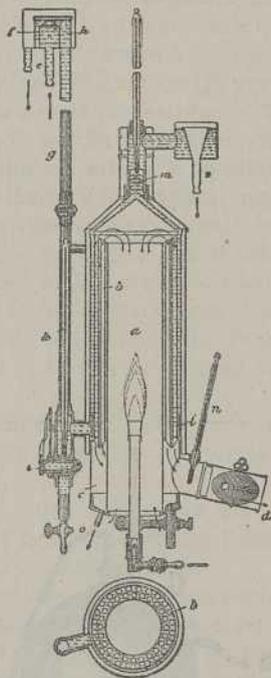


Fig. 76.

El *peso específico* puede servir a veces para establecer la constancia de composición del gas o para la comparación de dos gases distintos; además, puede dar una tosca idea de la potencia lumínica, porque el peso específico

efectuadas en el termómetro *y*, menos $8^{\circ},77$ indicados por el termómetro *x* a la llegada del agua, en *e*), tendremos $U = \frac{0,900 \times 18 \times 1000}{3} = 5400$ grandes calorías

por m^3 de gas. En general hoy día se refiere el poder calorífico a $1 m^3$ de gas calculado a 0° y 760 mm. En el caso de que el gas se emplee en motores o en otros aparatos donde los productos de la combustión escapen a temperatura superior a 65° , el vapor de agua no se condensa y de la *potencia calorífica superior* *U* debe

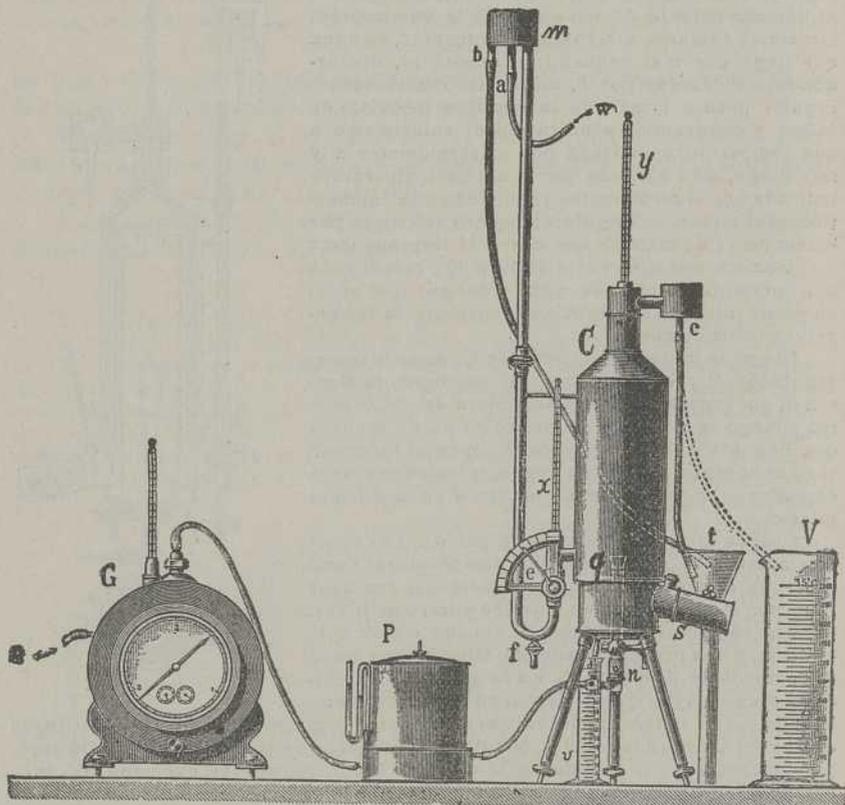


Fig. 76.

restarse el calor debido a la condensación del vapor de agua que procede de la combustión del gas, en el calorímetro. Por lo tanto se debe restar de *U* el valor obtenido multiplicando por 60 el número de cm^3 de agua que se condensarían en la combustión de 10 litros de gas y que se pueden deducir de la cantidad de agua (*a* cm^3) condensada durante la combustión de un volumen cualquiera de gas (p. ej. *Q* litros). Esta *potencia calorífica práctica* *U*, para el gas del alumbrado, es generalmente inferior en $\frac{1}{10}$ a la *potencia calorífica superior* *U*. El poder calorífico de diversos gases industriales se dió en la *Quim. inorg.* tomo I, página 696.

de los hidrocarburos más luminosos, acetileno (0,920), etileno (0,976), propileno (1,490) y benzol (2,780) es superior a la de los componentes gaseosos no luminosos: hidrógeno (0,0695), metano (0,559), etc. La determinación del peso específico se practica de un modo rápido y exacto mediante el *difusímetro* de Bunsen (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 58).

Poder lumínico. No existe una medida absoluta de la potencia de diversos manantiales luminosos, pero se establece una comparación entre ellos, una vez elegida una unidad convencional, a la cual se refieren las restantes.

Esta *unidad luminosa* de comparación fué elegida diversamente en varias naciones y ha sido continuamente modificada. Así, en Inglaterra se emplearon unas bujías de espermaceti, de tamaño tal que entre 6 pesasen una libra, las cuales durante la combustión consumían 7,78 gramos (120 granos) por hora con una llama de 45 mm de altura. En Alemania se usó en 1872 una bujía de parafina de 20 mm de diámetro, con mecha de 24 hilos, de peso 0,668 g por metro, que daba llama de 50 mm de altura; 6 de estas bujías pesaban una libra. Ahora se emplea en Alemania la *lámpara*, más racional, de *Hefner-Alteneck*, alimentada por un líquido de composición constante, como el acetato de amilo, con mecha compacta de 8 mm de diámetro y que sobresale 25 mm del anillo metálico que la envuelve, y con una llama de 40 mm de altura. En Francia y en Italia se emplea la *lámpara Carcel*, que consume 42 gr por hora de aceite de colza depurado, tiene una mecha de 23,5 mm de diámetro formada por 75 hilos y de un peso de 3,6 gr por cada 10 cm.

El valor de estas diversas unidades está dado por esta relación: una *Carcel* equivale a 9,600 bujías inglesas (espermaceti), á 8,768 bujías alemanas (parafina) o a 10,526 llamas *Hefner-Alteneck*.

En *Francia*, en 1914, el gobierno estableció como unidad de luz la *bujía decimal Violle*, determinada tomando $\frac{1}{20}$ de la luz que irradia 1 cm² de superficie de platino fundido, a la temperatura de solidificación.

El *lumen* es el flujo de luz de un manantial luminoso igual a una bujía decimal, irradiado sobre una superficie de 1 m² tomada sobre una esfera de 1 m de radio, con el manantial en el centro; el *lux* es la unidad de iluminación igual a la iluminación producida por un lumen sobre una superficie de 1 m².

Fijada la unidad luminosa, se pueden confrontar los diversos manantiales de luz y sus poderes lumínicos mediante los *fotoímetros* (1).

(1) Entre éstos el más usado es el *Bunsen*, que se funda en el principio de que la iluminación producida sobre una determinada superficie por un manantial de luz es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. Si la distancia que media entre el manantial de luz y la superficie iluminada se triplica, la iluminación sobre la misma superficie se reduce a la novena parte de la primitiva. Las potencias lumínicas de dos llamas I y I_1 , que iluminan igualmente una pantalla dada y se hallan a diversas distancias de la misma, L y L_1 , son directamente proporcionales a los cuadrados de sus respectivas distancias a la pantalla: $I : I_1 = L^2 : L_1^2$ y si I_1 es la unidad de medida, $I_1 = 1$, la intensidad del otro manantial será $I = I_1 \frac{L^2}{L_1^2}$ o sea $I = \frac{L^2}{L_1^2}$. El *fotoímetro de Bunsen* está formado (fig. 77) por una barra de hierro horizontal, o banco fotométrico, de

Comparación de diversos manantiales de luz. Para producir la cantidad de luz correspondiente a una bujía Hefner-hora (HK), se consumen las siguientes cantidades de substancia o energía:

Bujías	de estearina 1. ^a calidad . . .	R 7,87	Acetileno.	lit. 0,6	
	» 3. ^a »	» 9,58		de abanico.	gas lit. 19,—
	de parafina.	» 6,27		Argand.	» 10,—
	con 2 partes de parafina y 1 parte de estearina.	» 6,93		Auer.	» 1,60
Lámparas	Cárcel: aceite colza	» 3,99	Millennio (gas a presión)	» 0,75	
	de petróleo con mecha plana	» 2,76	Auer de llama invertida	» 0,70	
	id. con mecha redonda	{ 2,80	L. amp. eléc. Mechl. de gas	de arco de poca potencia volt-amp.	1,20
	» 3,60	de arco grande potencia.		» 0,25	
espíritu e incandescencia	» 1,90	incand. Edison		» 3,70	
de petróleo con redecilla Auer	» 0,50	de hilo metálico (osmio, tántalo)		» 1,90	
			de vapor de mercurio.	» 0,50	

3 metros de longitud, provista de divisiones decimales (en medios centímetros o en milímetros); en un extremo lleva colocada una lámpara eléctrica tipo, o la de

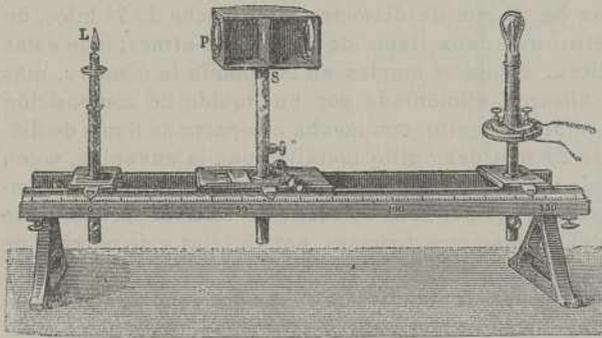


Fig. 77.

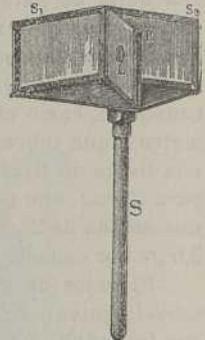


Fig. 78.

parafina, o lámpara Carcel, cuyo consumo de aceite se regula mediante una minúscula bomba, movida por un mecanismo de relojería, y pesando en una balanza el consumo

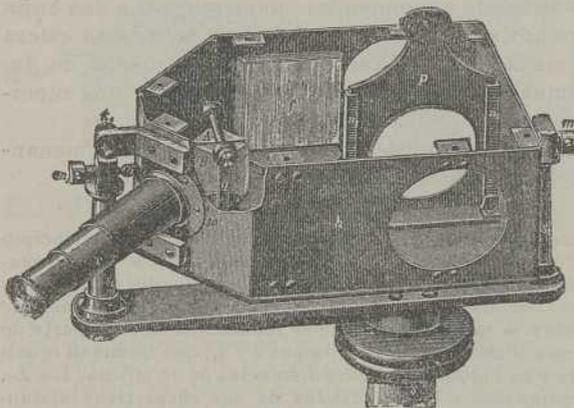


Fig. 79.

en un tiempo dado (indicado por una campanilla), de manera que corresponda a 42 gr de aceite por hora. A lo largo de la barra graduada del fotómetro se puede correr una pantallita de papel (normal a la barra) cuya porción central se ha hecho semitransparente por una mancha de grasa (espermaceti); en el otro extremo de la barra se sitúa el foco luminoso cuyo poder lumínico se desea determinar. Cuando la

pantalla está iluminada igualmente por ambas caras, deja de percibirse la mancha de grasa; por lo tanto, si los manantiales luminosos son de igual intensi-

En cuanto al coste, es fácil calcularlo aplicando el precio de los diversos manantiales luminosos, que varía de ciudad a ciudad y de una a otra nación. *Lüpke* calculó en 1896 los siguientes números de bujías-hora que pueden obtenerse por un marco (1,25 pesetas), pero que sólo son válidos para Alemania y en aquella fecha: cera, 33; estearina, 77; aceite de colza, 150; lámparas eléctricas de filamento de carbón incandescente, 150; mecheros de gas de mariposa, 625; acetileno y aire con mechero de hendidura, 716; gas de aceite, 1660; gas de agua con benzol, 1666; lámpara eléctrica de arco, 2232; lámpara Auer con gas, 2300; lámpara Auer con gas de agua, 4350.

Del gas a 20 céntimos el m^3 , se obtienen 1000 calorías por 4 céntimos, mientras que con la corriente eléctrica a 32 céntimos el KW hora, las 1000 calorías vendrían a costar unos 38 céntimos. Como fuerza motriz, la corriente eléctrica (a 25 céntimos el KW hora) cuesta más del doble que el gas (a 18 céntimos el m^3).

En estos últimos años se han logrado notables ventajas con las lámparas eléctricas de incandescencia (tantalio, tungstenio, osmio, etc.), que reducen a menos de la mitad el consumo de la energía eléctrica; pero también las de gas han sido perfeccionadas y las *Millennio*, de gas comprimido y mejor aún las de llama invertida, dan siempre una notable economía, aun confrontadas con las lámparas eléctricas de filamento metálico. Desde el punto de vista higiénico han sido exageradas las comparaciones, en detrimento del gas, por no tener en cuenta que el alumbrado por gas provoca una circulación y renovación del aire en los recintos, y por lo tanto, la producción de vapor de agua y de CO_2 y la elevación de temperatura debidas al alumbrado por gas, son despreciables si se comparan con los mismos efectos producidos por las personas encerradas en el mismo recinto.

Gas de aceite

En los casos en que no convenga una instalación de destilación del carbón, por el exiguo consumo de gas del alumbrado, puede ser conve-

dad, la mancha de grasa desaparece cuando la pantalla se encuentra a mitad de la barra, es decir, a la misma distancia de ambos manantiales de luz; si uno de éstos es más débil, convendrá aproximarle la pantalla hasta la desaparición de la mancha; entonces las intensidades de los dos focos son proporcionales a los cuadrados de sus distancias a la pantalla.

El experimento se practica en una cámara oscura y para hacer más evidente la desaparición de la mancha sobre ambas superficies, se dispone la pantalla entre dos espejos angulares (fig. 78). El fotómetro de *Lummer* y *Brodhun* es un perfeccionamiento del de Bunsen, y en él la pantalla manchada de grasa está substituída por una caja cerrada (fig. 79), provista de dos aberturas circulares opuestas, que iluminan las dos caras de una pantalla blanca p mediante la luz procedente de los puntos extremos de la barra o banco del fotómetro, donde se encuentra por una parte la lámpara tipo y por otra la que se somete al experimento. Por medio de un sistema de espejos f , h , y prismas A , B , las dos caras de la pantalla blanca envían la luz a dos zonas concéntricas del campo del antejo ocular r . Cuando las dos caras de la pantalla están igualmente iluminadas, las dos zonas del campo se presentan uniformes.

niente la preparación del gas de aceite, dejando caer en retortas encendidas (véase el procedimiento *Cracking* en la industria del petróleo) residuos de grasas, aceite de alquitrán de lignito, resinas o petróleo. La destilación ígnea de tales substancias produce un gas que puede ser también ligeramente comprimido sin que se separen de él las porciones líquidas, y se usa, enriquecido con 25 % de acetileno, para la iluminación de los vagones en los trenes. También se obtiene con facilidad y abundancia gas de aceite haciendo gotear el aceite en gasógenos de cok encandecido.

Davis (1910) evita la formación de alquitrán pulverizando el aceite en la retorta con aire, en vez de vapor de agua, y así obtiene un gas que contiene 2 % CO_2 , 26 % hidrocarburos pesados, 1,5 % CO , 35 % CH_4 , 5,5 % H_2 y 30 % N_2 . Inyectando gas de aceite ($\frac{2}{3}$) y gas de agua ($\frac{1}{3}$) en un generador de cok, se obtiene un gas con 46,5 % H_2 , 31,3 % CH_4 , 7 % N_2 , 11,6 % hidrocarburos pesados y 2,8 % CO , con un poder calorífico de 5490 cal.

Ya en otras épocas (1815) se había ensayado el alumbrado público con gas de aceite (Liverpool se alumbró así durante algunos años), pero sólo a partir de 1860-1870 adquirió esta industria una importancia notable. De 100 Kg de aceite de parafina de lignito se obtienen 60 m³ de gas y con un consumo de 35 litros hora se obtienen 7,5 bujías normales (alemanas) de luz; su poder lumínico es hasta 4 veces superior al del gas del alumbrado común. Si se pretende aumentar el rendimiento en gas se pierde en poder lumínico. La purificación del gas de aceite se lleva a cabo aproximadamente por los mismos métodos que la del gas de hulla. El aceite mineral para gas y para motores se produce también en abundancia en Galitzia, donde se vende a menos de 4 pesetas el quintal; Alemania sola importó, en 1909, 30000 t.

Industria del petróleo

El petróleo bruto lleva también el nombre de *aceite mineral* o de *nafta* y se presenta en forma de un líquido más o menos obscuro (según la procedencia) de un marcado olor especial. Hállase en diversos puntos de la Tierra, en estratos de la época terciaria y aun de épocas anteriores. Los principales centros de producción están en Bakú (Rusia) y en los Estados Unidos (1).

(1) **Historia de la industria del petróleo.** El uso del petróleo y del alquitrán se remonta a las épocas históricas más antiguas; la Biblia refiere que Noé había impermeabilizado su arca mediante alquitrán; y que en la construcción de la torre de Babel se había usado una argamasa preparada con nafta (?). Algunos pueblos usaban ya entonces la nafta como combustible y los egipcios la utilizaban en la preparación de las momias.

El petróleo, en pequeñas cantidades, se encuentra en casi todas las naciones, pero el 95 % de la producción lo dan la América del Norte y Rusia. Más adelante expondremos la estadística de la producción en las diversas naciones. En Italia, dos siglos antes que en América, se usaba el petróleo del Apenino Parmesano para el alumbrado, p. ej., en Génova, en Parma, etc. Los más importantes pozos de petróleo italianos están en la provincia de Placencia (en Fiorenzuola d'Arda), donde se explotan los petróleos de Velleia, que dan el máximo contingente de la producción italiana, en Salsomaggiore, Borgo S. Donnino, Montechino; encuéntranse yacimientos menos importantes en Calabria, cerca de Nápo-

En algunos puntos surge espontáneamente en la superficie a través de rocas porosas o de hendiduras de las mismas; en otros puntos, se

les (San Giovanni Incarico) y en Tocco (Chieti), pero no pueden alimentar verdaderas industrias. En Velleia, durante muchos años, la industria del petróleo ha sido practicada por la Sociedad francesa de los petróleos, perforando muchos pozos a lo largo de la orilla derecha del Chero (en una longitud de 2 Km) de profundidad variable entre 200 y 450 metros, obteniendo también petróleo de diversa naturaleza. Esa sociedad fué absorbida en 1907 por un sindicato italiano.

La región austriaca más abundante en petróleo es Galitzia. En 1895, perforando un pozo de 300 metros, se formó un surtidor altísimo, que en 36 horas produjo 5000 barriles de petróleo (1 barril = 42 gallores = 159 litros = 145 Kg), Pozos más importantes aún, en otras naciones, serán citados más adelante.

En Rusia, los manantiales de petróleo más importantes se encuentran en la provincia de Bakú (99 % de la producción en una superficie de sólo 6 Km²) y una parte en Grosny, más al norte. Desde las más remotas épocas, antes de Cristo, en los templos se mantenían encendidos sin interrupción (y esto duró hasta 1880) los fuegos sagrados, alimentados por petróleo y por gases inflamables que de aquél se desprendían. Marco Polo, en el siglo XIII, visitó estos manantiales maravillosos de «un aceite que no sirve para la comida, pero sí para arder y para curar los camellos roñosos».

En 1820, los pozos de petróleo de Bakú fueron declarados propiedad del Estado ruso, y el gobierno los concedió después a empresarios que practicaron la extracción de una manera rudimentaria hasta 1872. En 1873, el gobierno subastó los manantiales y los terrenos petrolíferos más importantes, reservándose unos derechos sobre el petróleo extraído. Este estado de cosas constituía también una condición de inferioridad respecto a la industria americana, y por esto en 1877 aquéllos derechos fueron también suprimidos, y a partir de esa época, la industria del petróleo de Rusia, en manos de grandes capitalistas (Nobel, Rothschild y otros) tomó un incremento extraordinario, rivalizando a menudo con ventaja con la industria del petróleo americano.

El primer establecimiento del barón Thorman, para la destilación del petróleo, fué construído en Bakú en 1858 con arreglo a indicaciones y planos suministrados por Liebig, ejecutados por un ayudante suyo (*Moldenhauer*) y perfeccionados por *Eichler*. Los primeros pozos petrolíferos perforados por el sistema americano datan de 1869. Antes de 1870 la producción era sólo de 250000 pud (1 pud = 16,38 Kg); en 1872 excedió de 1 millón y medio de pud y luego creció aún vertiginosamente (véase la estadística).

También el Japón posee algún yacimiento importante de petróleo, pero la producción es bastante limitada: en 1874 fué de 126150 kwan (1 kwan = 3,78 Kg), en 1884, de 1400000 kwan, y en 1903, de unas 126000 toneladas.

En estos últimos años se han descubierto algunos yacimientos importantes de petróleo en el Canadá.

En Inglaterra, *J. Young*, desde 1848, había elaborado industrialmente una suerte de petróleo descubierto en una mina de carbón de Alfreton, sometándolo a destilaciones para obtener aceite lampante, aceite lubricante y una pequeña cantidad de parafina, con la cual preparó también bujías. En seguida destiló esquistos bituminosos, refinando los aceites obtenidos con ácido sulfúrico y sosa. En 1859, en América se comenzó a refinar el petróleo por el sistema Young.

El mayor impulso recibido por la industria del petróleo procedió de los Estados Unidos de América, donde se descubrieron importantísimos yacimientos, primero en el Estado de Pensilvania (en una faja de terreno de unos 100 Km de longitud, desde 1859 a 1874, la producción de petróleo se elevó de 3180 hectolitros a 16 millones, mientras el precio por barril descendía de 100 pesetas á 6,50 pesetas; actualmente parece que estos yacimientos van agotándose paulatinamente), y luego en Virginia, en Ohio, en Indiana, en California, en Luisiana y en Texas. Hoy día, los manantiales de que se espera más se encuentran en el distrito de Washington y en California.

Los primeros estudios sobre el petróleo de América fueron realizados por *Sillman*, en 1854, mediante destilación fraccionada, a los cuales siguieron los

encuentra acumulado en una suerte de grandes huecos o bolsas, a presión, de manera que cuando se llega a ellos por medio de sondeos o de pozos, se

primeros fracasos de tentativas industriales, a causa de la baja producción de los manantiales utilizados y también de no pocas dificultades comerciales, que fueron vencidas a partir de 1859 por *L. Drake*, mediante pozos artesianos.

El primer pozo de petróleo en América se halló por casualidad; en Titusville (Pensilvania) para obtener agua potable del subsuelo, en 1859, se perforó un pozo, mediante sonda, y cuando se alcanzó la profundidad de 22 m se obtuvo, con estufacción de todos, un chorro continuo de petróleo, que daba 4 000 litros de nafta diariamente.

De igual manera que a consecuencia del descubrimiento del oro en California se había apoderado de América la fiebre del oro, a partir de aquel día los Estados Unidos fueron presa de la fiebre del petróleo. Pensilvania fué invadida por los más extraños aventureros, y en todos los sitios donde la constitución geológica lo permitía, se efectuaron perforaciones; todos esperaban los dones de la diosa Fortuna, que entonces, como siempre, se mostró caprichosísima, favoreciendo generosamente a los unos, arrojando a otros a la ruina y a la desesperación. En 1861 se contaban más de 2 000 torres de perforación (*derrick*). Procedíase sin ponderación, furiosamente, muy empíricamente, ansiando avanzar pronto y llegar primero. Mucho petróleo se perdió y gran parte se incendió, causando daños inmensos y la ruina de numerosos establecimientos.

Formáronse luego grandes sociedades capitalistas que estudiaron con calma y racionalmente el problema técnico y comercial, y pronto crearon una industria grandiosa que en breve tiempo generalizó el uso del petróleo en todo el mundo.

Vapores y ferrocarriles y más tarde tuberías directas de hierro de decenas y aun centenares de kilómetros de longitud, sirvieron para el transporte rápido, continuo y económico del petróleo, desde los pozos de extracción a los establecimientos de refinación, y de éstos a los puertos de mar para su transporte a los mercados.

En América el petróleo estaba monopolizado por grandes *trust*, especialmente por la *Vacuum Oil Cy.* y por la *Standard Oil Cy.*, de New Jersey, y esta última tenía afiliadas 70 sociedades con un capital total de 450 millones de pesetas, dando ocupación a 60 000 operarios y monopolizando aprox. 60 % del petróleo americano. La *Standard Oil Cy.*, fundada en 1872, pagó desde 1882 a 1892 dividendos por valor de 2 360 millones de ptas., y desde 1894 a 1903 pagó a los accionistas un dividendo anual de 33 a 48 %. En 1906, el presidente *Roosevelt*, obedeciendo a la presión de la opinión pública, se pronunció contra este colosal *trust*, rompiendo la argolla de acero de todos los interesados que a él estaban ligados y haciéndoles pagar por ley una multa de más de 150 millones de pesetas. A consecuencia de esta guerra, en la campaña comercial de 1906, la *Standard Oil Cy.* perdió 625 millones, de los cuales 322 millones afectaron a *Rokefeller*, el conocido multimillonario gerente de la sociedad. La sentencia fué luego anulada por la Casación, por resultar que la Compañía había siempre luchado con la competencia rebajando los precios (el petróleo que antes costaba a 30 céntimos el litro, se redujo en los años anteriores a la guerra a 15 céntimos el litro), y así, en 1908, la *Standard Oil Cy.* tuvo de nuevo un beneficio neto de 400 millones de ptas., y se propuso elevar el capital social a 2 550 millones de ptas. Esto explica cómo *Rokefeller* ha podido sin gran sacrificio contribuir con tantos millones a la beneficencia, especialmente para dar incremento a los estudios universitarios en América.

Una sentencia del Tribunal Supremo de Washington (15 marzo 1911) elevó contravención contra la *Standard Oil Cy.* por infracción de la ley contra los *trusts* y ordenó la disolución de esa poderosa Sociedad en un plazo de 6 meses. La *Standard Oil Cy.* se disgregó, en efecto, en 1912 en numerosas filiales, pero éstas acapararon en conjunto la mayor parte del petróleo bruto americano y lo refinan en numerosos establecimientos, de los cuales el más importante es la refinería de Bayonne, en New Jersey, que destila diariamente 40 000 barriles de petróleo bruto para obtener bencina, petróleo de lámpara, aceites intermedios y pesados, parafina, etc.

desprende en forma de chorros copiosos, elevándose a veces a más de 100 m de altura sobre el suelo, formando surtidores de petróleo que se mantienen en actividad a veces pocas semanas, a veces hasta 7 y 8 meses, arrastrando cantidades enormes de gas inflamable y de arena.

Algunos yacimientos de petróleo se han evaporado y oxidado lentamente en el transcurso de los siglos, dejando un depósito negro de *alquitrán mineral* o *asfalto* (v. *parafina*).

Origen del petróleo. Sobre el origen del petróleo se han establecido diversas hipótesis y aun hoy día los pareceres son discrepantes, probablemente porque el petróleo no tiene un origen único, según parecen indicar las diversas calidades, de diferente composición, de los petróleos que se hallan diseminados en diversos puntos de la corteza terrestre.

1. *Hipótesis del origen inorgánico.* Ya *Alejandro de Humboldt* había sentado la hipótesis de que el petróleo podía haber tenido origen en la acción de las fuerzas volcánicas sobre productos gaseosos inorgánicos, y en 1866 *Berthelot* emitió la hipótesis de que por la acción del CO_2 sobre los metales alcalinos, en el interior de la corteza terrestre, podían formarse acetiluros, de los cuales, con H, derivaría el acetileno, y de éste, por variadas condensaciones, el petróleo y el alquitrán. *Byasson*, en 1871, explicó la formación de los hidrocarburos del petróleo por la acción de H_2S , CO_2 y vapor de agua sobre yacimientos de hierro encandecido, acción provocada por la infiltración del agua del mar a través de hendiduras del fondo del mismo, llegando así, junto con material calcáreo, en contacto con los yacimientos de hierro o de sulfuro de hierro encandecidos. *Mendelejew* (1877) creía que los hidrocarburos del petróleo habían tenido origen en los estratos ígneos de la corteza terrestre, por la acción del agua infiltrada sobre depósitos de carburo de hierro o de otros carburos metálicos preexistentes. *Hahn* (1864) y *Cloëz* (1874-1879), confirmando casi la hipótesis de Mendelejew, demostraron experimentalmente que disolviendo la fundición o el hierro especular (es decir, substancias que contienen carburo de hierro) en los ácidos, se formaban hidrocarburos saturados. *Ross*, en 1891, resucitó y modificó la hipótesis de *Byasson*, admitiendo que los gases de los volcanes, especialmente H_2S y SO_2 , en contacto con las rocas calcáreas candentes, habían formado yeso, con separación de azufre y producción de hidrocarburos saturados y no saturados. (Esta misma explicación tendría el origen del azufre; pero en Sicilia, donde el azufre abunda, ¡no se encuentra petróleo!).

Estas diversas hipótesis sobre el origen inorgánico del petróleo suponían la formación del aceite mineral en yacimientos geológicos primitivos (arcaicos) ígneos, donde estaba excluida la presencia de substancias orgánicas, petróleo que había pasado luego a los estratos superiores de la corteza terrestre por dislocaciones sísmicas. Pero precisamente en estos yacimientos arcaicos más antiguos, privados de materias orgánicas y de agua, no se ha hallado nunca vestigio alguno de petróleo. Por otra parte, si el petróleo se hubiera formado en yacimientos muy calientes, debería fluir, en los pozos perforados, a una temperatura algo elevada, o al menos deberían haberse separado los petróleos ligeros (más volátiles) de los petróleos

pesados, formando yacimientos distintos. Casi ninguna de estas circunstancias se ha comprobado hasta ahora en la práctica.

Aun en estos últimos años, la hipótesis del origen inorgánico del petróleo ha vuelto a adquirir cierto ascendente merced a los interesantes estudios de *Moissan* (1894-1896) sobre la formación de hidrocarburos saturados por la acción del agua sobre el carburo de aluminio (pág. 50), y los de *Sabatier* y *Senderens* (1896-1902), quienes demostraron experimentalmente que la presencia del níquel cristalizador (obtenido por reducción del óxido con H a 300°), el hidrógeno y los hidrocarburos no saturados (etileno, acetileno, etc.) dan origen a hidrocarburos saturados, como los que se encuentran en el petróleo. Sin embargo, ni aun con esta síntesis se había logrado obtener hidrocarburos muy elevados y sólidos, como los que se encuentran en el petróleo bruto, pero más tarde (1908-1909) *A. Brun*, *Steiger* y *Becker* demostraron que se forman hidrocarburos semejantes a la parafina haciendo reaccionar en caliente carburo de hierro con cloruro amónico, aun sin la presencia del agua.

2. *Hipótesis del origen orgánico vegetal del petróleo.* Han sido enunciadas y repetidas por *Binney* (de la turba, por destilación), *Kobell* (de la hulla, por destilación) y *Bishop*, quien creía debida la formación del petróleo a la acción del agua del mar sobre la celulosa y sobre la hulla aprisionada en los estratos de la corteza terrestre. La hipótesis del origen vegetal fué sostenida y combatida más tarde por diversos investigadores, y al hecho de que en general los yacimientos de carbón excluían la presencia de yacimientos de petróleo, se opone el descubrimiento de pequeños depósitos de verdadero petróleo en filones de carbón cerca de *Wombridge* y de ciertas substancias petrolíferas en algunos carbones japoneses; pero *Höfer* pudo precisar que en el primer caso debía tenerse en cuenta la proximidad de esquistos bituminosos, ricos en residuos de peces, y en general, aun queriendo admitir la formación del petróleo a partir de vegetales marinos, no es posible concebir una cantidad de estos vegetales suficiente para dar origen a las inmensas cantidades de petróleo últimamente descubiertas. Otros estudios geológicos más recientes excluirían el origen vegetal del petróleo, aunque no faltan estudios químicos posteriores que tenderían a dar grandes probabilidades al mismo origen. Se ha hallado, en efecto, que los petróleos desvían el plano de la luz polarizada hacia la derecha, como ocurre preponderantemente con las substancias vegetales ópticamente activas, mientras las substancias de origen animal lo desvían preferentemente hacia la izquierda. *Engler*, no obstante, dice que semejante hecho no es decisivo, porque aquellas substancias activas podrían ser debidas a la condensación de productos no saturados, procedentes de la descomposición de las materias primas (animales o quizás vegetales). *Krämer* y *Potonié* (1906-1907) dicen que en todos los petróleos (como en ciertos lignitos y en la ozokerita) se encuentra siempre *cera de algas*, de la cual es fácil demostrar, por varias reacciones y descomposiciones, que se pueden obtener substancias iguales al petróleo, y que de substancias sencillas, por polimerización (con calor y presión) se han formado substancias más complejas alquitranosas, etc.; la presencia de cera demuestra además que el petróleo no se ha formado en caliente por *destilación*, sino

relativamente más bien en frío y bajo fuertes presiones; la materia prima del petróleo habrían sido, por lo tanto, las enormes masas de *algas* que se han acumulado en todas épocas y que hoy todavía se acumulan, en los lugares pantanosos, y que luego, a través de millares de siglos, con la presión y con el calor sufrirían la misma transformación y putrefacción (entremezclándose a veces también con residuos animales), dejando la cera para la formación del petróleo; así se habría formado petróleo en todas épocas y continuaría formándose quizás. La diversa composición de los petróleos sería luego debida, según Krämer, a filtraciones de los mismos a través de distintos yacimientos geológicos, los cuales habrían retenido mayor o menor cantidad de productos bituminosos hasta dar petróleos tan claros y ligeros como los de Velleia y Montechino. La mayor o menor proporción de sustancias alquitranosas no puede servir, por lo tanto, para formar juicio acerca de la época de formación de un petróleo, porque una parte de aquellas sustancias podría haberse perdido en las expresas filtraciones.

3. *Hipótesis del origen orgánico animal del petróleo.* Ha sido enunciada y tenazmente sostenida por Höfer, apoyada luego y completada por Ochsensius (1892), Zaloziecki (1892), Veith, Dieckhoff (1893), Aisinman (1894), Heusler (1896), Holde (1897), Aschans (1902) y Zuber (1897, quien se decide sólo por el origen orgánico) y más especialmente y casi en definitiva por Engler (1888-1912).

Supónese con esta hipótesis que grandes yacimientos de variados peces y moluscos, acumulados en el fondo de los mares en épocas geológicas pasadas, descomponiéndose lentamente, debieron perder sus componentes nitrogenados (albuminoides) en forma de compuestos gaseosos o solubles, y luego las grasas restantes se habrían transformado lentamente, en parte, en sustancias bituminosas. Estas, junto con las grasas no transformadas, bajo la acción de fuertes presiones y elevada temperatura (debida en parte al calor desprendido por la citada descomposición) habrían separado la glicerina, la cual habría dado origen a la acroleína y luego a hidrocarburos aromáticos, y los ácidos grasos, por la acción del hidrógeno procedente de todas aquellas descomposiciones, habrían engendrado los variados hidrocarburos saturados que forman el petróleo, desprendiendo CO_2 .

La hipótesis del origen animal está también corroborada por el hecho observado por Fraas de que en los bancos coralíferos del Mar Rojo fluye petróleo y también por el olor a petróleo de ciertas fosforitas que son indudablemente de origen animal.

Habíase objetado que si el petróleo fuese de origen animal debiera contener productos nitrogenados. Aunque esto no era necesario, también ha sido demostrada en el petróleo, y en los gases que emanan del terreno, la presencia de productos nitrogenados (amoníaco y bases pirídicas, nitrógeno libre y carbonato amónico). El petróleo de Texas contiene hasta 1% de nitrógeno.

Engler demostró experimentalmente que en ciertas condiciones se puede transformar la grasa animal en olefinas o productos análogos al petróleo (destilando a la presión de 4-10 atm. aceite de peces o estearina

u oleína, especialmente en presencia de catalizadores como cuarzo en polvo, etc.). En 1909 *Engler, Routala, Aschans* y otros han demostrado que se pueden producir en el laboratorio también *naftenos*, parafinas y aceites minerales pesados, calentando el amileno y el exileno tanto en presencia de catalizadores ($AlCl_3$) como sin éstos, pero bajo presión.

Pero muchos hechos concurren a hacer suponer que el petróleo de los estratos geológicos debe haberse formado a baja temperatura, quizás mediante lentas, aunque continuas reacciones, verificadas durante millares de años.

A la duda que podría suscitarse acerca de la enorme cantidad de residuos animales necesarios para explicar la prodigiosa formación del petróleo que hoy día se extrae, puede contestarse fácilmente que si sobre el fondo de un mar se hubieran acumulado durante 2000 años tantos cadáveres de peces como arenques se pescan cada año en las costas de los mares del norte y sardinas se obtienen por los pescadores franceses, se podría explicar perfectamente toda la abundante producción del petróleo de Rusia (1).

(1) **Industria de la pesca.** Es interesante formarse idea de la importancia que puede asumir la industria de la pesca de las diversas naciones, recogiendo aquí algunos datos estadísticos que se refieren al promedio anual entre 1908 y 1914 de la pesca de mar y de agua dulce (esta última muy inferior a la primera).

	Vapores	Barcos de vela	N. Pescadores	Valor anual de la pesca Ptas.
Inglaterra	2290	—	106 000	295 000 000
Francia	170	26 000	96 000	115 000 000
Noruega	175	—	100 000	78 000 000
España	320	22 500	121 000	75 000 000
Alemania	308	15 000	29 000	83 000 000
Holanda	80	5 300	21 000	45 000 000
Dinamarca	160	1 000	14 000	16 000 000
Italia	—	25 796	110 000	34 000 000
Estados Unidos	4 899	83 800	219 000	300 000 000

En Francia el valor de los barcos y aparejos de pesca sube a 125 millones de francos. Además de la recogida del pescado ordinario, Francia cultiva racionalmente las *ostras* (en 1898 por 860 000 francos y en 1907 por 17 millones). En la pesca de las *sardinas* que rinde 13 millones de francos anuales, están ocupados 35 000 individuos, además de 70 000 empleados en los diversos establecimientos que se ocupan directa o indirectamente en la industria de la preparación de las sardinas. Francia produce además por 14 millones de francos de *arenques*.

Inglaterra, además de los peces, produce por casi 2 300 000 ptas. de *ostras*, pero de éstas importa algo de Francia, de Holanda y de América; en compensación exportó en 1910 por unos 75 millones de otro pescado.

Noruega en 1910 exportó por 62 millones de ptas. de pescado, *Holanda* exportó por 39 millones de ptas. y *Rusia* por 13 millones. *Holanda* produce anualmente 26 millones de ptas. de *arenques*. En *Alemania* se pescan de 30 a 35 millones de Kg de *arenques*, por valor de más de 11 millones de ptas., y sólo en los puertos del Elba y del Weser se pescan anualmente por 16-18 millones de ptas. de otros peces.

El *Japón* tiene una pequeña producción de *ostras*: unas 1 250 000 ptas.; pero de la industria del mar obtiene en total unos 200 millones de ptas. anuales (peces varios, atún, esponjas, coral, algas marinas, 26 millones de ptas. de guano de peces, etc.). En el litoral del *Tonquín* se pescaron en 1893 más de 30 000 t de peces.

En los *Estados Unidos* de América se pescan anualmente (promedio de

Pero era necesario, para la conservación de estos enormes cementerios de peces, que los cadáveres no fuesen devorados por otros peces

1908 a 1913) unos 1 000 000 t de peces, de ellos 400 000 t en las costas del Atlántico; y más de 1 000 000 t de *ostras* por valor de 78 millones de ptas. (y 100 millones en 1915) y 40 000 t de *merluza* por 12 millones, en gran parte preparado en latas.

En Baltimore existe el principal mercado del mundo de ostras, donde se preparan en latas por valor de unos 20 millones de ptas. (las conchas sirven para cal y para pavimentar las calles). En los Estados Unidos se ha desarrollado la pesca y la industria del *salmón*, del que se pescan hasta 115 000 t anuales. La industria del salmón en conserva consume anualmente 3700 000 m² de hojalata para las cajas, 420 t de ácido clorhídrico, 90 t de sosa, 3000 t de soldadura y 17 000 Hl de barniz. La preparación del salmón se verifica de la siguiente manera: del pez se separa con máquinas especiales la cabeza, la cola, las espinas y las vísceras, se enjuaga, se corta en pedazos, se sala y se mete en las cajas. Estas se sueldan mecánicamente, se enfrían y luego se inmergen en agua caliente para observar si hay hendiduras por las que salgan burbujas de aire. Transportanse luego las cajas a calderas de vapor y se hace un orificio en la tapa de la caja para dar algo de salida al aire y al líquido interior; se vuelve a cerrar el orificio y se prosigue calentando a 115° durante 1 hora. Se lava luego la caja con sosa cáustica diluida, se barniza y se pega la etiqueta.

Italia, antes de la guerra, con 6785 Km de litoral y con 110 000 pescadores recogía 70 000 t de pescado (15 000 en Sicilia) por valor de unos 24 millones de liras de peces de mar y unos 10 millones de liras de peces de agua dulce. Con una legislación mejor sobre la pesca, con estudios talasográficos más completos, con una buena instrucción profesional para los pescadores, con escuelas y estaciones de estudio y de cría más numerosas y con más abundantes medios (en Italia existen sólo dos escuelas de pesca, mientras que Alemania tiene 34, Francia 17 y el Japón una por cada provincia marítima), con una bien estudiada organización comercial, con estaciones frigoríficas para la conservación del pescado y medios de transporte modernos y rápidos, etc. etc., se debería con el tiempo llegar a poner a Italia al nivel de las naciones más progresivas que están dotadas de aparejos de pesca más racionales, comenzando por los barcos de vapor, que en Italia son casi desconocidos, y por sí solos podrían duplicar el rendimiento de la pesca.

El valor de las barcas italianas es de unos 7 millones de liras, y es de otro tanto el valor de los aparejos de pesca. La ley *Rava* de 1904 a favor del incremento de la pesca ha tenido poco efecto y lo mismo ha sucedido con la institución del R. Comité talasográfico; sólo en 1914 el ministerio competente se decidió a conceder permisos de pesca con barcos de vapor y de motor, pero en 1918 no estaba todavía seriamente organizada la construcción de tales buques y menos aún se había atendido al servicio frigorífico para la conservación, el transporte y el comercio del pescado.

La siguiente tabla da una orientación respecto a las condiciones de la industria de la pesca en Italia:

Año	Barcas		Moluscos	Crustáceos	Peces	Atún en 50 almadrabas con 2500 operarios		Coral con 80-50 barcas y 200-500 operarios		Esponjas de Lampedusa con operarios italianos y extranjeros	
	N.	N.				Liras	Liras	Quintales	Liras	Kg	Liras
1908	25796	106076	790180	541440	18955665	38490	2276840	135510	1406700	36853	705537
1910	27141	115577	850414	610595	22803562	56293	4110844	8456	75320	30952	474992
1912	—	120214	760590	744060	20245212	30398	2029208	52850	614000	36096	615944
1913	—	114532	732410	439875	18767136	37297	2397342	42700	535000	52515	1293957
1914	—	127558	718190	570205	18699805	34026	2897852	31751	398075	38909	611149

mayores; era casi indispensable que aquellos cementerios se encontrasen en condiciones deletéreas por las cuales todo el que se acercase hallase la

Los barcos italianos que pescan en el extranjero dan unos 2 millones de liras de pescado al año.

En los valles de Comacchio (provincia de Ferrara) en el mes de octubre de cada año se obtienen 800 a 1000 t de anguilas y una pequeña cantidad de róbalo y 60-80 t de *acquadelle*, es decir, de pesquería formada en preponderancia por *Atherina Rissoi C. V.* (o *suclet* de los franceses o *sihoen side* de los ingleses).

Con mediano éxito se ha iniciado de algún año a esta parte en Italia la cría de la *carpa de espejos* de Galizia (*Cyprinus carpis*, var. *specularis*) en los arrozales porque además de dar cierto rendimiento, parece ser que destruyen los mosquitos maláricos (esanofeles).

La dolorosa consecuencia del atrasado estado de la pesca en Italia, es que mientras en el extranjero los pescadores ganan 5 a 10 veces más que los italianos, el pescado viene a costar a unos 25-30 cts. el Kg, mientras en Italia cuesta a más de 60 cts. y cuando ha llegado a los mercados de las grandes ciudades se vende a 3 ó 4 liras el Kg, mientras en el extranjero se paga la mitad, y así es accesible a la población pobre. Con respecto a la economía nacional se encuentra además Italia en la onerosa y humillante condición de *importar* todos los años 70-80 millones de liras de pescado del extranjero, como muestra la siguiente tabla:

	1908	1910	1912	1913	1914	1916	1917
Peces frescos de toda clase	Q. 25 568	30 955	20 700	29 632	24 063	712	406
	L. 357 8120	4 333 700	3 312 000	4 741 120	3 970 395	124 600	81 200
Sardinias prensadas o saladas	Q. 45 357	30 813	25 843	30 390	19 091	17 674	15 534
	L. 2 667 850	1 540 650	1 292 150	1 519 500	1 240 915	1 325 550	2 019 420
Bacalao y peje-palo	Q. 537 794	499 385	473 942	411 985	333 319	185 337	241 363
	L. 53 779 400	49 988 500	40 285 070	35 018 725	31 661 305	22 240 440	43 928 060
Arenques	Q. 79 885	68 142	68 971	50 960	49 692	18 387	11 746
	L. 3 365 170	2 861 964	2 207 072	1 630 720	2 087 004	919 350	1 174 600
Peces en salmuera	Q. 103 163	102 695	85 008	96 206	90 322	114 143	130 071
	L. 7 759 725	7 702 125	6 970 656	7 888 892	7 677 370	10 843 585	18 860 295
Atún en aceite	Q. 46 749	36 366	39 028	38 614	43 360	38 100	20 272
	L. 8 882 310	6 901 540	7 915 870	8 000 740	8 876 500	8 763 000	6 689 760
Sardinias y anchoas	Q. 17 254	20 087	23 955	21 791	20 079	20 078	16 362
	L. 2 760 640	3 213 920	3 593 250	3 268 650	3 112 245	3 312 870	3 436 020
Crustáceos y moluscos frescos	Q. 2 971	1 491	3 445	3 057	2 655	587	158
	L. 445 650	223 650	155 025	137 565	159 300	41 040	13 110

La exportación total fué en 1913 inferior a 5 millones de liras.

En el mar Caspio en el invierno de 1906 se mataron 129 000 *focas*, de las cuales se obtuvieron 2 245 000 Kg de aceite por valor de 630 000 ptas, sin contar toda la grasa y las pieles, cada una de las cuales cuesta de 10 a 12 ptas.

Para tener una idea de lo prolíferas que son ciertas especies de peces, bastará pensar en la *alosa* o sáballo (pez de la familia del arenque, pero que pesa hasta 5 y 6 kilos) cuya hembra pone hasta 100 000 huevos, que se pueden fecundar también artificialmente, como se practica con el salmón y con la trucha. En la América del Norte se recogen los huevos en el lugar de la pesca y se envían a la estación central de piscicultura de Washington, donde se hacen nacer en 4 días, en las *vasijas Macdoland* o de *Weiss* con agua renovada, a la temperatura

muerte. La probabilidad de esta hipótesis está afirmada por la demostración recién efectuada de la existencia, en el fondo del Mar Negro, de condiciones semejantes. En efecto, a partir de cierta profundidad, se encuentra tanto ácido sulfhídrico disuelto, que todo animal que llega a aquellos estratos queda indefectiblemente envenenado y va su propio cadáver a unirse a los innumerables que le han precedido en el fondo de aquel mar.

A esta comprobación se enlaza la más reciente y racional interpretación del origen del petróleo. Se supone que en la descomposición de los residuos grasos animales han contribuido considerablemente ciertos fermentos aun no bien estudiados, ciertos microbios anerobios, que deberían ser análogos a los que han sido estudiados con certeza en la transformación de la madera en carbón, en la fermentación de la celulosa, de la turba, etc., etc. Y el ácido sulfhídrico que se forma en el fondo de los mares debería ser el producto de las fermentaciones debidas a aquellos microbios.

Walden en 1910 y Rakusine (1905 y 1906) han contribuido a la explicación del origen del petróleo midiendo en petróleos de diversas procedencias una débil actividad óptica, debida indiscutiblemente a sustancias de origen orgánico (animal o vegetal). Neuberger (1905-1907) demostró que en la putrefacción de las sustancias albuminoideas (debida, según *Effront*, a la acción de enzimas proteolíticas engendradas, junto con las amidasas, por microorganismos, como se expone más adelante en el cap. del alcohol y de las enzimas) se forman notables cantidades de ácidos y aminoácidos ópticamente activos, y calentando bajo presión una mezcla de ácido oleico con un poco de ácido valerianico y sometiéndola a la destilación seca, obtuvo un producto que, después de purificado, tenía los caracteres de la

de 18 a 19°, y luego se echan en los ríos, donde crecen rápidamente. Así se fecundan cada año más de 100 millones de huevos, y así desde 1875 a 1890, la pesca de la *alosa* experimentó un aumento de 100 %, equivalente a 4 millones de francos. La hembra de la merluza puede poner, durante su vida, más de 6 millones de huevos, y la del rodaballo hasta 9 millones; una anguila adulta contiene de 10 a 12 millones de huevos.

La importación española de pescado fué:

	1916	1917	1918	
Bacalao y peje palo . . .	34 208 865 Kg	24 774 261 Kg	28 762 642 Kg	por 21 859 608 ptas.
Pescados frescos . . .	1 337 429 »	586 116 »	317 697 »	101 663 »
» salpseudados, ahumados o esca- bechados	559 332 »	1 169 140 »	357 922 »	153 906 »
Ostras de cria y ma- riscos	782 222 »	586 131 »	412 919 »	156 909 »
Las demás ostras . . .	209 026 »	91 129 »	64 387 »	41 852 »

La exportación española fué:

	1916	1917	1918	
Pescados frescos . . .	2 362 065 Kg	2 473 403 Kg	2 824 773 Kg	por 790 936 ptas.
Langostas	1 857 »	114 259 »	— »	— »
Mariscos	13 826 »	109 »	1 205 »	1 687 »
Sardina salada y pren- sada	6 345 544 »	6 576 324 »	3 596 494 »	1 438 597 »
Los demás pescados, salados, ahumados y curados	2 204 665 »	3 282 908 »	3 064 689 »	2 758 220 »

nafta, tanto por el poder óptico rotatorio como por el punto de ebullición y otras propiedades. Todo esto viene en apoyo del origen orgánico y probablemente animal del petróleo; y si bien las grasas no dan un petróleo ópticamente activo, la actividad óptica sería debida a los productos de la descomposición de los albuminoides. La actividad óptica de los petróleos había sido ya reconocida en 1835 por *Biot*, pero sin deducir de ella consecuencia alguna, teórica o práctica. *Rakusine* observó en los petróleos el fenómeno de *Tyndall* más o menos notable (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 150) y existiendo también petróleos inactivos y de composición química diversa, *Rakusine* justifica las diversas hipótesis acerca de su origen, porque deben haber sido diversamente formados. El petróleo como sustancia líquida se debe considerar como producto intermedio entre los gases naturales inflamables y el asfalto y la ozokerita sólidos. Pero como la *ceresina* blanca que se extrae de la *ozokerita* es ópticamente dextrógira, debe concluirse que la *ozokerita* es de origen orgánico (porque los productos procedentes de la síntesis de sustancias más sencillas o artificiales son ópticamente inactivas, pág. 33).

Los petróleos o las sustancias análogas preparadas artificialmente de los elementos, poseen todas las propiedades de los verdaderos petróleos, pero no son ópticamente activos. Por lo tanto, el dato más seguro para formar juicio acerca del origen orgánico de un petróleo es solamente su poder rotativo óptico. Un petróleo ópticamente inactivo podría eventualmente proceder de un producto *racémico* (es decir: óptica y transitoriamente inactivo, pág. 29) de origen orgánico, aunque podría también proceder de sustancias inorgánicas. Pero los petróleos inactivos para la luz polarizada constituyen verdaderas rarezas; *Rakusine* (1907) ha hallado sólo 3, a saber: uno ruso de *Surachany* y dos italianos (*Montechino* y *Velleia*); y para formar juicio acerca de la edad de un petróleo, dice *Rakusine* que debe tenerse en cuenta no sólo el grado de carbonización (eso es, el enriquecimiento en carbono), sino también el grado de racemización.

En 1908, *Zaloziecki* y *Klarfeld* sostuvieron que la actividad óptica del petróleo era debida a la presencia de terpenos y colofonias; *Neuberg*, en cambio, la cree debida a productos de descomposición (ác. valerianico o isocaprónico) de los aminoácidos procedentes de los albuminoides. *Marcusson* (1908) combate estas dos últimas hipótesis y demuestra que es más probable que la actividad óptica provenga de los productos de descomposición (dextrógiros) de colessterinas levógiros (y por lo tanto de origen animal, mientras las vegetales son dextrógiros). *Marcusson* (1910), destilando oleínas a presión, obtuvo hidrocarburos con actividad óptica igual a la de los petróleos naturales, que él cree procedentes de primitivas colessterinas. *Molinari* y *Fenaroli* (1908) demostraron mediante la acción del ozono que en el petróleo ruso y rumano examinado por ellos no existen colessterinas *inalteradas*, pero no excluyen que puedan existir productos de descomposición activos, los cuales, sin embargo, no presentarían dobles enlaces. Los petróleos de *Java* y *Borneo*, además de los compuestos dextrógiros, los contienen también levógiros, que a 350° se vuelven dextrógiros (como sucede calentando colessterinas levógiros, que en caliente se convierten en dextrógiros); además, ciertas fracciones inactivas, por el calor se vuelven dextrógiros. *Rakusine*, *Molinari* y *Fenaroli* demostraron que la

actividad óptica aumenta en las porciones del petróleo que poseen punto de ebullición más elevado. *Charitschkoff* (1912) admite que el petróleo deriva del asfalto.

Composición y propiedades del petróleo bruto. El petróleo bruto, como se saca de los pozos, es un líquido de color que va del amarillento al pardo claro y hasta al negro, según la procedencia; presenta una intensa fluorescencia verdosa y cierto olor aliáceo, característico. Los gases que lleva en disolución pronto se desprenden espontáneamente; el petróleo, a veces, oxidándose al aire, deposita sustancias oscuras, bituminosas (parafinas, alquitrán). Los petróleos más ligeros son más claros y presentan olor etéreo agradable; los más pesados, en cambio, son oscuros y de olor desagradable.

Algunos petróleos se presentan radiactivos.

La cantidad de azufre contenida en el petróleo, aun en proporción muy inferior a 1 %, empeora el olor y oscurece el color. El *peso específico* del petróleo varía entre 0,780 y 0,970. En Terra di Lavoro se ha encontrado un petróleo de gran densidad (0,970) pero algunos petróleos rumanos e indianos, ricos en parafina, tienen pesos específicos superiores todavía, llegando en algunos a 1,3.

Los petróleos se disuelven en éter, benzol, cloroformo, algo en alcohol amílico, poco en alcohol etílico y nada en el agua.

El *calor específico* de los diversos petróleos oscila entre 0,4625 y 0,4724, el de las bencinas ligeras es de unos 0,4840, el de las bencinas pesadas de 0,4679, el del mazut es de 0,5010 y el del aceite de parafina de 0,5424.

El petróleo de Montechino tiene una densidad de 0,740; el de Velleia, 0,780; los americanos, 0,800 a 0,870; los rusos, 0,850 a 0,900 y los de Galitzia, 0,827 a 0,890.

El *coeficiente de dilatación* es de 0,00063.

El *calor de combustión* es de 10 000-11 500 Cal; el de la parafina es de unas 11 000 Cal.

El *calor latente de vaporización* (es decir, las calorías necesarias para transformar 1 Kg de líquido, ya elevado a la temperatura de ebullición, en vapor a la misma temperatura) varía con la densidad de las diversas fracciones; así, para un producto de densidad 0,640 que hierve a 40°, el calor de vaporización es de 80,6 Cal; para un producto de densidad 0,743 que hierve a 93° es de 68 Cal; para un producto de densidad 0,813 que hierve a 176° el calor de vaporización es de 51,6 Cal.

La composición de los diversos petróleos se mantiene alrededor de 13 % de hidrógeno y 87 % de carbono. Existen pequeñísimas cantidades de compuestos oxigenados, nitrogenados y sulfurados. Los hidrocarburos contenidos en el petróleo se cuentan por centenares y pertenecen a diversas series; según la procedencia, predominan unas u otras. Por ejemplo, los petróleos americanos de Pensilvania están constituidos casi exclusivamente por hidrocarburos de la serie saturada $C_n H_{2n+2}$ (derivados del metano) y los mismos se encuentran también en los petróleos de Galitzia, etc.

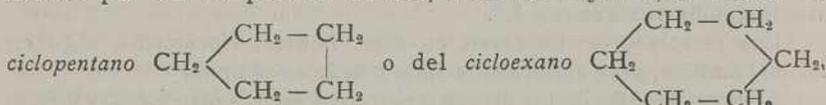
Algunos petróleos contienen hasta 40 % de hidrocarburos sólidos a la temperatura ordinaria (parafinas) que quedan después de la destilación

(por ejemplo los petróleos de Java), pero ordinariamente los contienen en proporción mucho menor; así, los petróleos de los Estados Unidos de América poseen sólo 2,5 a 3 %, y los de Bakú contienen a veces sólo 0,25. Los distintos petróleos pueden también distinguirse entre sí mediante el ultramicroscopio, porque la parafina se encuentra disuelta en ellos en estado coloidal.

Sosteniase por diversos químicos que las parafinas no preexistían en el petróleo, sino que se formaban durante la destilación del mismo. Esta idea fué desmentida por el hecho de hallarse depósitos de parafina en algunos tubos de petróleo, y el de poderse separar la parafina de los petróleos, en frío, por disolventes especiales.

Los hidrocarburos de la serie *no saturada del etileno* $C_n C_{2n}$ preponderan en los petróleos de Birmania y abundan en los de California; los de Pensilvania contienen 3 %. Por consiguiente, pueden diferenciarse los diversos petróleos por la cantidad de bromo o de yodo que fijan, por el ácido bromhídrico o yodhídrico que luego forman (*Park y Worthing* 1910) o por la cantidad de ozono que adicionan (*Molinari-Fenaroli* 1908).

Los hidrocarburos de la misma fórmula general $C_n H_{2n}$, pero *saturados* por ser compuestos cíclicos, llamados *naftenos*, derivados del



forman el 80 % de los petróleos de Bakú y abundan en los de Galitzia, unidos a 10 % de hidrocarburos de la serie aromática (en 1910 fué identificado el *exahidrocumol*). En los petróleos de la isla de Borneo se halla hasta 5 % de tolueno y también benceno, y fueron utilizados durante la guerra europea por los franceses y los ingleses para obtener el toluol para fabricar explosivos.

Molinari y Fenaroli (1908) en un petróleo ruso y en uno rumano hallaron hidrocarburos derivados de naftenos, con dos dobles enlaces de la fórmula $C_n H_{2n-14}$ (p. ej., $C_{17}H_{20}$).

En algunos petróleos se han hallado también pequeñas cantidades de derivados de la serie del acetileno.

También la *reacción de la formolita* (1) permite conocer los componen-

(1) *Reacción de la formolita*. Fué propuesta en 1904 por *Nastiukoff*, quien demostró que todos los compuestos cíclicos no saturados, es decir, los derivados del benceno y los alicíclicos que contienen al menos un doble enlace, cuando se tratan con aldehído fórmico y ácido sulfúrico dan una substancia insoluble (*formolita*) que es un producto de condensación complejo que contiene C, H, S, O (v. *bakelita*); esa reacción se usa para separar de los aceites minerales las substancias cíclicas de doble enlace (se disuelve el aceite mineral en el doble de bencina de petróleo y se agrega un peso igual de ácido sulfúrico concentrado, se enfría y se agrega mitad de peso de formaldehído al 40 %, se agita y al cabo de media hora se vierte en el séxtuplo peso de agua helada, se filtra, se deseca y se pesa la masa insoluble; los aceites minerales rusos dan 10-24 % de formolita, los americanos 30-33 % y las substancias lubricantes son las que no dan formolita).

También la *reacción con ácido nítrico fumante* (*Markusson*, 1911) sirve para dilucidar la naturaleza de los aceites minerales lubricantes: 10 cm³ de acéite mineral se disuelven en bencina de petróleo (que hierve a menos de 50°) y se deja

tes no saturados, que se pueden igualmente determinar por el número de yodo (v. cap. de las grasas y aceites). Para los petróleos rusos el número de yodo oscila entre 3,3 y 6 y para los americanos entre 8 y 15.

Se ha observado que petróleos procedentes de localidades relativamente próximas presentan a menudo distinta composición; según *David Day*, esto se debería al hecho de que en los petróleos, los hidrocarburos no saturados se difunden con menor facilidad a través de los terrenos arenosos o de otra clase y, por consiguiente, con esta especie de filtración natural se habrían formado diversos tipos de petróleos con preponderancia de hidrocarburos saturados en algunos y de hidrocarburos no saturados en otros, o también de hidrocarburos más volátiles y menos volátiles. Estas separaciones se verifican para los diversos componentes en relación con su diversa tensión superficial y con la diversa atracción y acción de superficie del material filtrante. Esta explicación de *Day* es más racional y más atendible que la de la separación por destilación.

Los productos que destilan a menos de 180° pertenecen casi exclusivamente a la serie saturada, y los que destilan a más de 200° son casi enteramente términos de la serie no saturada.

La mínima cantidad de sustancias oxigenadas contenidas en el petróleo (menos de 1% y rara vez de 5%) está formada por fenoles y ácidos orgánicos (p. ej., en el de Galitzia).

Los vestigios de sustancias nitrogenadas encontradas en diversos petróleos vienen en apoyo de la hipótesis del origen orgánico del petróleo.

Casi todos los petróleos contienen azufre que es de difícil eliminación y les comunica mal olor y color sucio.

Ordinariamente la cantidad de azufre oscila alrededor de 0,10 a 0,15%; en el petróleo de Terra di Lavoro se halló hasta 1,3 % y abunda también (hasta 3%) en los petróleos de Texas, Ohio, Indiana y Virginia, de los cuales debe separarse.

La naturaleza de los compuestos sulfurados no ha sido todavía completamente precisada, pero se ha confirmado la presencia de mercaptanes, tioéteres, tiofeno y sus homólogos (metil y dimetil-tiofeno). Según *Heusler*, basta calentar un poco de petróleo con un gránulo de cloruro de aluminio

gotear en 30 cm³ de ácido nítrico concentrado fumante enfriado a -10°, se agregan, por último, 50 cm³ de ácido nítrico concentrado (no fumante) enfriado a -10° y se vierte todo en un embudo separador; así se forman tres estratos: uno inferior ácido que contiene todos los compuestos solubles en ácido nítrico, uno superior amarillento de la bencina que lleva disueltos los componentes no atacados por el ácido nítrico, y un pequeño estrato intermedio (3-5%) aceitoso, de color pardo negruzco. El estrato inferior se deja caer sobre hielo y así se separa una substancia amarilla sólida (nitroderivados aromáticos y otros) que se recoge en un filtro, se seca y se pesa. El estrato superior se calienta para expulsar la bencina y quedan las parafinas, los naftenos y polinaftenos.

Con la formolita se separan los compuestos cíclicos aromáticos y alicíclicos; con el ácido nítrico se atacan todos los compuestos no saturados (cíclicos y alifáticos). Los aceites minerales americanos dan mayor cantidad de productos nitrados en comparación con los rusos (éstos resisten mejor a la acción del ácido nítrico). Con la reacción de la formolita se separan los productos menos viscosos (menos lubricantes) mientras con ácido nítrico se atacan también los productos o componentes viscosos buenos lubricantes (hidrocarburos olefinicos y quizás en parte los polinaftenos).

para reconocer rápidamente la existencia del azufre, por el desprendimiento de ácido sulfhídrico.

Por destilación fraccionada y aun por simple determinación del peso específico se pueden distinguir sumariamente los cuatro tipos más importantes de petróleo. Los productos que destilan antes de 150° forman las *bencinas*; luego, hasta 280°, se obtiene el petróleo para el alumbrado o *aceite solar* (o querogeno), y después de los 300° quedan los productos para la extracción de las parafinas y vaselinas (en los americanos) o para la preparación de los *aceites minerales lubricantes* (en los rusos):

Petróleos brutos	Peso espec.	Bencina	Aceite solar	Residuos
Pensilvania (1)	0,79 a 0,82	10 a 20 %	55 a 75 %	10 a 20 %
Ohio	0,80 a 0,85	10 a 20 »	30 a 40 »	35 a 50 »
Cáucaso	0,85 a 0,90	0,2 a 5 »	25 a 30 »	60 a 65 »
Rumania	0,85	3 a 10 »	70 a 80 »	10 a 15 »
Galitzia	0,82 a 0,90	5 a 30 »	35 a 40 »	30 a 50 »
Placencia	0,740 a 0,790	25 a 40 »	55 a 65 »	4 a 8 »
Alsacia	0,912	5 »	35 a 70 »	55 a 60 »

En algunas islas del Mar Caspio (Tscheleken) se descubrió un petróleo semejante a los petróleos americanos, con una fuerte dosis de parafina (5,5%) y en los estados de Colombia (América del Sur) se han descubierto petróleos análogos a los rusos (Cáucaso). También los petróleos de California son ricos en aceites pesados.

Los *petróleos italianos* varían bastante de composición y los de la Emilia y del Placentino son poco colorados, riquísimos en bencina y pobres en residuos, hasta el punto de haberse supuesto que estos yacimientos no debían ser más que condensaciones de los productos más volátiles de yacimientos más importantes que aun no han sido descubiertos. En la destilación de los petróleos de Velleia, en Fiorenzuola d'Arda, los pocos residuos que se obtienen se agregan al petróleo bruto que debe ser refinado y pasan así a distribuirse en el petróleo para el alumbrado sin dar nunca residuos que deban entregarse al mercado, siempre menos remunerativos que el petróleo. La falta de acción sobre la luz polarizada de los petróleos de Montechino y Velleia confirma quizás la hipótesis de su procedencia de yacimientos más importantes en los cuales deberían encontrarse probablemente los productos ópticamente activos.

Extracción del petróleo. Desde los tiempos más remotos se extraía en China el petróleo mediante pozos semejantes a los artesianos actuales, que, como es sabido, los chinos usaron mucho antes que los europeos para abastecerse de agua potable. En otras regiones, comenzó en la

(1) La diversa naturaleza de los petróleos americanos aparece también en los siguientes rendimientos de elaboración: de los petróleos de Pensilvania y análogos se obtiene 60% de aceite lampante, 12% de bencina, 12% de aceites lubricantes, 12% de aceite de arder, 1,5% de parafina; de los petróleos de California se obtiene: 13% de aceite lampante, 5% de bencina, 51,4% de aceite lubricante y 30% de aceite de arder (pero en la refinación del petróleo de California se tienen fuertes pérdidas): así se explica que el aceite bruto de Pensilvania cueste el triple que el de California.

antigüedad a separar y utilizar el petróleo que fluía por la superficie de las corrientes de agua; más tarde se abrieron anchos pozos, de poca profundidad, en los terrenos petrolíferos, sacando de ellos el petróleo por medio de cubos. En la actualidad se obtiene el petróleo por pozos excavados por perforación, como se practica en los pozos artesianos, y el



Fig. 80.

petróleo surge a veces en la superficie a lo largo del pozo excavado, con fuerte presión, formando verdaderos surtidores (fig. 80). Supónese que los depósitos de petróleo en el interior de la corteza terrestre se encuentran en grandes cámaras o bolsas donde se halla a menudo una capa inferior de agua salada *W* (fig. 81), sobre la cual flota una capa de petróleo *E*, más o menos abundante, y en general, la cámara en

su parte superior está llena de gases inflamables, *G*, sometidos a fuerte presión. Según que por la perforación *B* se llegue a una u otra de estas capas, se obtendrá más o menos abundantemente uno u otro producto, o aun exclusivamente uno de ellos, y hasta puede darse el caso afortunado de que una vez agotada el agua surja, por el mismo pozo, sólo petróleo.

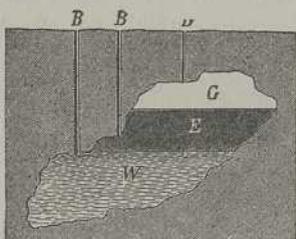


Fig. 81.

son extraídos continuamente por medio de una corriente de agua; anti-guamente, en cambio, se preferían sondeos en seco, mucho más lentos. Cuando la sonda se halla próxima a la capa de petróleo, el agua del pozo o tubo comienza a contener gotículas de petróleo. La fuerza mecánica procede con frecuencia de locomóviles de vapor, que conviene no se hallen instaladas demasiado próximas al pozo, porque si el petróleo o el gas salieren de improviso y en abundancia durante la perforación, podrían inflamarse provocando incendios y explosiones, con su séquito de graves desgracias.

Es, por lo tanto, recomendable en semejantes casos transportar la energía al punto de perforación, a ser posible, en forma de corriente eléctrica. Así y todo, ocurren a veces incendios y explosiones causados por la súbita inflamación de los gases mezclados con aire, por chispas producidas por piedras que salen del pozo junto con arena y petróleo y chocan con los mecanismos de hierro o con los clavos de la armazón (1).

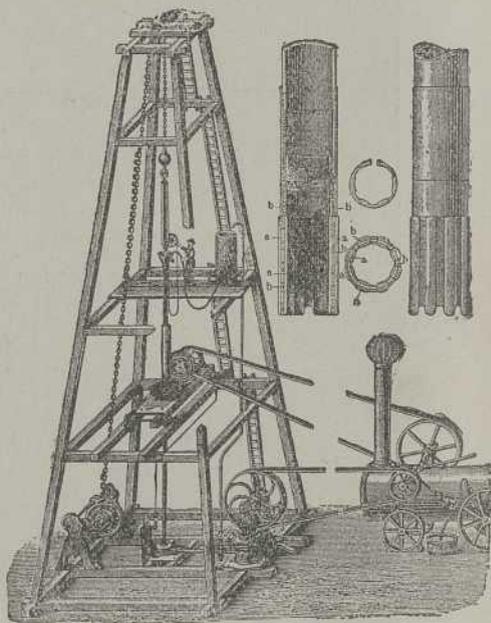


Fig. 82.

(1) Los pozos artesianos para extraer el petróleo tienen un diámetro medio de 25 a 50 cm., y varían en profundidad según las regiones; en Bakú oscilaban primero entre 60 y 150 m. Pero en los últimos años se han excavado de preferencia pozos profundos, de 250 a 350 m (rara vez de 1000 m). En los Estados Unidos de

Cuando el petróleo no surge en forma de surtidor, se extrae a menudo mediante bombas, pero esto no es posible en los lugares donde el petróleo sale con mucha arena (hasta 30 por $\%$) y conviene dejarlo posar, como se practica en Bakú, donde, no obstante, la tercera parte del petróleo sale de los pozos en forma de surtidor.

En estos últimos tiempos, también en Bakú han ido escaseando los surtidores, y el petróleo de los pozos arenosos que no se puede extraer con bombas, se debe sacar en cubos especiales, formados por un cilindro de plancha metálica terminado en cono y provisto de una válvula en la parte inferior, que se abre cuando el cubo (llamado *jalonka*) llega y se sumerge en el petróleo del pozo, y baja y cierra el cubo cuando éste se extrae y eleva mediante garruchas y órganos especiales que arrollan el cable de acero que lo sostiene sobre un gran tambor poco separado del pozo. El cubo, que contiene algunos hectolitros de petróleo, se descarga fuera del pozo, vertiendo el líquido en canales.

De los grandes depósitos de mampostería o excavados en terreno arcilloso, próximos a los pozos, el petróleo llega por medio de tuberías de hierro hasta los establecimientos de refinación o a las estaciones de expedición (trenes o barcos especiales), que en Bakú están muy próximas, mientras en América distan algunos centenares de kilómetros de

América, los pozos, en el distrito de Washington, tienen profundidades de 700 a 800 m y cerca de Pittsburg se excavó el pozo más profundo, de 1820 m. Los pozos distan, según la localidad, de 100 a 200 m y su actividad puede durar de 5 a 10 años.

Los gastos de excavación de un pozo varían con la localidad, es decir, con la naturaleza geológica del subsuelo, y en condiciones favorables, para pozos poco profundos, la perforación cuesta unas 10000 pesetas. Las practicadas en el distrito de Washington han costado 35000 y aun 40000 pesetas. En Velleia (provincia de Placencia) los pozos exceden poco de 100 m, mientras que en Salsomaggiore se han excavado algunos de 400 m y hasta uno de 700 m para destinar a fines medicinales las aguas salsoyódicas que surgen mezcladas con un poco de petróleo. En América se produce un ensanchamiento del pozo en el punto de la máxima profundidad, donde emboca en el depósito de petróleo, haciendo estallar un cartucho de dinamita.

Un pozo excavado en Balachany, el año 1891, de 270 m de profundidad, dió un chorro continuo que manaba 3276 t de petróleo en 24 horas, y la masa de arena expulsada cubrió todos los alrededores. A poca distancia, un pozo de la Sociedad Nobel, en 1892, produjo hasta 13000 t diarias. En Romany, cerca de Bakú, en febrero de 1893 se excavó un pozo que durante algunas semanas produjo diariamente 10000 t de petróleo puro, y este líquido surgía con tanta violencia del terreno, que el movimiento del aire hundió las ventanas de las viviendas próximas, y como al principio no fué posible conducir el chorro vertical a los canales horizontales porque todas las chapas de hierro empleadas para dicha desviación eran taladradas, durante cinco semanas se perdieron 250000 t de petróleo.

En Bakú, el año 1909, un nuevo pozo dió hasta 3500 t diarias de nafta. Un pozo perforado en Maiskop (a 70 Km del Mar Negro) el 12 de septiembre de 1910, a la profundidad de 70 m dió un surtidor que se elevaba a 64 m sobre el suelo y una producción de 6000 t en 24 horas; el 18 de septiembre el surtidor se incendió y fueron necesarios 5 días para apagarlo.

Pero estos manantiales tan ricos son excepcionales; ordinariamente los pozos rinden mucho menos, y en Bakú, en general, se abandonan los pozos cuando producen menos de 40 quintales en 24 horas. En cambio, en Italia se explotan los pozos hasta que no rinden más que unos pocos quintales de petróleo al día; algunos pozos italianos dan sólo 60 litros diarios: otros dan 2500 litros y aun más.

los pozos; las tuberías atraviesan entonces llanuras, valles y montes, y por el mismo medio y con el auxilio de estaciones de bombas de gran potencia, se envía también el petróleo refinado hasta los puntos de carga. La Standard Oil Company en 1905 empezó la construcción de otra de estas tuberías (*pipe-lines*) para unir las oficinas de Kansas-City a la costa; la distancia es de unas 1700 millas y la construcción, una vez acabada, habrá costado 22 millones de pesetas y servirá para transportar diariamente de 10000 a 15000 barriles de petróleo (1).

Para la protección de los depósitos de petróleo contra los peligros del rayo y del incendio se usan las mismas precauciones que para los explosivos (véase), y para impedir que en caso de incendio regueros de petróleo inflamado transmitan el fuego a otros sitios, los locales de los recipientes de petróleo están contruidos de modo que en caso de esparcirse el petróleo no pueda salir del local.

Destilación. El petróleo bruto no puede ser empleado en el alumbrado sin someterlo a una preparación previa; es mal oliente, colorado, contiene muchas impurezas y una porción de productos demasiado volátiles que pueden determinar fácilmente explosiones o incendios en las lámparas. Para evitar tales peligros, frecuentes cuando empezó a generalizarse el uso del petróleo, se somete en la actualidad este líquido a una cuidadosa refinación, rigurosamente comprobada después, con arreglo a prescripciones legales y con aparatos especiales.

La refinación se verifica de diversa manera según la naturaleza del

(1) El problema del *transporte del petróleo* a grandes distancias por medio de tuberías es mucho más complejo de lo que parece a primera vista. La potencialidad o caudal de una tubería crece en proporción a la raíz de la quinta potencia del diámetro y depende de la presión de la bomba, de la longitud de la tubería, de los desniveles que debe salvar y de la viscosidad del líquido. Las grandes dificultades en el transporte, especialmente de los petróleos muy ricos en substancias bituminosas y muy densas, fueron vencidas cuando se pudieron preparar en América tuberías de hierro homogéneo hasta el diámetro de 8 pulgadas y resistentes a presiones de 60 y hasta 105 atmósferas. Pero se dió con una genial facilitación cuando recientemente *Isaak y Buckner Speads* demostraron que mezclando 10% de agua con el petróleo, el rozamiento en las tuberías, especialmente si la superficie interna está en espiral, disminuye enormemente, porque el líquido adquiere un movimiento rotatorio en la tubería y el agua se dispone en la periferia, a lo largo de la pared, con lo que el rozamiento del petróleo se desarrolla con respecto al agua. Para impedir que en caso de interrupción del trabajo de las bombas se establezca una columna ininterrumpida de petróleo, que causaría un fuerte rozamiento al reemprender el trabajo, la tubería se construye ondulada y así en los senos se recoge el agua que interrumpe la columna de petróleo.

Si se representa con p la pérdida de carga en una tubería de 100 pies de longitud, por d el diámetro de la misma, por v la velocidad en pies por segundo, y por k una constante, la pérdida de carga $p = dky^2$; la experiencia ha demostrado que para una tubería *lisa* de 8 pulgadas con petróleo puro $k = 70$, con petróleo y 10% de agua $k = 41$, con tubería de espiral interna (y 10% de agua) $k = 0,37-0,49$. Por las mismas tuberías se pueden hacer pasar *sucesivamente* petróleos y aceites de diversa clase, sin peligro de que se mezclen, dada la gran presión en la tubería. Las ventajas se pueden explicar porque sólo el 10% de agua es transportado con cierto rozamiento, mientras que el 90% de petróleo, que no se mezcla con agua, fluiría o resbalaría sobre ésta con rozamiento extraordinariamente pequeño.

petróleo, y en general consiste en una destilación fraccionada y en una purificación química (1).

La *refinación industrial* del petróleo comprende precisamente la separación del petróleo bruto en estos tres grupos I, II, III (véase la nota).

Usanse aparatos de destilación discontinua, o bien aparatos de destilación continua.

Para la *destilación discontinua* dan buenos resultados las llamadas *calderas-vagones* usadas a menudo en América y en Bakú. Pueden contener hasta 2500 barriles de petróleo de una vez (figs. 84 y 85).

Son de chapa de hierro, de 10 a 14 mm de espesor, de fondo ondulado, de 7 m de longitud, 4 m de anchura y 3 de altura. Hállanse sobre la tapa tres cúpulas para el desprendimiento de los vapores que destilan. En 30 horas se pueden realizar tres destilaciones y los residuos se descargan por las tres bocas c. Para el caldeo se usan precisamente estos residuos, conduciéndolos bajo presión por los tubos r al hogar de doble bóveda; una circulación racional de los humos y de los gases de la combustión permite la buena utilización del calor.

Con mayor provecho se usan también calderas cilíndricas más sencillas, que en la forma (aunque en proporciones mayores) y en el sistema de caldeo se parecen casi exactamente a los diversos tipos de calderas de vapor, poseyendo caldeo interno, o lateral, o uno y otro juntamente. Estos tipos racionales de calderas, de capacidad de 600 a 700 barriles y aun más, son comúnmente usadas en América, aun cuando se empleen también el aparato *Lugo*, más complejo y más per-

(1) La destilación fraccionada en el laboratorio se verifica en los matraces de *Engler* (fig. 83) que tienen un tamaño y una forma bien determinados y permiten obtener resultados concordantes en todos los laboratorios; pénsanse luego separadamente las siguientes fracciones destiladas:

I. *Petróleos ligeros o fácilmente volátiles:*

	hierven a:	densidad:
a) éteres de petróleo	40 a 70°	0,635 a 0,660
b) gasolina	70 a 80°	0,660 a 0,667
c) bencina	80 a 100°	0,667 a 0,707
d) ligroína (se quema en lámparas especiales para el alumbrado)	100 a 120°	0,707 a 0,722
e) petrolina para desengrasar y quitar manchas.	120 a 150°	0,722 a 0,737

II. *Petróleo para el alumbrado:*

I clase	150 a 200°	} 0,753 a 0,864
II clase	200 a 250°	
III clase	250 a 300°	

III. *Residuos de la destilación:*

a) aceites pesados: aceites lubricantes a más de 300°	0,7446 a 0,8588
b) aceite de parafina	0,8588 a 0,9590
c) cok	

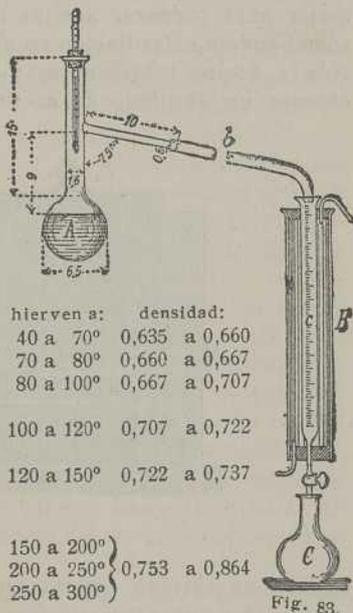


Fig. 83.

fecto, y el aparato *Rossmässler*, en los cuales el caldeo se verifica con vapor recalentado.

Para la condensación de los vapores que destilan, se utilizan generalmente serpentines de gran superficie, de hierro o de fundición, con un diámetro de 20 a 25 cm al principio, que disminuye gradualmente hasta 5 a 8 cm, y están contenidos en cajas por las cuales circula continuamente agua fría.

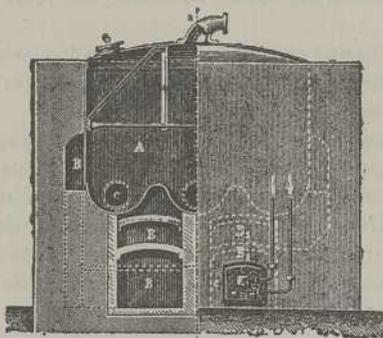


Fig. 84.

Recógense por separado los productos destilados, de densidad hasta 0,750, y forman las bencinas brutas, que hierven antes de 150° y luego se refinan aparte. La porción destilada, de densidad 0,750 a 0,820, forma el petróleo de alumbrado; el *residuo* también se trata aparte.

Se evita, hacia el fin de la destilación, una descomposición de las sustancias de más elevado peso molecular, mediante inyección directa en la masa de vapor de agua recalentado (en muchas fábricas americanas, en cambio, se provoca expresamente la descomposición de esos productos; véase más adelante), y así destilan y se condensan junto con agua las clases más pesadas de petróleo lampante, y el residuo (*masut*) se presta mejor para preparar aceites minerales pesados para cilindros de vapor, sometiéndolo a destilación en otras calderas más robustas a presión reducida (v. aceites lubricantes) y con vapor recalentado directo a 400° para obtener un destilado de aceites medios, que fácilmente se separan del

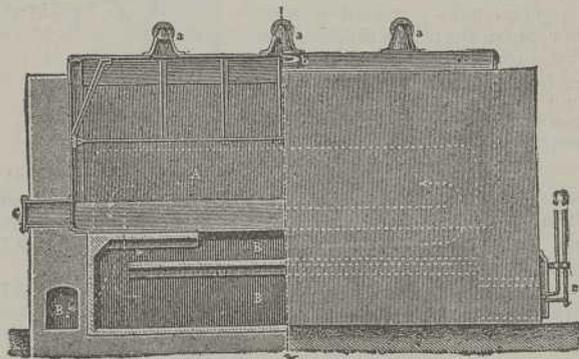


Fig. 85.

agua, y un residuo *concentrado en el vacío* que sirve para preparar un excelente aceite para cilindros obscuro que tiene un punto de inflamación superior a 280° y contiene parafina en estado coloidal.

La destilación continua se practica especialmente en Bakú, en establecimientos muy grandes, sirviéndose de calderas dispuestas en serie,

de manera que manteniendo en cada una de ellas la temperatura constante, los vapores que pasan de una a otra caldera abandonan, por condensación, sólo las porciones que corresponden a un punto de ebullición dado y a una densidad determinada. Alimentando continuamente la primera caldera de la serie, que es la que se encuentra a temperatura más elevada, resultan alimentadas indirectamente y mantenidas llenas las restantes, y de cada una de ellas se continúa descargando líquido, que representa una fracción de determinado peso específico constante. Claro está que las calderas de más elevada temperatura están provistas de *desflemadores* (fig. 86) que hacen depositar el aceite pesado fácilmente arrastrado por los vapores muy calientes. El caldeo y la destilación en estas calderas se produce con *vapor recalentado*, el cual se obtiene haciendo pasar el vapor de agua, procedente de una caldera cualquiera *D* (fig. 87) por una batería de tubos de hierro dispuestos en un horno y sometidos a fuego directo.

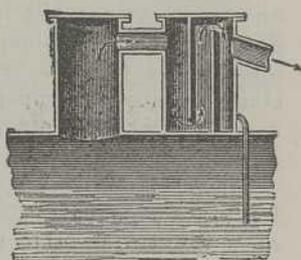


Fig. 86.

La destilación continua, además de poseer las ventajas acostumbradas, da un rendimiento 30 % mayor de aceite solar. El residuo de la destilación del petróleo bruto, hasta 280°, lleva el nombre tártaro de *masut*, o el ruso de *astathi*. La cantidad de petróleo que se destila en 24 horas corresponde al cuádruplo del volumen de las calderas de toda la batería.

La casa Nobel, de Bakú, posee calderas tan grandes que destilan hasta 1000 t de petróleo en 24 horas. En estos últimos años, se ha destilado

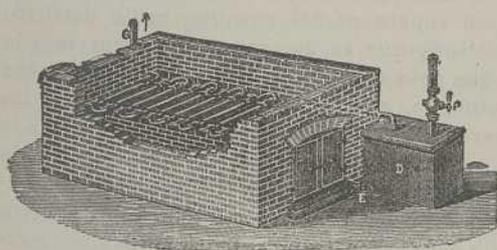


Fig. 87.

también el petróleo en aparatos de columna, semejantes a los empleados para rectificar el alcohol; se obtiene una fuerte producción sin empleo de grandes calderas.

En la *Ciudad negra*, cerca de Bakú, se cuentan hasta 200 refinerías que laboran todo el petróleo de la región. El olor á

petróleo llega a gran distancia, y toda la ciudad se halla cubierta y envuelta por un humo denso y negro. La más importante de todas las refinerías es la de los Hermanos Nobel, que refinan hasta la mitad de la producción entera del Mar Caspio, a pesar de no poseer más que la octava parte de los pozos.

La destilación del petróleo con la *columna Kubierschky* (v. cap. del benzol) parece que no resulta conveniente. Antiguamente en Bakú para la destilación del petróleo bruto se tenía un consumo de 5 % de combustible (aceites pesados o residuos), en 1909 el consumo medio era de 3,85 %, en 1911 de 3,42 %, y en las condiciones más favorables descendía a 2,5 %,

pero se debería poder obtener aún mayor economía. Para la destilación del petróleo de Ssarakany se requieren 19627 calorías por 100 Kg, pero en la condensación se pueden recuperar 17359 calorías.

En la América del Norte, p. ej. en New Jersey, donde existe el grandioso establecimiento de Bayonne de la Standard Oil C°, como el petróleo bruto de toda aquella región es relativamente pobre en bencina y en petróleo lampante, mientras abunda en aceite pesado, y en cambio los compradores refinadores prefieren un petróleo bruto rico en bencina y en aceite lampante, se somete el petróleo bruto a una primera destilación prolongando ésta en la última fase de los productos altos, elevando cada vez más la temperatura, recogiendo aparte dos clases de aceites lampantes (densidad 0,730-0,807 y 0,800-0,808), sirviéndose de vapor recalentado directo con objeto de llegar a 350 y hasta a 390° y recogiendo la mezcla en partes iguales de agua y de un *aceite medio denso (aceite insuflado al vapor)* que es malo como petróleo y como aceite lubricante (densidad $> 0,850$, viscosidad 3 a 20°) pero se usa como *aceite para gas*, es decir, para fabricar el *gas de aceite* (pág. 93), haciéndolo gotear en retortas candentes, para carburar el gas de agua y para motores de gas. Por último se eleva todavía más la temperatura sin hacer el vacío y sin usar vapor de agua (es una parcial aplicación del proceso Cracking; v. más adelante); los vapores que destilan de estas calderas de hierro cilíndricas horizontales, pasan por una columna desflemadora llena de piedras, superpuesta a la caldera, y así los productos de más elevado punto de ebullición se condensan y vuelven a la caldera a sufrir una descomposición ulterior, mientras los vapores más ligeros pasan a los condensadores refrigerantes. El caldeo se hace con menudo de antracita, que es más económico que el caldeo con residuos de petróleo, como se hace en Rusia y en Austria. Naturalmente los productos más pesados, que destilan a lo último, se tienen separados del petróleo bruto destilado antes y si es caso de las bencinas que se quieren recoger aparte, y la destilación se prosigue hasta que deja de destilar aceite rico en parafina y queda en la caldera *cok de petróleo*, que es utilizado para preparar los carbones de las lámparas de arco. Los *aceites de parafina*, destilados a lo último, se enfrían fuertemente con las salmueras de las fábricas de hielo (*Quím. inorg.*, tomo I, págs. 368 y 372, y tomo II, pág. 161) que circulan alrededor de grandes cilindros de hierro horizontales, en los cuales penetra el aceite por un extremo y sale por el otro, transportado por un árbol giratorio provisto de paletas; el aceite, que así ha tomado la temperatura de 4°-5° y tiene una consistencia mantecosa, se conduce a grandes filtros de presión para retener la *parafina* bruta en hogazas y dejar pasar los aceites densos que sirven para la fabricación de los aceites lubricantes.

Purificación química del petróleo. El petróleo que destila entre 150° y 300° no puede todavía ser destinado al alumbrado porque conserva un marcado olor poco agradable; está ligeramente teñido de amarillo y contiene substancias que lo deprecian. *Eichler*, de Bakú, fué quien primero ideó una depuración con ácido sulfúrico concentrado (1865).

Practicase ésta en grandes depósitos de palastro de fondo cónico (figura 88) tratando varias veces el petróleo con 1 a 3%, en conjunto, de

ácido sulfúrico concentrado a 66° Bé (actualmente se emplea el ácido monohidratado obtenido catalíticamente) y removiendo fuertemente mediante aire comprimido inyectado en el fondo del recipiente, y separando el ácido, cada vez, después de media hora de reposo.

El ácido sulfúrico obra especialmente sobre los hidrocarburos aromáticos (formando ácidos sulfónicos solubles), sobre las olefinas y los compuestos oxigenados ácidos, además de hacerlo sobre las materias colorantes y sulfurosas. En virtud de la acción polimerizante del ácido sulfúrico, una pequeña porción del petróleo se resinifica (1 a 3 %) y el ácido que se separa está teñido en negro y puede aún utilizarse en la preparación de superfosfatos (1). Para atenuar algo la acción del ácido, éste se mezcla a veces con sulfato sódico, y para que no amarillee el petróleo conviene que el ácido sulfúrico contenga menos de 0,01 % de ácido nitroso.

Después de la acción del ácido, se pasa el petróleo a recipientes revestidos de plomo, se lava enérgicamente con agua y luego se trata en un recipiente de hierro semejante al primero con 1 a 1 1/2 % de una solución concentrada (30-33° Bé) de sosa cáustica, que neutraliza los últi-

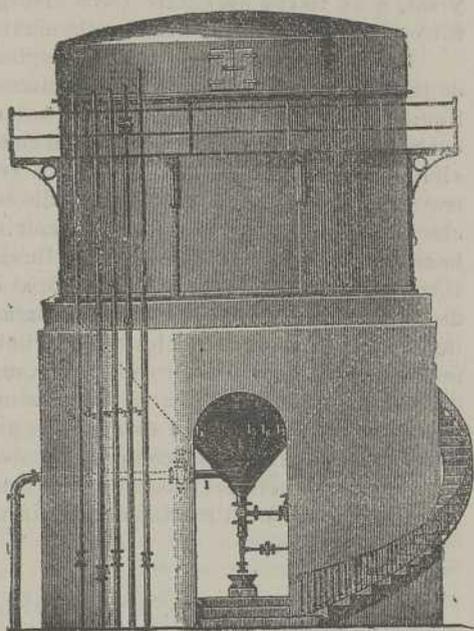


Fig. 88.

(1) Según la D. R. P. 221615 de 1909, se puede purificar este ácido negro, que contiene hasta 2 1/2 % de sustancias orgánicas complejas, haciéndolo gotear en ácido sulfúrico puro, hirviendo, mientras pasa también una corriente de aire; entonces todo el ácido que destila es puro y está decolorado. En California las refinerías emplean oleum y el ácido negro recuperado se adiciona de cok o de sustancias orgánicas adecuadas, fácilmente oxidables, y se calienta para transformar casi todo el ácido sulfúrico en anhídrido sulfuroso, que luego se usa en la fabricación del oleum catalítico. En algunas refinerías, se diluye el ácido negro, vertiéndolo con cuidado en aproximadamente igual peso de agua (hasta 30° Bé) y así se separa en la superficie la masa alquitranosa, que puede ser decantada y utilizada, y el ácido sulfúrico restante puede mezclarse con el destinado a la fabricación de los superfosfatos, o bien se puede calentar a 140°-150° en calderas de plomo para concentrarlo hasta 60° Bé, con lo que también las sustancias alquitranosas que aun quedaban disueltas se separan o se carbonizan. La masa alquitranosa separada sirve, una vez lavada con agua, como substitutivo del alquitrán o para impregnar maderas de construcción, o se emplea como combustible. A veces se tratan despojos nitrogenados (residuos de cuernos, pezuñas y pieles o cueros) con el ácido negro en caliente para obtener abonos nitrogenados (que contienen sulfato amónico, etc.).

mos vestigios del ácido y los compuestos fenólicos, practicándose siempre la agitación con burbujeo de aire. Una vez separados los álcalis, se procede aún a un buen lavado con agua. El petróleo que resulta no es límpido, porque está emulsionado con un poco de agua, pero se clarifica por el reposo o más rápidamente filtrándolo a través de serrín de madera y sal, o de tierra de batán (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 335) mediante filtros a presión y así se destruye la emulsión (1).

En estos últimos años *Edeleanu* aplicó en Rumanía un nuevo sistema de purificación de los petróleos muy viscosos mediante anhídrido sulfuroso líquido; éste tiene la propiedad de disolver con gran facilidad los hidrocarburos no saturados, ricos en carbono; en un recipiente de hierro se vierte cierto volumen del petróleo a refinar, previamente desecado a través de un estrato de cloruro de sodio seco, mezclado con un cuarto de cloruro de calcio, y previamente enfriado a -10° ; luego sin agitar, se hace caer sobre el petróleo una fina lluvia de SO_2 líquido a -10° , en cantidad superior en $\frac{1}{4}$ a la del petróleo; al cabo de poco tiempo se forman dos capas: la superior de petróleo saturado de SO_2 y la inferior de SO_2 líquido que lleva disueltos los hidrocarburos pesados no saturados y otras impurezas; la capa inferior se separa a medida que se forma y se envía a un recipiente donde primero a temperatura menos baja y después en tibio se desprende el SO_2 , que es aspirado por el compresor y de nuevo liquidado por enfriamiento y compresión; del mismo modo se libera el SO_2 disuelto en el petróleo; los últimos vestigios de SO_2 (0,3 %) se expulsan lavando con agua. El residuo de los hidrocarburos pesados no saturados,

Según *F. Bräunlich* (D. R. P. 267873 de 1913) en vez de dejar caer el ácido negro en ácido puro, es mucho mejor dejarlo caer en una caldera que contenga bisulfato sódico (o potásico, o amónico, o una mezcla de estas sales) calentado hasta fusión, y así destila ácido sulfúrico puro.—*J. Fleischer* (1907) obtiene ácido incoloro (a $45-50^{\circ}$ Bé) haciendo difundir el negro a través de paredes porosas lamidas por un poco de agua. Nótese que no basta la valoración común del ácido para deducir su concentración, porque los ácidos sulfónicos presentes tienen también reacción ácida; pero sus sales de bario son solubles.

(1) Las *lejías alcalinas negras* que quedan de la refinación del petróleo se pueden utilizar concentrándolas en calderas de hierro hasta consistencia siruposa y calcinándolas en un horno de mufla: así queda carbonato sódico que se disuelve en agua y se puede caustificar con cal (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 64) y de los gases que se desprenden del horno de mufla se pueden condensar hidrocarburos no saturados y cetonas (acetona, etc.).

Las lejías alcalinas negras se utilizan también para obtener las sales sódicas de los ácidos *nafténicos* (p. ej., ácido tridecanafténico; v. *naftenos*) que se emplean como substitutivos de los *jabones desinfectantes* y se obtienen calentando esas lejías en calderas de hierro en las cuales se sumergen sacos llenos de cloruro de sodio; se calienta y se concentra hasta haberse disuelto sal en cantidad suficiente para provocar la separación de la sal sódica de los ácidos nafténicos; se decanta entonces la solución alcalina de la sal, que se elabora como antes se ha dicho, mientras el substitutivo del jabón se sigue calentando hasta completa gelatinización y se expide en barriles de madera; el producto resulta de olor menos desagradable si antes de separar la solución alcalina de sal se hace burbujear en la masa caliente una corriente de aire caliente y de vapor recalentado.

Algunos han propuesto utilizar directamente las lejías alcalinas negras para impregnar y preservar las traviesas de madera de los ferrocarriles.

mezclado con alquitrán y otras impurezas, constituye un aceite substitutivo de la esencia de trementina y de aceites pesados. Este proceso requiere una maquinaria algo complicada.

En 1912 existían ya dos grandes instalaciones en Europa según este método, con una pérdida de 0,5 ‰ de SO_2 sobre el peso del petróleo refinado y con un gasto en conjunto de 0,85 ptas. por quintal. Pero la instalación viene a costar unas 250 000 ptas. para elaborar 65 t de petróleo cada 10 horas.

Sin gran éxito práctico se trató de purificar los petróleos con alcohol, hipocloritos, bisulfitos, Zn Cl_2 , etc., etc.

Algunos petróleos brutos muy impuros dan un petróleo de alumbrado algo amarillento, que se decolora pasándolo a depósitos bajos, cubiertos de placas de vidrio y expuestos durante algún tiempo al sol. A veces se elimina el reflejo amarillento disolviendo en el petróleo algunas sustancias de colores complementarios, azules o violetas; pero como casi todas las materias colorantes del comercio son insolubles en el petróleo, hay que encargar a los fabricantes de colores las bases de dichas materias colorantes que son solubles.

En algunos casos se obtiene la decoloración con tierra de infusorios o con ciertas arcillas o con hidrosilicatos de magnesia naturales (tierra de batán; *Quim. inorg.*, tomo II, pág. 335); pero estos materiales no sirven para los petróleos densos y oscuros de California.

La *desulfuración* por el procedimiento *Frasch* (1888-1893) es una operación importantísima a la que se someten los petróleos ricos en *azufre* (contenido generalmente en forma de SH_2) y por lo tanto colorados y de olor desagradable (como los del Canadá, que no podían servir para el alumbrado, sino sólo como combustibles); consiste esta operación en destilar los petróleos en presencia de un exceso de óxidos metálicos y precisamente con una mezcla formada de 75 ‰ de óxido de cobre en polvo, 10 ‰ de óxido de plomo y 15 ‰ de óxido de hierro. Petróleos que contenían hasta 0,75 ‰ y aun mayor proporción de azufre, después de esta operación contenían sólo 0,02 ‰. Calcúlase que purificando de semejante manera el petróleo del Ohio se obtienen diariamente unas 50 t de azufre, que en gran parte se pierde.

La operación se efectúa por simple *mezcla* o al *vapor*. En el primer caso, en grandes recipientes capaces para 200 t de petróleo, se agregan 68 quintales de la expresada mezcla de óxidos metálicos y luego se agita reiteradamente, mediante agitadores mecánicos que remueven continuamente la masa oxidante del fondo del recipiente.

Una vez decantada la mezcla, se envía el petróleo a las calderas de destilación fraccionada, y al residuo se agrega entonces tanto petróleo como antes y sólo 45 quintales de óxidos metálicos; así se repite la operación 4 ó 5 veces antes de renovar completamente los óxidos.

El procedimiento de *Frasch* de desulfuración al *vapor*, es mucho más racional y más rápido; consiste en hacer pasar los vapores de petróleo que se desprenden de la caldera de destilación (de 100 t de petróleo; A, fig. 89), sucesivamente a dos cilindros B y C superpuestos y comunicantes, comprendidos en una caja metálica D dispuesta sobre la caldera. Los vapores penetran primero en la caja, después en el cilindro inferior y

por fin en el superior, poniéndose en contacto íntimo con la mezcla de óxidos metálicos, que se mantiene removida y subdividida en cada cilindro mediante un agitador de eje horizontal *h* provisto en la periferia de multitud de cepillos *H*. De vez en cuando, se renueva la mezcla oxidante, alternativamente en uno y otro cilindro, mientras los vapores purificados, después de haber atravesado un filtro de cascajo *G*, que retiene las

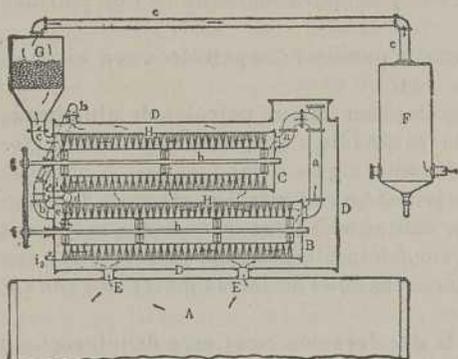


Fig. 89.

partículas de óxidos metálicos arrastradas, van a condensarse en los serpentines ordinarios *F*. Con este procedimiento, algunas refineras llegan a purificar hasta 11000 t de petróleo por día.

En estos últimos tiempos se ha logrado desulfurar el petróleo mediante el sodio metálico, y algunos aconsejan el cloruro de aluminio, en caliente, bajo presión. *V. Walker* (pat. amer. 955372 de 1910) conduce los vapores a columnas

de platos taladrados que contienen cloruro cúprico anhidro, y separa si conviene los últimos vestigios de H_2S haciendo burbujear al final los vapores en una solución de óxido de plomo en sosa cáustica. *Robinson* (1909) separa el azufre tratando el petróleo con ácido sulfúrico muy concentrado.

En los buenos petróleos refinados, el azufre se encuentra siempre en proporción inferior a 0,06 %; y ordinariamente a 0,02 %.

A veces se trata de *desodorizar* el petróleo con adición de ácidos grasos y tanino y subsiguiente saponificación, o bien agregando hipoclorito de calcio, o cloruro de aluminio, o bisulfitos, o acetonas, o formaldehído, o bien se enmascara el olor con diversos perfumes (bergamota, neroli, azahar, etc.).

La *fluorescencia* se elimina con adición de colorantes amarillos (por ejemplo, nitronaftalina, amarillo quinoleína, etc.).

Receptáculos para el petróleo. El petróleo refinado se conserva en grandes receptáculos de plancha metálica, cilíndricos (fig. 90), situados en terrenos próximos

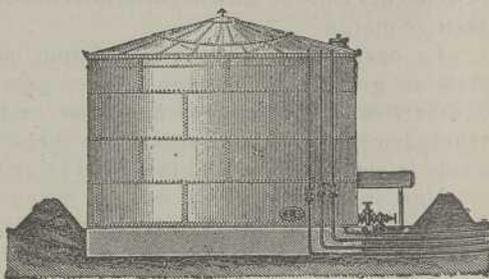


Fig. 90.

a la fábrica, blanqueados exteriormente para reflejar los rayos solares, y provistos de tubos para la carga y descarga, comunicantes con las bombas encargadas de la circulación de todos los líquidos en las fábricas de petróleo. (Véase además pág. 112.)

Transporte del petróleo. Para la expedición, por tierra y por mar, usábase antes exclusivamente barriles de madera de 159 litros (unos 145 Kg); hoy día, por tierra, se usan vagones-cisternas (figura 91), de los cuales se cuentan hoy día centenares de miles; por mar se emplean vapores-cisternas especiales, inmensos depósitos ambulantes de petróleo (figura 92); cuéntanse actualmente 360, de una capacidad, en conjunto, de 630000 t, que al llegar a los puntos de destino, en los puertos de las diversas naciones, son descargados por bombas en otros depósitos, o directamente en los vagones-cubas. Desde estos depósitos se reparte luego por el interior (interland) en barriles de madera o de hierro o en latas de 14 Kg (17 litros) dispuestas a pares en cajas de madera. Para lograr que los recipientes de madera sean perfectamente estancos, se

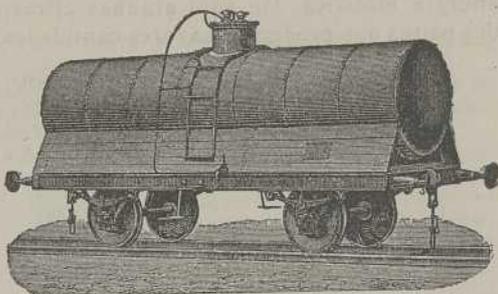


Fig. 91.

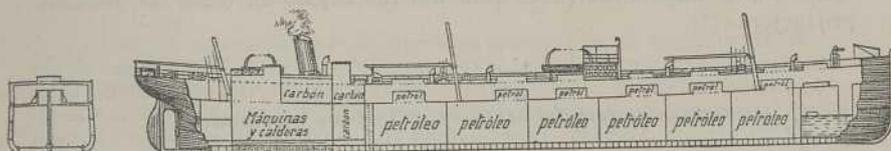


Fig. 92.

embadurnan interiormente con una delgada capa de cola. Para el transporte por tuberías a grandes distancias, véase la nota de la pág. 112.

Usos y estadística. La mayor parte del petróleo refinado se emplea todavía para el alumbrado, ya en las antiguas lámparas de mecha plana, ya en las de mecha cilíndrica con alargaderas de llama, y en la actualidad en lámparas de incandescencia con redcillas Auer; se presta el petróleo ventajosamente para el alumbrado en las ciudades y en el campo. También se emplea una porción como fuerza motriz, porque en las máquinas de combustión interna llega a dar de 25 a 37 % de energía útil, mientras la hulla rinde sólo 12 %; pero así como en otro tiempo Rusia consumía mucho petróleo para fuerza motriz, de algunos años a esta parte el petróleo ha sido de nuevo substituído por el carbón, y en cambio en América ha ocurrido lo contrario hasta el punto de que la Mexican Central Railway en 1908 consumía diariamente más de 4000 barriles para las locomotoras. El uso en los buques de gran velocidad presenta también la ventaja de una economía de 28 % en el espacio. En 1907 se emplearon en América, con destino a locomotoras de vías férreas, unos 19 millones de barriles de petróleo. Usase, en fin, como desinfectante, como lubricante, etc.

La producción del petróleo ha ido aumentando de una manera sorprendente, a pesar del creciente desarrollo de la industria del gas y de la energía eléctrica. He aquí algunas cifras que lo demuestran, para los dos países que producen mayores cantidades de petróleo:

	Cáucaso (Rusia)	Estados Unidos de América
En 1874	t 100000	1500000
» 1884	» 1500000	3400000
» 1894	» 5000000	7000000
» 1903	» 9902000	13160000
» 1905	» 7969239	17636000
» 1908	» 8292000	23940000
» 1910	» 9500000	26000000
» 1916	» 9934000	40100000

La producción americana procedía: $\frac{1}{3}$ de California, más de $\frac{1}{4}$ de Texas y $\frac{1}{6}$ del Ohio; y ahora procede: $\frac{1}{6}$ de Illinois, $\frac{1}{4}$ de California y $\frac{1}{4}$ de Oklahoma. En 1910, en California, la producción llegó a unos 10 millones de toneladas.

La producción mundial de 1894 fué de unos 12 millones de toneladas, en 1905 de unos 31 millones y en 1908 ascendió a 38 millones de toneladas. En los años sucesivos el aumento fué rápido en todas las naciones productoras (1).

(1) *Producción de petróleo bruto* (en millares de toneladas):

	Año	1900	1905	1910	1912	1913	1915	1916	1917
Estados U. de Amér.	produc.	12000	20000	27451	29663	32315	40760	43611	—
Rusia.	»	9000	7969	9557	9265	9246	9949	10556	—
India holandesa.	»	800	1126	1495	1520	1534	1793	1910	—
Galitzia.	»	700	855	1700	1180	1087	602	940	—
Rumanía.	»	350	641	1352	1806	1885	1744	1493	—
Indias inglesas.	»	300	600	818	900	1000	1189	1231	—
Japón.	»	120	195	270	250	250	452	434	—
Canadá.	»	—	92	60	—	—	31	28	—
Alemania.	»	59	81	145	140	130	144	144	—
Italia.	»	23	6	7	7	6	6	7	—
»	import.	—	63	85	113	115	111	98	—
Perú.	produc.	—	54	140	—	—	362	369	—
México.	»	—	—	1600	2100	3000	4771	5628	—
Isla de Trinidad.	»	—	—	—	—	—	—	—	—
Varios otros países.	»	78	85	673	2375	3350	—	—	—
<i>Producción mundial.</i>		23000	31000	43500	47100	50798	63000	66880	—

En 1913, en la producción mundial de petróleo participaron por 63,8 % los Estados Unidos de América, por 18,2 % Rusia, por 5,9 % México, por 3,7 % Rumanía, por 3 % las Indias holandesas, por 2,1 % Galitzia, por 1,9 % la India inglesa.

En Galitzia, ciertos pozos de petróleo tienen profundidades hasta 1200 m (y 1490 m el pozo n. III en Boriislaw).

Inglaterra en 1909 importó 4269 t de petróleo bruto y 674 t en 1910; además importó 528545 t de petróleo refinado en 1909, por valor de 57000000 de ptas., y 500000 t en 1910.

En Alemania, la producción de 145000 t en 1910 venía dada en preponderancia por el Hannóver, y seguía Alsacia con 33500 t. Alemania importó 983500 t

El consumo de petróleo para alumbrado está distribuído entre las distintas naciones en proporciones diversas de las de distribución de la pro-

de petróleo (de ellas 31500 t de petróleo bruto que se refinaba luego en Alemania) en 1909, 1150000 t en 1910 y 989000 t en 1911.

En *Alsacia*, en Pechelbronn, en 1913 se extrajeron 350000 t de petróleo de pozos con 70 m y hasta 150 m de profundidad; el coste de extracción era de unas 4 ptas por 100 Kg de petróleo bruto.

En los *Estados Unidos de América*, el capital invertido en 147 refinerías de petróleo, en 1909, ascendía a 910 millones de ptas. La producción de petróleo desde 1908 se ha casi duplicado. En 1912 la producción de 220200000 barriles (de 131 Kg) fué dada por Oklahoma 52 millones de barriles, Illinois 28 millones, Luisiana 10, Virginia occid. 11,8, Texas 10,5, Ohio 8,5, Pensilvania 8, Indiana 1,2 y Kansas 1,3. La producción de petróleo en los nuevos manantiales de Caddo, cerca de Shreveport (Luisiana), en 1906 era de 3358 barriles (de 150 litros), en 1911 llegó a unos 7 millones de barriles: los pozos tienen una profundidad de hasta 700 m y algunos dan de 25000 a 70000 barriles al día (dens. 0,815).

Los Estados Unidos en 1911 exportaron 4 millones de toneladas de petróleo por 305 millones de pesetas y en 1912 la exportación fué de 6500000 t.

En *Rumanía* el Gobierno, en 1912, había proyectado la construcción de una tubería para transportar petróleo de Baicoi a Constanza, de 300 Km de longitud, que debía costar 18 millones de ptas. En la industria del petróleo estaban interesadas 59 sociedades con un capital de 65 millones de ptas, y sólo la mitad obtenían beneficios; las demás perdían. La producción en 1911 estaba dividida así: 1440765 t en la región de Prahova, 88971 t en Dambovitza, 68981 t en Buzen y 26402 t en Bacau.

En 1903, en las refinerías de Rumanía se elaboraban en conjunto 314748 t y en 1904 más de 391387 t de petróleo bruto, del cual se obtuvieron 62218 t de bencina, 109510 t de petróleo para el alumbrado, 30214 t de aceites minerales y 173661 t de residuos. En 1909, Rumanía exportó 420000 t entre petróleo, bencina y aceites minerales. En 1910, con una producción de 1352300 t, exportó 339300 t de petróleo refinado y 125750 t de bencina.

En *Rusia*, en 1912, la producción fué de 560 millones de pud, provenientes de las siguientes regiones: 415 millones de pud de Bacu, 31 millones de Surachany, 65 millones de Grosnyi, 12 millones de Tschelechen, 10 millones de Binagad, 9 millones de Maikop, 4 millones de Ferghana, 3 de la isla Swiatoi, etc.

Francia tuvo las siguientes importaciones (por 25 % aprox. de Rusia y por 70 % de los Estados Unidos):

	Año	1913	1914	1915	1916
Petróleo bruto . . t		159459	116070	18565	39000
Petróleo refinado . . »		208960	182400	219400	248200

En *Italia* la casi totalidad del petróleo viene dada por Montechino y disminuye siempre en Velleia. Mientras en 1907 la importación procedía por $\frac{2}{3}$ de los Estados Unidos y $\frac{1}{3}$ de Rusia y un poco de Rumanía, con los nuevos tratados de comercio con estas dos naciones, las proporciones cambiaron notablemente, y Rumanía, por sí sola, envió 29000 t en 1909; la nueva reducción del derecho de aduanas para Rusia (a 16 liras el quintal) a partir de 1.º enero 1911 produjo otras alteraciones. El derecho de importación fué primero de 48 liras por quintal, en 1907 se redujo a 24 liras (y el impuesto de fabricación se redujo a 10 liras), pero pagándose a base del peso, los petróleos rusos, que son más densos, venían a hallarse en condiciones de inferioridad con respecto a los petróleos americanos, que en el comercio al detalle se vendían al volumen. En 1911 el derecho de aduanas fué reducido a 16 liras y con la nueva ley se favorecieron de diverso modo no sólo los importadores rusos, sino también los fabricantes italianos, a los que además se concedían primas de 20 liras por cada metro de excavación de pozos más allá de los 300 metros. El coste de perforación a partir de los 300 metros se evalúa en unas 120-150 liras por metro. Casi toda la industria italiana se halla ahora en manos de una Sociedad Anónima Italo-Romana (antes de los Petróleos de Italia) con un capital de 15 millones de liras.

ducción, como puede observarse en el siguiente cuadro, en el cual figura el consumo medio por habitante en 1904 y en 1911:

	Cons. an. en 1904	por hab. en Kg. en 1911
Estados Unidos de América.	25,21	30
Alemania	16,72	11,6
Inglaterra	11,84	—
Francia	8,22	—
Rusia (140 millones de hab.).	7,51	—
Japón.	6,65	—
Bélgica	—	20,7
Rumanía	4,50	—
Dinamarca	—	24,4
Austria-Hungría.	4,31	—
Noruega.	—	23,3
Italia	2,21	—
Grecia	—	1,8
India (300 millones de hab.) .	1,70	—
España	—	1,6
China (300 millones de hab.)	0,85	—
Holanda.	—	29

Dado el enorme y creciente consumo de petróleo, es de interés conocer la duración probable de las reservas de petróleo conocidas que se encuentran en las entrañas de la tierra.

Según cálculos efectuados en 1909 por el Geological Survey Office, los yacimientos de petróleo conocidos podrían durar hasta 1990 si el consumo se mantuviese en su valor actual, pero si el consumo aumenta en la proporción de estos últimos años, en 1935 se habrán agotado todos los yacimientos. Pero hay que tener en cuenta que todos los años se descubren nuevos manantiales y quedan todavía por explorar muchas regiones en los distintos continentes.

El precio del petróleo rectificado (1) en Batum era de unas 9 pesetas el

La *Argentina* importó en 1909 por 10 millones de ptas. de los Estados Unidos.

El *Brasil* en 1909 importó de los Estados Unidos por 33 millones de ptas. de petróleo.

España importó las siguientes cantidades de petróleos y aceites minerales (figuran aparte los asfaltos, betunes, aceites lubricantes, alquitranes de petróleo, vaselinas, etc.): 33239657 Kg en 1911, 33482651 Kg en 1912, 41475402 Kg en 1913 por 9279580 ptas., 35824728 Kg en 1916 por 7977646 ptas., 34829844 Kg en 1917, 3477513 Kg en 1918 por 765551 ptas.

La exportación española de petróleo refinado que en 1909 había sido de unas 38 t por 12000 ptas., en 1910 de unas 19 t por 5800 ptas., y en 1911 de unas 16 t por 5700 ptas., se elevó en 1916 a 87446 Kg por 27108 ptas., en 1917 a 160363 Kg por 49713 ptas., y en 1918 a 232769 Kg por 72158 ptas.

(1) **Ensayos del petróleo del alumbrado.** Un buen petróleo es límpido e incoloro; no pardea con ácido sulfúrico (p. esp. 1,53), tiene un peso específico de 0,820 a 0,825 si procede de petróleos rusos y de 0,780 a 0,805 si procede de los americanos; el peso específico se determina con areómetro a 15° (se corrige con el coeficiente 0,0007 por cada grado de diferencia de temperatura) y se refiere al

quintal, y el transporte hasta Génova costaba unas 1,75 pesetas por quintal. Haciendo caso omiso de todos los impuestos, el petróleo ruso, en Génova;

agua a 4°. No debe tener *reacción ácida*, esto es, disolviendo 10 cm³ de petróleo en una mezcla de alcohol y éter previamente neutralizada, en presencia de fenolftaleína, se debe producir repentinamente una coloración violeta por adición de una sola gota de sosa cáustica alcohólica $\frac{1}{10}$ normal. Sometido a la *destilación fraccionada* en el matraz de Engler (pág. 113) no debe dar productos que destilen antes de 110° y sólo 5%, ó cuando más 10%, hasta 150° y menos de 10%, ó como máximo 15%, hasta los 300°; en los productos de destilación es todavía más notable la diferencia entre los *petróleos rusos* y los *americanos*. El petróleo americano también se distingue del ruso mediante el *refractómetro* y por la diversa solubilidad de las fracciones de igual peso específico en una mezcla de cloroformo y alcohol acuoso (*ensayo Riche-Halphen*): de cada fracción de peso específico superior a 0,760 se pesan 4 gr en un vaso y de una bureta graduada se deja caer una mezcla en partes iguales de cloroformo anhidro y alcohol de 93° hasta que desaparece al enturbiamiento que al principio se produce:

Densidad	0,760	0,770	0,780	0,790	0,800	0,810	0,820	0,830	0,850	0,880
Petróleos americanos (cm ³ disolvente)	4,3	4,6	5,2	5,9	6,6	7,7	9,5	11,3	—	—
» rusos	4,0	3,8	4,1	4,2	4,0	4,2	4,5	5,0	6,4	11,9

Los petróleos italianos se comportan como los rusos, pero esta reacción no sirve para distinguir los otros petróleos europeos (*Utz*, 1905). La *viscosidad*, determinada en el viscosímetro de Engler, no debe ser superior a 1,15 a 20°. La

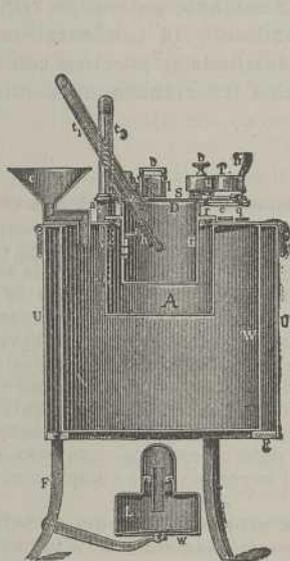


Fig. 93.



Fig. 94.

potencia lumínica se determina por medio de un fotómetro (pág. 91) y, en general, se consumen 3,5 a 5 gr por bujía-hora.

Tiene gran importancia la determinación de la temperatura a la cual un petróleo emite *vapores inflamables*, y para obtener datos concordantes, se emplea en todos los laboratorios el aparato *Abel* modificado por *Penski* (figuras 93 y 94). El petróleo que debe examinarse se introduce en un recipiente de latón *G* hasta el nivel marcado por el índice *h*; la tapa *DS* lleva un termómetro *t*

comprendido el envase, se pagaba hasta a 20 liras el quintal, el americano hasta a 21 liras, y en 1914 el petróleo ruso tendía a tomar ventaja sobre el americano en los mercados de Europa. En el puerto libre de Hamburgo, los petróleos rusos y americanos, en 1879, costaban a 21 pesetas el quintal, en 1890 a 17 pesetas y en 1904 a 18,50 pesetas.

Elaboración de las bencinas brutas

La porción de petróleo bruto que destila antes de 150° forma las bencinas brutas, que pueden separarse por destilación fraccionada, en diversas clases de precio y uso comercial diversos (pág. 113).

El *calor de vaporización* de las bencinas que hierven hasta 50° es de 81,14 cal, para las que hierven a 100° es de 75,93 cal y para las que hierven a 130° es de 71,26 cal. El *poder calorífico* oscila entre 10500 y 11500 cal.

Destilase nuevamente la bencina bruta en pequeñas calderas horizontales o verticales, calentadas ordinariamente por vapor recalentado que envuelve en doble capa a la caldera o bien penetra en serpentines que ocupan la parte interna de la misma, recogiendo el agua de condensación en la prolongación del serpentín, fuera de la caldera.

Cuando se obtienen muchos productos volátiles, úsanse aparatos semejantes a los de rectificación del alcohol. Semejante sistema de rectificadores de columna va hoy día generalizándose, y la condensación de los vapores y el enfriamiento de la bencina destilada se practica con bencina bruta que luego se somete a la destilación fraccionada, economizándose así mucho combustible.

que se sumerge en el petróleo y un mecanismo de relojería *Tb* que cuando se pone en marcha (mediante la palanca *h*) abre automáticamente una ventanilla de la misma tapa e introduce por ella, también automáticamente y en el mismo instante, una llamita de aceite que al momento se separa y la ventana se vuelve a cerrar. El recipiente de petróleo está envuelto por una cámara de aire *A*, calentada por agua a 55° contenida en el depósito *W* provisto del termómetro *t₁*. A cada aumento de 0°,5 de la temperatura del petróleo, se dispara el resorte, y así se continúa hasta el momento en que la llama enciende y hace estallar los vapores desprendidos del petróleo y mezclados con el aire. La pequeña explosión apaga a veces a la misma llama que la ha determinado. La temperatura, indicada en dicho momento por el termómetro *t₁*, es la de inflamabilidad, y como sobre ella influye la presión atmosférica, debe corregirse con más o menos 0°,035 por cada mm de presión indicada por el barómetro por encima o por debajo de 760 mm.

En Italia, en Alemania y en Austria está prohibida la venta de petróleo de alumbrado que posea *temperatura de inflamabilidad* inferior a 21° en el *aparato Abel*, porque de otra suerte, podría dar vapores explosivos o inflamables en las lámparas ordinarias a unos 30 o 32°, y esto constituiría un peligro. Un petróleo inflamable a más de 60° (Abel) no sirve para las lámparas.

Un ensayo tosco y sumario para conocer si un petróleo es peligroso, consiste en verter un poco en un vaso y echar en el mismo un fósforo encendido: éste debe apagarse, de ser bueno el petróleo.

Para determinar la *humedad* o el *agua*, que no se separa perfectamente por destilación en ciertos petróleos de California, *Robert y Fraser* (1910) propusieron agregar carburo de calcio; midiendo luego la cantidad de acetileno desprendido se obtiene con bastante exactitud la cantidad de agua existente.

Un aparato especial de condensación y rectificación propuesto por *Veith* está formado por 5 cilindros de hierro de dobles paredes (entre una y otra circula el agua), unidos en serie y terminados en un sexto cilindro que contiene un serpentín de gran superficie para la condensación de los vapores procedentes del cilindro anterior. El serpentín está enfriado por hielo y agua fría, que pasa luego sucesivamente por las envolturas de los demás cilindros, calentándose progresivamente. Los 5 cilindros interiores están llenos hasta los $\frac{3}{4}$ de torneaduras de hierro, puras y desengrasadas. Los vapores procedentes de la caldera de destilación de la bencina penetran sucesivamente en el 1.º, 2.º, 3.º, 4.º y 5.º cilindros y en cada uno de ellos se condensa la porción de bencina que se liquida a la temperatura del agua que circula en las dobles paredes de cada cilindro.

Los productos menos volátiles se condensan en el primer cilindro y los más volátiles se condensan en el serpentín final. Los fondos de los cilindros están provistos de sendos tubos con llave, comunicantes con recipientes en los cuales se descargan de vez en cuando las diversas bencinas.

Los aparatos de destilación y rectificación de las bencinas se construyen de manera que los vapores superpuestos al líquido en ebullición mezclados con aire, queden separados, p. ej. por una red metálica, y en caso de incendio o de explosión no se comunique la llama al líquido.

Los petróleos de Bakú dan sólo 0,2 % de bencina; los de Grosny (Rusia) dan aproximadamente 4,5 %. En 1902 destiláronse en Grosny 341 000 t de nafta y se obtuvieron 14 000 t de bencina (aproximadamente 4 %). Los petróleos de Pensilvania dan hasta 12 % de bencina; los de Campina (Rumanía), 3 a 5 %; un petróleo de Anapa (Cáucaso) ha dado hasta 28 %. Los petróleos italianos de la Emilia dan hasta 30 y 35 % de bencina.

A las distintas porciones de bencina obtenidas por destilación fraccionada se las somete a menudo a una refinación, tratándolas con ácido sulfúrico concentrado adicionado de 0,2 % de bicromato potásico y 0,01 % de óxido de plomo. También da buenos resultados el ácido sulfúrico fumante. El carbón animal y los hidrosilicatos de magnesio dan resultados poco satisfactorios. Las manipulaciones se practican en recipientes cerrados provistos de agitadores mecánicos (está excluída la agitación por el aire comprimido) semejantes a los destinados a refinar el petróleo, pero más pequeños; una vez separado el ácido, sobre la bencina no agitada se deja caer una lluvia de agua, que luego se separa en el fondo, y sigue un lavado con una solución de sosa cáustica al 1-2 %, se agita por algunos minutos y se deja en reposo, se decanta y se hacen seguir dos lavados con agua. En diversos establecimientos se prefiere proceder a una refinación única sobre la bencina bruta, antes de la rectificación, y se usan también aparatos en serie de contracorriente, resultando la refinación continua.

Las bencinas que se obtienen practicando la destilación destructiva por el proceso *Cracking* (págs. 46 y 130) no pueden ser refinadas con ácido sulfúrico porque son ricas en hidrocarburos no saturados, que con el ácido dan un fuerte desarrollo de calor; comercialmente tienen menos valor que las bencinas comunes, y se agregan directamente a éstas en pequeñas porciones.

La mayor parte de la bencina se produce en Bakú y en Pensilvania,

pero también se refina una porción en Alemania y se consumen en Europa grandes cantidades procedentes de las Indias, de Java, Sumatra, Borneo, Galitzia y Rumanía.

En el comercio se hallan diversas clases de bencinas, las cuales estando formadas de mezclas de diversos hidrocarburos no tienen caracteres bien definidos, y así tanto la densidad como el punto de ebullición oscilan entre ciertos límites establecidos por el uso comercial, pero que pueden variar al variar la procedencia o el origen; así las *bencinas para automóviles* americanas tienen una densidad que oscila entre 0,695 y 0,705 y un punto de ebullición entre 60 y 100°, mientras las bencinas indias tienen una densidad de 0,705-0,715 y un punto de ebullición entre 65° y 120°. Pero sería más racional establecer que la primera gota no debe destilar a menos de 60° y la última gota a más de 100° (o 120° para la india) y que a 95° (o 105° para la india) debe haber destilado al menos el 95 % y a 100° (o 120°) no debe quedar un residuo superior a 1 %.

Practicando una rectificación racional de las bencinas brutas de petróleo se obtienen también los siguientes productos: el *rigoleno* (pág. 53) se usa a veces como disolvente y como anestésico, tiene una densidad de 0,600-0,630 y está constituido en preponderancia por pentano e isopentano y hierve hacia los 35° (productos más volátiles todavía forman el *cimógeno*). La *gasolina* tiene una densidad de 0,630-0,666, hierve entre 40° y 50° y contiene exano y varios de sus isómeros; sirve para carburar el aire de alimentación de lámparas especiales y se usa en ciertos casos como disolvente. El *éter de petróleo* contiene pentano, exano e hidrocarburos superiores, hierve a unos 50°-60° aprox., tiene una densidad de 0,660-0,670 (pero en Rusia y en América se divide en diversas clases que hierven entre 50° y 80°), es soluble en un volumen doble de alcohol conc., en éter y en cloroformo, en sulfuro de carbono; las buenas clases no tiñen el ácido sulfúrico con el cual se agita en volúmenes iguales, y si está sofisticado con benzol de alquitrán da olor de almendras amargas cuando se agita con una mezcla de partes iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrados (1). La *bencina para quitar manchas* hierve entre 70° y 90°, tiene una densidad de 0,700-0,720 y si es demasiado volátil deja aureolas en lugar de las manchas quitadas de los tejidos. La *bencina para lavar prendas de vestir* tiene una densidad de 0,725-0,730 y destila completamente antes de 100° (de otra suerte deja mal olor en los vestidos). La *bencina disolvente* se usa para extraer grasas de los productos industriales (lana, huesos, etc.) y los alcaloides, y las diversas clases hierven entre 80 y 150° (densidad 0,710-0,735). La *bencina para motores pesados* americana tiene una densidad de 0,735-0,755, la india 0,750-0,770; como la bencina para automóviles es cada vez más cara, se mezcla en parte con esta clase, especialmente para camiones, porque cuesta menos. La *bencina substitutiva de la esencia de trementina* se usa para barnices y tiene una densidad que llega hasta a 0,800.

El consumo de bencina en las diversas naciones de Europa fué en

(1) Más segura es la reacción sensibilísima de la indofenina, debida al tiofeno que siempre acompaña al benzol de alquitrán.

1908: Alemania, 115 000 t; Francia, 130 000 t; Inglaterra, 100 000 t; Países Bajos, 10 000 t; Rusia, 110 000 t; Rumanía, 20 000 t; Austria y Galitzia 10 000 t; demás países, 25 000 t. Los Estados Unidos de América produjeron en 1908, 800 000 t de bencina, y las Indias holandesas 260 000 t. En los años sucesivos el consumo de la bencina aumentó enormemente en todas las naciones por el rápido desarrollo del automovilismo (1).

El precio de las bencinas ligeras y el de las pesadas, de 1909 a 1914 se duplicó (las ligeras en Alemania costaban en 1909 a 32 ptas. y las pesadas a 20 ptas. el quintal), y puede tenerse idea del aumento del gasto de los automóviles, si se calcula un consumo medio por Km de 180 gr para los coches automóviles y de 600 gr para los carros pesados (éstos consumen también bencinas pesadas, menos caras).

Tratamiento de los residuos del petróleo

(A. Aceites minerales lubricantes; B. Vaselina; C. Parafina).

A) **Aceites minerales lubricantes.** El residuo de la destilación del petróleo bruto, que queda en las calderas aun a 300° (*astatki* o *masut*) (2), está formado por una masa pardo-negruzca con reflejos verdo-

(1) *Francia* importó las siguientes cantidades de bencina de petróleo (especialmente de los Estados Unidos de América): 170 000 t en 1913, 172 000 en 1914, 214 000 en 1915 y 325 000 en 1916.

La producción de bencina en los Estados Unidos de América fué en 1909 de 12 millones de barriles de 159 l, pero en 1913 sólo la destinada al consumo automovilista se evaluaba en unos 17 millones de barriles.

Alemania importó bencina bruta, por mitad de las Indias holandesas y el resto de Austria, Rumanía y Rusia: 133 813 t en 1909, 188 000 t en 1911; y bencina pura 5864 t en 1909 y 7387 t en 1910. La producción en Alemania fué de 133 765 t en 1910 y 165 058 t en 1911 por valor de 36 000 000 ptas.

La producción e importación de bencina en Italia han sido las siguientes:

Año	1905	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917
Producción t	—	2000	4000	3000	2000	2000	2000	—
Importación	3000	11000	23000	30000	41000	54000	109000	109000

Rumanía en 1910 produjo 231 000 t de bencina.

La *Argentina* en 1909 importó por 8 600 000 ptas. de bencina.

España ha importado las siguientes cantidades de gasolina o bencina de petróleo: 9601 Kg en 1912, 43 177 Kg en 1913 por 13817 ptas., 3737 Kg en 1916 por 1196 ptas., 44 175 Kg en 1917 por 14 136 ptas., 429 518 Kg en 1918 por 137 446 ptas. y 5017 438 Kg en 1919 por 1 605 587 ptas.

(2) El *masut* contiene por término medio 87,5 % de C, 11 % de H, 1,5 % de O; tiene un p. esp. medio de 0,91 y una temp. de inflamación de 110°, con una potencia calorífica de 10 700 cal. Cuando se utiliza como combustible, es gasificado y los vapores mezclados con aire comprimido arden completamente; con frecuencia se quema directamente pulverizándolo con aire comprimido o con vapor.

Dada la gran potencia calorífica de los residuos de petróleo y dada la creciente producción, se buscan nuevas salidas y parece que tales residuos deben

osos, densa y a veces pastosa, que a la temperatura ordinaria despiden ordinariamente olor a quemado y remotamente a creosota; tiene un peso específico de 0,900 a 0,950; el de Bakú no contiene parafina y por esto no se congela por el frío; da vapores inflamables a 120-160°; tiene un coeficiente de dilatación de 0,00091. Cuando se descargan estos residuos de las calderas, para enfriarlos, con objeto de evitar la inflamación, se hacen pasar por tubos que se aprovechan para calentar el petróleo bruto antes de introducirlo en las calderas de destilación. En Bakú, los residuos, que forman casi los $\frac{2}{3}$ de la nafta bruta, se emplean en gran parte como combustible, en las calderas de destilación y aun en las locomotoras de las vías férreas y en los buques, porque tienen un poder calorífico de 9700 a 10800 calorías y prácticamente 1 Kg puede evaporar hasta 14 o 15 Kg de agua.

Una buena parte de estos residuos comenzó a utilizarse después de haber figurado en la Exposición internacional de París de 1867 las primeras muestras americanas y escocesas (de aceite de esquistos). En Rusia se acumulaban todos los años enormes cantidades de residuos de la destilación del petróleo, que casi carecían de valor comercial. Su utilización se inició en Balachna, y más tarde en Bakú, con el procedimiento de *Ragosin* para preparar excelentes aceites lubricantes (los de Bakú son hoy día muy apreciados) destilando los residuos con vapor recalentado para evitar la formación de gases que despidan olores empíreumáticos (1).

tener gran porvenir en la producción de energía calorífica para calderas, máquinas de vapor, buques, etc., substituyendo ventajosamente al carbón.

Como ya hemos dicho, mientras en Rusia esta aplicación va disminuyendo, en los Estados Unidos se difunde cada vez más. En Italia se ensayó en 1911 quemar el *masut* directamente, pulverizado en los hogares de las calderas, y podría resultar ventajoso si no hubiese venido a costar, puesto en la fábrica, a 6 liras el quintal, mientras el carbón de 8000 calorías costaba sólo 3,50 liras; son por lo tanto excesivos los gastos de transporte, que hacen elevar el precio de 1 a 1,50 ptas. por quintal en el lugar de producción, hasta 6 liras en Italia; el derecho de entrada es sólo de 20 céntimos por quintal (1907).

Los aceites pesados que se extraen de los residuos del petróleo se usan mucho en los motores de combustión tipo Diesel.

El derecho de entrada de los residuos de *aceites minerales pesados* y del *masut*, para motores Diesel, etc. se ha reducido a 0,20 liras por quintal, con la condición de que presenten color negruzco, peso específico superior a 0,925 a 15°, den menos de 20% de productos destilados hasta 310° con peso específico superior a 0,885 a 15°; una temperatura de inflamabilidad superior a 100° e inferior a 150° y más de 15% de sustancias alquitranosas y resinosas precipitadas por H₂SO₄ concentrado a 60° Bé. Los *aceites minerales oscuros* (pardo negruzcos) pagan actualmente 8 liras por quintal aunque contengan más de 20% de aceites medios que destilen antes de 310° y tengan un peso específico superior a 0,875. Los *aceites minerales claros*, para los efectos arancelarios de las aduanas italianas, no deben contener más de 10% de aceites volátiles antes de 310°.

En España, el derecho de entrada de los alquitranes y breas de petróleo con más de 70% de alquitrán sulfúrico, es de 0,20 ptas. por 100 Kg. Con 30 a 70% de alquitrán sulfúrico, pagan 12 ptas. % Kg. Los petróleos y aceites minerales que por destilación a 300° dejan más de 80% de residuo, y los residuos de destilación del petróleo que contengan de 10 a 30% de alquitrán sulfúrico, pagan 30 pesetas % Kg. Los que dejan por destilación a 300°, 20 a 80% de residuos, pagan 25 ptas. % Kg y los que dejan menos de 20% de residuos pagan 37 pesetas % Kg.

(1) **Procedimiento de Cracking.** En algunos casos, conviene utilizar los aceites minerales pesados (y también el *masut*) para transformarlos en petróleo

La destilación se practica en largas calderas horizontales, porque en las verticales, que antes se usaban, los vapores, en contacto de las paredes encandecidas, daban productos de fuerte descomposición y de mal olor. Actualmente se puede utilizar aún en parte el caldeo directo simultáneamente al caldeo interno por vapor recalentado a 220°, y también se facilita la destilación mediante el vacío.

La figura 96 representa la instalación empleada por los hermanos Nobel en Bakú. La condensación se efectúa en largos tubos $d_1 d_2$ (40-50 cm de diámetro) paralelos, y con poco desnivel, comunicantes alternativamente por sus extremos. El primero está enfriado sólo por aire, el segundo por agua y el tercero por agua muy fría, que circula por un serpentín; H es

de alumbrado utilizando el procedimiento de *Cracking*, basado en el hecho, establecido en 1872 por *Thorpe* y *Young*, de que recalentando los vapores de los petróleos pesados se forman hidrocarburos más pobres en hidrógeno (serie del etileno) gaseosos (6 a 8%) y líquidos más ligeros que se pueden utilizar como petróleos de 2.ª clase. La operación se practica en una caldera vertical (fig. 95) dispuesta en un horno de manera que sus paredes sean fuertemente caldeadas por los humos calientes que circulan a su alrededor. La caldera no está completamente llena de masut, y así los vapores que se desprenden, al ponerse en contacto con las paredes incandescentes, encima del líquido, se descomponen, y una vez separado con un desfleizador el aceite pesado arrastrado, se liquidan en parte, progresivamente en condensadores o refrigerantes y forman el aceite solar, la bencina, etc., mientras los gases restantes son utilizados para la calefacción o para los motores de gas. De un aceite mineral de Ohio, tratado por el procedimiento de *Cracking*, se obtuvieron los siguientes productos: 25 % de bencina (peso específico 0,650 a 0,745), 33 % de petróleo para alumbrado (peso específico 0,800 a 0,840), 10 % de aceites ligeros de parafina para quemar (peso específico 0,854 a 0,859), 31 % de parafina sólida y aceite de parafina (peso específico 0,870 a 0,925) y 3 % entre cok y pérdidas.

Fabricación de benzol con nafta.

En 1875 ya se hicieron tentativas en este sentido y más tarde *Ragosin*, *Nikiforow*, *Krey*, *Laing*, *Dewar* y *Redwood* ocupáronse en estos ensayos, pero sin lograr éxitos prácticos. Recientemente,

Nikiforow parece que ha conseguido su intento y ha proyectado una instalación para el tratamiento de 2400 t de nafta bruta que darían 262 t de benzol. Somete la nafta a dos destilaciones bajo presiones crecientes, en retortas, primero a 500° y después a 1000°. Así obtiene 38 % de un alquitrán que contiene 50 % de compuestos aromáticos, además de abundante gas que sirve para la calefacción, alumbrado o fuerza motriz. Después de la redestilación y rectificación de los primeros productos obtenidos, se llega a un rendimiento final de 12 % entre benceno y tolueno, 3 % de naftalina y 1 % de antraceno, sin contar otros productos secundarios. El benzol así preparado viene a costar unas 25 pesetas por quintal y el aceite de anilina (usado en tintorería) que se puede obtener de él viene a costar aproximadamente la mitad del que se halla en el comercio, en Rusia.—*J. Hausmann* (D. R. P. 227 178 de 1909) obtiene también el benceno y sus derivados haciendo pasar los vapores de aceite mineral por tubos encandecidos y en contacto con catalizadores (óxido de hierro, o de plomo, o de cerio, o sulfato de hierro, etc).

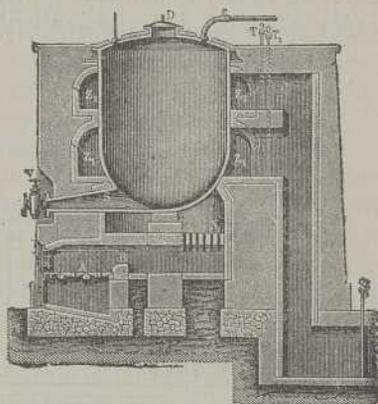


Fig. 95.

la bomba para practicar el vacío. En el fondo de cada tubo existe un tubito de descarga de los aceites minerales condensados, que pasan a los separa-

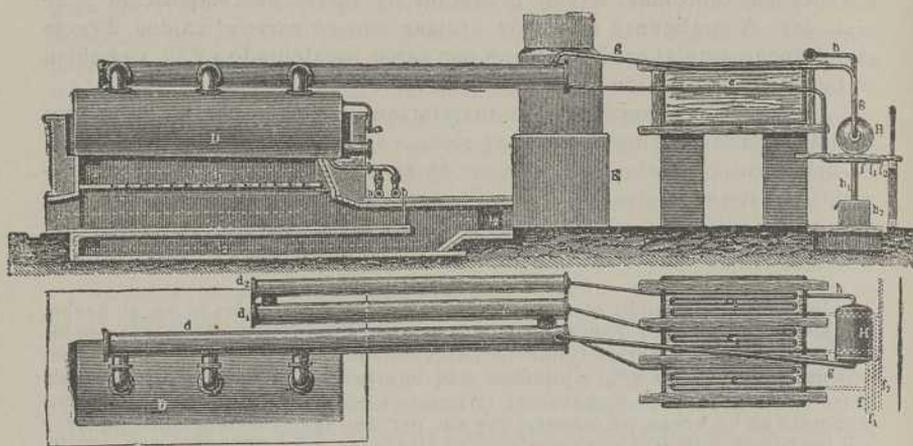


Fig. 96.

dores de agua y se obtienen así tres clases de aceite en recipientes separados: 20 a 25 % de aceite de alumbrado, de peso específico inferior a 0,890;

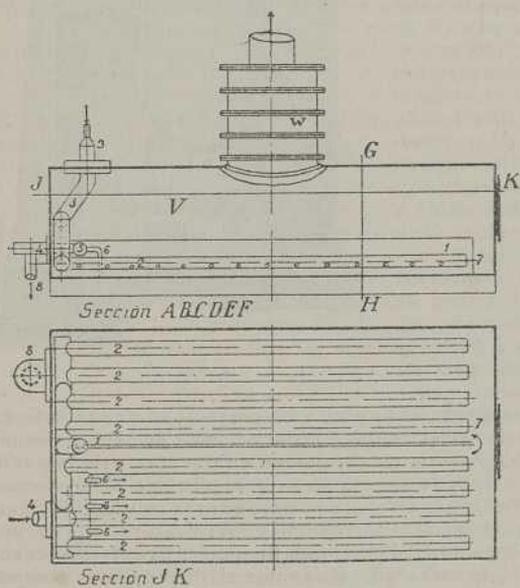


Fig. 97.

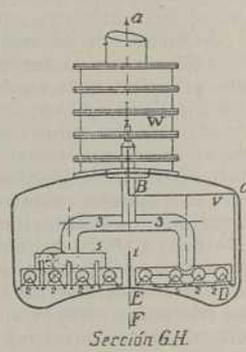


Fig. 98.

6 a 10 % de aceite para husos, de peso específico 0,890 a 0,900; 25 a 30 % de aceite para máquinas, de peso específico 0,900 a 0,920; 3 a 4 % de aceite

para cilindros, de peso específico 0,925; 3 % de alquitrán; y 5 % de pérdidas. La cantidad de vapor que se consume varía entre 100 y 150 % de los aceites que destilan y la cantidad de masut que se destila en 24 horas corresponde a casi el doble del volumen de las calderas de destilación.

Un aparato algo distinto del anterior, que también da buenos resultados en la destilación del alquitrán y de sus aceites pesados, es el fabricado por la casa *Hirzel* de Leipzig; la gran caldera *BV* de fondo convexo (figuras 97 y 98) está dividida longitudinalmente por un tabique metálico 1 que permite la comunicación por el extremo 7 entre las dos mitades de la caldera; el producto que debe someterse a la destilación entra por el tubo 4 que desemboca en el tubo horizontal 5, del cual desciende el líquido al fondo de la primera mitad de la caldera a lo largo de los tubos 6; el vapor recalentado llega por el tubo 3, que se bifurca hacia las dos mitades de la caldera y desemboca en una batería de tubos horizontales horadados 2 que recorren el fondo de la caldera. El líquido se mueve lentamente en una capa relativamente delgada, de la primera a la segunda mitad de la caldera, pasando por el espacio 7 y saliendo por el tubo 8; los vapores se recogen en cambio en el domo *W*, provisto de discos agujereados para condensar las gotitas arrastradas por los vapores, mientras éstos, por el tubo *a*, pasan a los aparatos de rectificación o condensación fraccionada. El aparato *Hirzel* ha sido aplicado también en 1911 a una gran fábrica italiana de cok metalúrgico y destilería de alquitrán.

Todos estos aceites minerales lubricantes brutos, una vez purgados de la humedad por el caldeo, son refinados agitándolos largo tiempo en un aparato semejante al representado por la fig. 88, pág. 117, con 2 a 8 % de ácido sulfúrico concentrado que no debe contener más de 0,01 % de ácido nitroso y después de la decantación del ácido negro, se lava con 0,4-0,8 % de solución concentrada de sosa cáustica a 15° Bé, como se hace con el aceite para el alumbrado, pero a la temperatura de 60 a 65°, sometiéndolo luego a varias lociones con agua caliente. El máximo consumo de reactivos se tiene con los aceites más densos y más oscuros, y la agitación de éstos no se hace con aire sino con agitadores mecánicos. En estas operaciones de refinación se pierde de 8 a 15 % de aceite mineral. El residuo de las calderas, si no es cok sólido (*brai*), sino pastoso, se emplea como barniz negro para el hierro, disolviéndolo en benceno, o bien como materia aglutinante para fabricar panes o briquetas con polvo de carbón, o como combustible.

En las patentes alemanas 161 924 y 161 925 se propone tratar los aceites minerales brutos con una solución saturada de NaCl y Na_2CO_3 , insuflando largo tiempo aire y destilando luego en presencia de un óxido de manganeso.

Para hacer *inodoros* o casi *inodoros* los aceites minerales, se tratan en caliente con aldehído fórmico y se hace pasar una corriente de vapor, previa adición de álcalis o ácidos a la masa (D. R. P. 147 163). Según la D. R. P. 153 565, se destila 20 % de aceite mineral bruto a 180° con vapor recalentado en presencia de 1 % de una solución acuosa de acetato de plomo. El petróleo destilado está exento de azufre y forma un aceite para el alumbrado o para motores; el residuo, después de filtrado,

forma un aceite mineral lubricante más denso y casi inodoro. Para eliminar el olor del petróleo, lo baten algunos con cloruro de cal y un poco de HCl, luego lo decantan, lo baten con cal para fijar el cloro y a veces le adicionan un poco de acetato de amilo o de esencia de hinojo; también son eficaces los tratamientos con lejía de sosa, y mejor todavía, tanto para el aceite mineral como para el petróleo, el empleo de peróxido de sodio.

En estos últimos tiempos han adquirido importancia los *aceites minerales solubles en agua*, que sirven para engrasar mecanismos y untar fibras textiles destinadas a ser peinadas, y también para regar las calles con objeto de evitar el polvo. Se preparan por el procedimiento de *Boleg* (D. R. P. 122451, 129480, 148168, 155288): El aceite mineral se calienta en calderas cerradas, provistas de condensador, a la temperatura de 60 a 70° y aun más elevada, mediante vapor indirecto, y simultáneamente se inyecta aire comprimido bien dividido, después de haber agregado un poco de solución de sosa cáustica; al final se agrega un poco de jabón de resina o un sulforricinato, se continúa la inyección de aire y después se calienta toda la masa en autoclave, a presión.

Obtiénense *emulsiones* de aceites minerales con agua por adición de bases pirídicas o quinoleicas o también a veces de aminoácidos.

Para obtener aceites minerales menos teñidos y en ciertos casos aceites casi tan incoloros como el agua (p. ej. aceites de vaselina) partiendo de aceites minerales oscuros, se hacen pasar lentamente a 30°-50° a través de cilindros altos comunicantes en serie, mantenidos si es caso calentados con camisas de vapor (baterías de tubos enlazados de manera análoga a los difusores para extraer el azúcar de las remolachas; v. capítulo del azúcar) y llenos de arcillas decolorantes en varios estratos separados entre sí por discos agujereados o redes, para impedir que la masa se apelmace y se vuelva poco permeable al aceite. Estas arcillas son especialmente americanas (*tierras de batán de Florida*, constituidas por hidrosilicatos de aluminio y de magnesio (*Quím. inorg.*, t. II, pág. 335), pero las hay también en Inglaterra, y menos buenas en otras naciones, y se usan previamente sometidas a ligera tostación. Para recuperar todo el aceite mineral que ha quedado en los filtros, se separa superponiéndole aceite pesado de alquitrán, muy económico, y a su vez se separa el aceite pesado de alquitrán, superponiéndole agua. Se pueden recuperar las tierras de batán exhaustas extrayendo con bencina el aceite que contienen; también se recupera así la bencina destilada y aun la que queda en la tierra mediante una corriente de vapor de agua; luego la tierra de batán se reactiva calentándola en hornos de cilindro metálico rotativo (como los de cemento (*Quím. inorg.*, t. II, pág. 368), y enfriándola en el cilindro rotativo subyacente, refrescado por una lluvia de agua; sin embargo, cada vez que se recuperan pierden algo de poder decolorante. La *decoloración* se practica también con negro animal o mejor con los residuos de la fabricación del prusiato amarillo, que poseen una grandísima potencia decolorante (50 % más que las arcillas americanas); pero con los nuevos métodos de fabricación del prusiato, aquellos residuos van desapareciendo del mercado y encareciéndose (contienen 30 a 40 % de carbón animal, notable cantidad de sílice y silicatos y un poco de óxido de hierro). Los

aceites minerales más oscuros se decoloran en parte con ácido sulfúrico, eventualmente adicionado de bicromato (1). A menudo para algunos aceites menos oscuros la filtración repetida con tierra de batán substituye la purificación con ácido sulfúrico y sosa, que causa una pérdida mayor.

Para untar ejes de carruaje y otros que trabajan en condiciones especiales, úsanse a menudo las llamadas *grasas consistentes* obtenidas mezclando 15 a 23% de jabones de calcio y aceites minerales con 1 a 4% de agua (si se suprimiera el agua, la mezcla sería flúida, y si no existiera una mínima cantidad de ácidos grasos libres, la emulsión se destruiría con el tiempo, separándose el jabón de calcio).

Requisitos y análisis de los aceites lubricantes. Los aceites lubricantes sirven para disminuir el rozamiento existente entre superficies metálicas en movimiento; adhiriéndose fuertemente, aunque en capa delgadísima, a dichas superficies, impiden su contacto y por lo tanto su rozamiento y calentamiento, sin aumentar sensiblemente la resistencia debida al rozamiento interno del aceite. La lubricación es debida en parte a fenómenos químicos (formación de jabones metálicos) y en parte a fenómenos físicos no todos bien estudiados. Los líquidos que mojan las superficies (a diferencia de los que no las mojan, como el mercurio) tienen una gran fuerza de adherencia o de capilaridad y penetran en las más finas hendiduras; esta fuerza de capilaridad (rozamiento externo) para delgadas capas de aceites crece al disminuir el radio de curvatura y es tan grande que impide el contacto directo entre dos superficies que tengan interpuesto el líquido, cualquiera que sea la presión; prácticamente esta adherencia externa se puede considerar como infinitamente grande y entonces la resistencia que se manifiesta entre el cojinete y el árbol en movimiento por él sostenido depende casi exclusivamente del frotamiento interno del aceite lubricante o sea de la *viscosidad* del líquido (2); naturalmente, entre

(1) Para obtener un *aceite de vaselina* bien decolorado se procede a las siguientes operaciones: 1.º desecación o deshidratación; 2.º tratamiento con 10-15% de ácido sulfúrico fumante y separación de las substancias alquitranosas formadas; 3.º neutralización con sosa cáustica a 10-12º Bé; 4.º una vez separado el álcali, lavado con agua; 5.º clarificación con 4-5% de alcohol puro al 50% separando luego el estrato lechoso depositado; 6.º blanqueo con tierra de batán seca y subsiguiente filtración.

(2) Es interesante la determinación de la viscosidad de los aceites lubricantes (debida especialmente a los polinaftenos) y a tal fin se usa ordinariamente el *viscosímetro Engler* (figs. 99 y 100), formado por un recipiente de latón *A* (a veces dorado interiormente), provisto de una tapadera *A*, a cuyo través pasa el termómetro *t* y en el centro del fondo desemboca un tubito de platino *a* de 20 mm de longitud y exactamente calibrado, de manera que deje pasar 200 cm³ de agua destilada, a 20º, en 52-54 segundos; el orificio puede cerrarse desde la parte superior mediante la espiga de madera dura *b*. El recipiente *A* está contenido en otro mayor *B*, y entre los dos se pone agua mantenida constantemente a la temperatura requerida, mediante el mechero anular *d* y atendiendo al termómetro *t*. Las dimensiones del aparato están rigurosamente establecidas y en la figura se hallan expresadas en milímetros. Practicase el ensayo del aceite mineral introduciéndolo en *A* (limpio y seco) hasta el nivel indicado por 3 puntas (unos 240 cm³) y esperando luego que adquiera la temperatura constante a que se desea operar.

dos aceites en igualdad de viscosidad se dará la preferencia al que contenga menos substancias alterables (como asfalto, resina, jabones, etc.). Aun los mejores aceites lubricantes experimentan con el uso una alteración más o menos sensible (oxidaciones, pulverizaciones, emulsiones, etc.), que son evidentes especialmente en la lubricación con anillos o en la de las turbinas donde el aceite se cambia a intervalos muy grandes de tiempo; en estos casos hay que recurrir a las mejores clases, porque el recambio es costoso (algunas cajas llegan a contener hasta 100 y 200 Kg de aceite). Más rápida es la alteración del lubricante empleado para motores o cilindros de vapor, donde la temperatura de funcionamiento es de 150-200 y aun 250°; parte del aceite es descompuesto con separación de minúsculas partículas de cok y de asfalto; en estos casos tiene importancia la determinación de la *temperatura de inflamabilidad* de los aceites (1) para evitar peligros de inflamación del aceite, y también conviene ensayar la reacción de la *formolita* y del ácido nítrico fumante (pág. 106). En general, en los puntos en que la presión es grande convendrían aceites consistentes; en los otros puntos, aceites flúidos, pero en la práctica se emplean con ventaja mezclas

Entonces se coloca el matraz *C* debajo del tubo de salida y se sube rápidamente la espiga, contando desde este instante, con un cronómetro, los segundos necesarios para llenar el matracito hasta la señal correspondiente a 200 cm³. El tiempo

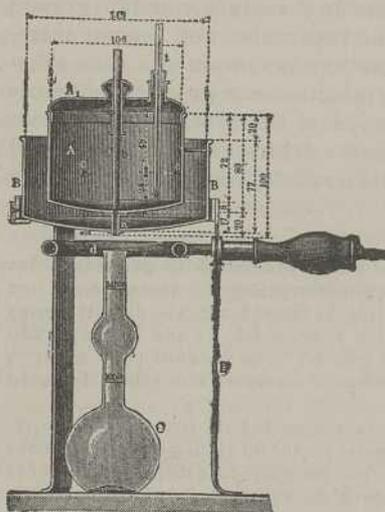


Fig. 99.

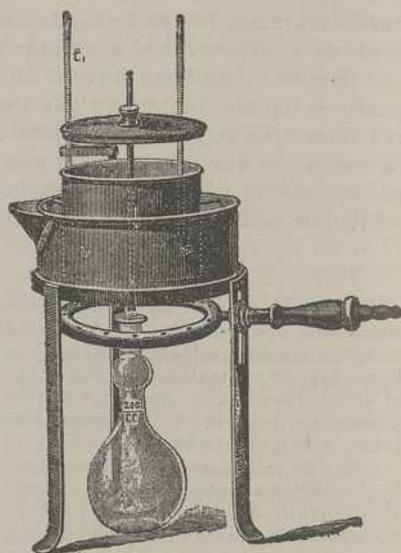


Fig. 100.

transcurrido, en segundos, dividido por el número de segundos correspondientes al agua a la misma temperatura, indica directamente el *grado de viscosidad*.

(1) La *temperatura de inflamabilidad* se determina mediante el aparato *Pensky-Martens* (figs. 100 y 101), análogo al aparato de Abel (pág. 125), pero sin baño de agua y provisto en cambio de un agitador de paletas *b* que se mueve haciendo correr entre los dedos el cable metálico *b'*; el funcionamiento es el mismo que el del aparato de Abel, y la llama *E*, movida automáticamente, está

de los mismos. El aceite destinado a lubricar *cilindros de vapor* a elevada temperatura debe ser resistente a ella y a la acción mecánica o química del vapor, y no dar productos inflamables antes de 220 ó de 300°, para vapor recalentado; además debe poseer gran potencia adherente y viscosidad y no contener residuos resinosos o alquitranosos. Ningún aceite es capaz de resistir a la acción del vapor por encima de 350°. Las buenas clases, más o menos oscuras, son transparentes en estado líquido. La elección, para cilindros de vapor, de aceites consistentes a la temperatura ordinaria, carece de inconvenientes, porque luego, en caliente, se vuelven fluidos como el agua; véase como ejemplo la siguiente comparación entre dos aceites minerales, cuyas viscosidades están dadas en segundos necesarios para hacer pasar 200 cm³ de aceite por el viscosímetro de Engler:

Viscosidad a	70°	a 100°	a 150°	a 170°
I	270 ^s	116 ^s	74 ^s	67 ^s
II	835 ^s	226 ^s	93 ^s	73 ^s

Los aceites rusos para máquinas son más viscosos que los americanos, y en cambio los americanos para cilindros son más viscosos que los rusos. Los aceites americanos de densidad 0,908 a 0,920 y 0,844 a 0,899 tienen una viscosidad casi igual a la de los rusos de densidad 0,893 a 0,900 y 0,900 a 0,923.

alimentada por un tubo de gas *H* y la enciende, cada vez que se apaga, otra llama lateral. El termómetro *t* está graduado de 80 a 320°. La calefacción se realiza

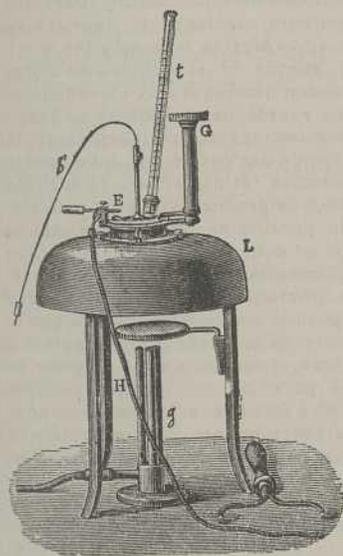


Fig. 101.

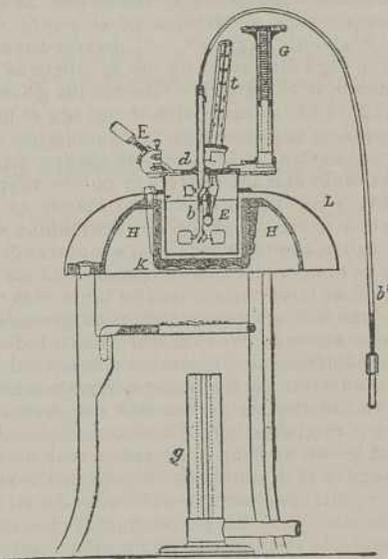


Fig. 102.

mediante el triple mechero de gas *g*, de manera que la temperatura ascienda 5° por minuto: las observaciones, por disparo del resorte, se efectúan al principio a cada 2° y después a cada grado.

He aquí el peso específico de algunos aceites americanos y rusos:

Aceites para husos	americanos	0,908-0,911	rusos	0,893-0,895
» claros para máquinas	»	0,920	»	0,903-0,905
» oscuros » »	»	0,884	»	0,900-0,920
» para cilindros de vapor	»	0,886-0,899	»	0,911-0,923

Al pie de la página figura un resumen de los criterios expuestos por *Holde* para establecer la buena calidad de los principales tipos de aceites lubricantes, y los requisitos exigidos por las estipulaciones de los Ferrocarriles italianos (1). Téngase además presente que hoy día en Rusia se preparan más de 30 tipos de diversos aceites especiales.

(1) Vamos a exponer resumidamente los criterios expuestos por *Holde* para establecer la buena calidad de diversos tipos de aceites lubricantes y los requisitos exigidos por las estipulaciones de las vías férreas italianas. 1. *Aceites para husos de filatura*: fluidos, claros, viscosidad 5-12 a 20° (viscosímetro de Engler), inflamabilidad 160-200° (aparato Martens-Pensky).—2. *Aceites para máquinas de hielo y compresores*: muy fluidos, viscosidad 5-7 a 20°, punto de congelación inferior a -20°, inflamabilidad de 140 a 180°.—3. *Aceites para máquinas ligeras, transmisiones, dínamos, motores*: fluidez media, viscosidad 13-25 a 20°, inflamabilidad 160-210°.—4. *Aceites para máquinas y transmisiones pesadas*: densos, viscosidad 25-45 ó 60 a 20°, inflamabilidad 160-210°.—5. *Aceites oscuros para locomotoras y vagones de ferrocarril*: viscosidad: para el verano 45-60; para el invierno 25-45; inflamabilidad, por encima de 140°; punto de congelación: para el verano -5°; para el invierno -15°.—6. *Aceites para cilindros de vapor*: muy densos o mantecosos; viscosidad 23-45 a 50°; inflamabilidad 220-315°. (Para los mantecosos se determina el punto de goteamiento mediante el aparato de *Ubbelohde*, página 9).—7. *Aceites para motores de explosión* (automóviles, etc.): son algo diferentes de los de cilindros de vapor, porque en el cilindro de motor donde se encienden y estallan los gases se producen temperaturas elevadísimas (1200-1400°) a las cuales se agrega el movimiento rápido del émbolo, y se determina en consecuencia la combustión de una porción del aceite lubricante, la cual pasa así a los gases de escape. La combustión de esa porción de lubricante es tanto más incompleta (y por lo tanto da productos fétidos en vez de dar sólo CO₂ y H₂O inodoros) cuanto mayor es la cantidad de productos densos y de elevado punto de ebullición contenidos en aquella porción de lubricante. Así se explica que los aceites para motores de explosión no deban ser demasiado densos y la temperatura de inflamabilidad no deba ser demasiado elevada. La combustión de tales compuestos es tanto más completa cuanto menos carbono contienen y por lo tanto cuanto menos oxígeno requieren para la combustión, puesto que el aire aspirado por el motor es casi todo necesario para la combustión completa o la explosión de la mezcla combustible que acciona el motor, y si el oxígeno es insuficiente para quemar completamente aquella parte del lubricante, se separan substancias carbonosas que ensucian el cilindro y lo hacen funcionar irregularmente, y los gases de escape, con substancias parcialmente quemadas, tienen un color azulado y despiden mal olor. También la adición de aceites grasos, vegetales o animales, da origen a estos inconvenientes. *F. Schwarz* y *H. Schlüter* (1911) han hallado que batiendo bien el aceite lubricante con acetona, ésta disuelve y extrae preponderantemente los productos más densos y de elevado punto de ebullición, y la porción insoluble es más fluida y generalmente se presenta en forma de un aceite que arde completamente en los motores de explosión sin carbonización ni dar malos olores. Si se consiguiera preparar previamente buenos lubricantes, resultarían inútiles los comunes aparatos complicados e imperfectos para quemar ulteriormente los gases fétidos de escape con objeto de no infestar las calles de las poblaciones. En general, un buen aceite para motores de explosión es de color claro, con una viscosidad de 6-13 (a 50° o de 25-65 a

También se emplean los aceites minerales en motores especiales con objeto de utilizar su elevado poder calorífico (10500-11700 calorías). Scherman y Kropf (1908) han demostrado que el poder calorífico de los aceites minerales y en parte también el de los petróleos, es inversamente proporcional a su peso específico.

La procedencia y las propiedades de algunos aceites minerales están a veces en relación con la cantidad de parafina que contienen, y la *determinación de la parafina* se realiza por el procedimiento explicado más adelante.

La *acidez* se determina valorando 50 cm³ de los 100 de alcohol al 50 % (neutralizado) empleados para agitar con 10 gr del aceite mineral. La acidez expresada en SO₃ debe ser inferior a 0,01 %.

Conviene a veces saber si ciertos aceites minerales más o menos oscuros son verdaderos productos refinados obtenidos por destilación de los residuos del petróleo (masut, etc.) o son simplemente los mismos residuos brutos más o menos diluidos con aceites minerales. Charitschkow (1907) ha descubierto que la elevación de temperatura por mezcla con H₂SO₄ concentrado (*número de Maumené*) determinada en un aparato Beckmann (*Quím. inorg.*, tomo I, *Pesos moleculares*) alcanza 2°,2 a 3°,5 para los petróleos destilados (aceite de lámpara y aceites lubricantes varios) y sube a 4°-8°,5 para los productos no destilados (nafta bruta, masut, etc.). En ciertos casos puede utilizarse la *reacción de la formolita* y del *ácido nítrico* (págs. 106 y 136).

Estadística. El consumo de aceites minerales va en continuo aumento en todas las naciones.

Los *Estados Unidos de América* en 1909 produjeron 11 millones de barriles de aceites minerales. La exportación fué de 5 millones de barriles en 1910 y 5600000 en 1911.

Francia importó 144600 t de aceites minerales en 1913; 101170 t en 1914; 106610 t en 1915, y 170014 t en 1916; exportó 7937 t en 1913; 6579 en 1914 y 4665 t en 1915.

20°), con poca parafina, y así se congela difícilmente en invierno y no obstruye los tubitos abductores del lubricante.

La administración ferroviaria italiana exigía en otro tiempo aceites minerales rusos, porque se congelan a menos de -10°, mientras los americanos se congelan a 0°; no deben contener agua, y por lo tanto no deben formar espuma ni dar sacudidas al calentarse a 129°, no deben formar depósito, ni aun después de un reposo de 48 horas; la viscosidad debe ser por lo menos 8 veces superior a la del agua, deben ser perfectamente neutros, no deben contener aceite de esquisto o de resina, ni aceites vegetales o animales ni aceites de alquitrán; no deben ser en modo alguno secantes al aire (extendida una gota sobre un cristal) ni tener densidad superior a 0,91, ni inflamabilidad inferior a 150 ó 180°; no deben contener más de 10 % de aceites ligeros que destilen antes de 310°; agitando el aceite con agua, deben separarse de prisa, sin que el agua quede blanquecina.

La investigación del *aceite de resina* en los *aceites minerales para automóviles* es muy importante y se practica así: 5 g del aceite mineral sospechoso se calientan al baño maría con 25 g de alcohol al 60 %, hasta 40-50°; agitando luego fuertemente se forma una emulsión, y una vez fría se filtra. De la porción filtrada, se elimina el alcohol al baño maría, se deja enfriar y se añaden gota a gota 2-3 cm³ de sulfato dimetilico: si existía aceite de resina aparecerá una coloración roja.

Alemania en 1909 importó 216987 t de aceites minerales; 236516 t en 1910; 260242 t en 1911, y produjo 85850 t en 1910 y 93889 t en 1911 por 17000000 ptas. Mientras antes de la guerra el precio era de 20-30 pesetas el quintal, durante la guerra excedió de 400 ptas. y los ferrocarriles de Baviera lubricaron los vagones con aceites de alquitrán de hulla convenientemente preparado.

La *Argentina* en 1909 importó por 12500000 pts. de aceites minerales.

El *Brasil* importó por 7000000 pts. de aceites minerales en 1909.

Italia tuvo la siguiente importación de aceite mineral: 29250 t en 1905; 40467 t en 1908; 49181 t en 1910; 60311 t en 1912; 58098 t en 1913; 60874 t en 1914; 80020 t en 1915; 67699 t en 1916; 75764 t en 1917.

La importación *española* de oleonaftas, aceites lubricantes minerales y vaselinas fué de 9983549 Kg en 1911, 11394754 Kg en 1912, 12432046 Kg en 1913 por 5345779 ptas.; 12353352 Kg en 1916, 8751042 Kg en 1917, 4405670 Kg en 1918, 14308458 Kg en 1919 por 6152637 ptas. (procedente en su mayor parte de los E. U. de América).

B) **Vaselina** (o *grasa mineral*). Fué preparada por primera vez por *Chesebrough* en 1871 y forma una masa mantecosa constituida casi exclusivamente por varios hidrocarburos saturados elevados.

Preparase, especialmente en América, calentando en calderas abiertas, a fuego directo, ciertas clases claras del petróleo bruto de Pensilvania, inyectando en la masa una corriente de aire caliente y continuando la evaporación hasta alcanzar la consistencia o el peso específico deseado (0,86-0,87). Luego se decolora la masa haciéndola pasar repetidamente y aun caliente, por carbón animal u otros decolorantes (pág. 134). Preparase también partiendo de residuos de petróleos de Galitzia o de Alemania, diluyéndolos en bencina y refinándolos repetidamente con ácido sulfúrico concentrado. Funde a 33-40°.

También se encuentra en el comercio una *vaselina artificial* obtenida disolviendo parafina o ceresina en aceites de parafina; y se distingue de las vaselinas naturales en que estas últimas son pegajosas e hilantes y la artificial no lo es. Las naturales presentan a 60° una viscosidad (Engler) de 4,5-7,5; las artificiales poco más de 1; estas últimas contienen 11-35 % de las naturales 63-80 % de parafina insoluble en alcohol al 98 % a 0°. La vaselina natural, una vez disuelta en éter, precipita con alcohol una masa pegajosa y el líquido queda turbio; la artificial precipita en copos y el líquido queda limpio.

Hoy día se prepara también el *aceite de vaselina gelatinizado* y transparente, que no abandona parafina ni aun agregándosela en cantidad prudencial; obtiéndose calentando el aceite de vaselina a unos 200° (a veces con adición de un poco de ácido sulfúrico) y adicionando en el momento oportuno a la masa una pequeña cantidad de jabón.

Para decolorar la vaselina y el aceite de vaselina, véase lo que antes se ha dicho.

La vaselina se utiliza en farmacia para preparar pomadas medicinales y en la industria para preparar otras pomadas y lubricantes, y se emplea en gran cantidad para untar los objetos metálicos a fin de preservarlos del moho o de la oxidación; también se emplea en la fabricación de pólvoras sin humo.

Italia ha importado las siguientes cantidades de vaselina:

Año		1908	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
Vasel. natural	{ Quintales	348	717	423	452	330	990	1069	3276	1895
	{ Valor L.	52 200	—	63 450	—	46 200	—	171 040	—	663 000
Vasel. artificial	{ Quintales	757	881	816	642	512	166	1 811	434	1 517
	{ Valor L.	62 074	—	63 648	—	40 960	—	199 210	—	455 000

En 1910 Alemania produjo 5292 t de vaselina por valor de 900000 ptas. Francia importó 173 t en 1913, 70 t en 1914, 935 t en 1915, 828 t en 1916 y exportó 107 t en 1913 y 156 t en 1916. Las cifras correspondientes a España se han dado englobadas con las de aceites lubricantes (pág. 140).

C) **Parafina.** Fué descubierta por *Fuchs* en 1809, en el petróleo, y *Reichenbach* la obtuvo del alquitrán de madera en 1830 y demostró su gran importancia como materia para el alumbrado.

Obtúvose más tarde destilando lignitos y esquistos bituminosos. Hoy se prepara en gran parte de los aceites minerales más densos, americanos, (desde 0,8583 de densidad) que abandonan por enfriamiento escamas de parafina.

La *parafina dura* funde a 54-60°, tiene un peso específico de 0,898-0,915, forma una masa blanca, translúcida, y sirve para la preparación de las bujías de parafina; es soluble en el éter (1,95 %), en la bencina de petróleo (11,7 %), en sulfuro de carbono (13 %), en trementina (6 %), en toluol (3,9 %), en cloroformo (2,4 %), en benzol (2 %); es muy poco soluble en alcohol (0,22 %), en ácido acético (0,06 %), en acetona (0,26 %), en anhídrido acético (0,025 %). En 1912 *Mabery* pudo aislar los siguientes hidrocarburos destilando fraccionadamente la parafina en el vacío: tricosano (tabla de la página 47), tetracosano, pentacosano, exacosano, octocosano y nonocosano (que funde a 62-63°).

La *parafina blanda*, de punto de fusión 42-48° y peso específico 0,88-0,89, úsase para adiccionarla a las bujías de cera y estearina, para impregnar fósforos de madera, en los aprestos y para evitar la formación de espuma en la concentración de los zumos azucarados; sirve también como aislador eléctrico y como baño frío en la fabricación del *vidrio endurecido*.

La mayor parte de la *parafina* y del *aceite de parafina* se obtiene de la *ozokerita*, del alquitrán de destilación de los lignitos de Sajonia y Turingia (*Schwelkohle* de los alemanes, de los cuales las mejores clases se llaman *piropisitas*) y de los esquistos bituminosos de Escocia y de Australia además del bogheadcoal y de los residuos de los petróleos americanos y austriacos (1).

I. **Parafina de los residuos del petróleo.** Usase a tal fin un aparato de tres cilindros verticales concéntricos; por el interior y por el exterior circula una solución frigorífica incongelable que posee una temperatura

(1) Se halla también un yacimiento especial de carbón bituminoso muy húmedo y blando en Messel cerca de Darmstadt, formado por un conjunto de arcilla y lignito, pero cuyo betún, al igual que el de los esquistos, es insoluble en los disolventes comunes; este carbón contiene 45 % de agua y 30 % de cenizas y por destilación da 6-7 % de alquitrán y 6 % de gas (pág. 155).

de -20° y sirve para hacer separar la parafina del aceite mineral, que se pone en el cilindro intermedio. (Según *Tanne y Oberländer*, D. R. P. 226136 y 227334, también se obtiene parafina de los residuos del petróleo o de alquitrán disolviéndolos en caliente en bencina y ácido acético glacial; por enfriamiento se separa después parafina, o ceresina u ozoquerita; véase más adelante proceso *Mijs A5*). Para separar de la masa densa enfriada las escamas de parafina del aceite restante, se pasa la masa fría por los filtros a presión (hasta 15 atmósferas) y las hogazas que quedan se exprimen ulteriormente con prensas hidráulicas como se hace con la estearina; finalmente las placas de parafina se disponen sobre grandes cubetas de hojalata en locales tibios, calentados con caloríferos de vapor, donde exudan las últimas porciones de aceites colorados, que escurren de la cubeta y se recogen fuera de la cámara caliente. Según *J. Weiser* las prensas hidráulicas se substituyen ventajosamente por tubos filtrantes de exudación envueltos por tela, a través de los cuales se empuja la papilla de parafina obtenida triturando los panes de los filtro-prensas; la parafina que queda en los tubos filtrantes se separa luego con vapor y se envía a las cámaras de exudación. Los aceites exudados son refinados para obtener aceites minerales lubricantes (pág. 113).

La refinación de la parafina exudada se lleva a cabo con ácido sulfúrico y con decolorantes, como se dice más adelante para la ceresina. Si los residuos de petróleo se destilan en el vacío se obtienen aceites minerales que dan mayor rendimiento en parafina. Según *Tanne y Oberländer* (D. R. P. 238489 de 1911), de los residuos de los aceites minerales y de los alquitranes de lignito, tratándolos con 10-20% de tetracloruro de carbono, se separa fácilmente con buenos rendimientos la parafina o ceresina.

II. Parafina del alquitrán de lignito y de la piropisita. Este especial lignito, la piropisita, actualmente casi agotado, procede de yacimientos de maderas oleaginosas y resinosas, que según *Potonié y Heinhold* se fosilizaron durante la época terciaria. Extraíase de las minas de Sajonia y Turingia en estado húmedo (hasta 55% de agua), especialmente en los alrededores de Halle a S., donde hay yacimientos a la profundidad de 35-40 m, de 2-5 m de espesor, que se extienden hasta casi 1 Km² y forma una masa pardo negruzca, más o menos plástica, untuosa al tacto, que cuando seca resulta friable y fácilmente inflamable; tiene una densidad de 0,9-1,1. Cuando está seca, cede al alcohol 20% de su peso, de una substancia que funde entre 75 y 86° y que por destilación da aceite de parafina (1). La destilación industrial de estos lignitos más o menos grasos

(1) *E. Erdmann* da los siguientes resultados de análisis y de destilación referidos a substancia seca (la humedad es de 33-35%):

	C %	H	O	S (volát.)	cenizas	alquitrán	cok	gas
Piropisita.	71,12	11,63	9,43	0,10	7,72	65 %	20 %	15 %
Lignitos bitumin.	64,83	7,62	19,18	0,48	7,89	38 %	42 %	20 %

El contenido en azufre del lignito bituminoso nunca excede de 2% en conjunto. Los productos de destilación de los *lignitos bituminosos* están formados por 40-50% de *agua ligeramente alcalina* (2-3% Bé con 0,03-0,07% NH₃) de la cual no conviene extraer el amoníaco y sólo puede servir para el riego de los terrenos

o de los correspondientes betunes, ha sido iniciada racionalmente en Sajonia y en Turingia en 1858 por C. A. Riebeck (después de diversos fracasos de otros técnicos que creían erróneamente poder destilar del modo común cualquier forma de lignito) y perfeccionada luego por Wernecke. La destilación de los lignitos una vez triturados (1) se verificaba en grandes retortas verticales de material refractario (chamota), de 8 m de altura y 2 m de diámetro, dispuestas en un horno especial para calentar las paredes externas por circulación racional de los humos calientes del hogar. En el interior de la retorta existe una serie de anillos cónicos de fundición de diámetro inferior en 12 a 20 cm al de la retorta, situados uno encima de otro a conveniente distancia (v. la figura de un aparato semejante usado para destilar el serrín de madera, en el cap. del ácido acético). El lignito triturado, con no menos de 30 % y no más de 60 % de agua se carga por la parte superior y baja gradualmente por el espacio libre anular comprendido entre las paredes de la retorta y los bordes de los anillos. Cuando llega a la parte inferior está ya convertido en cok, que se des-

contiguos a la fábrica, pero con frecuencia constituye un residuo molesto que hay que airear y filtrar antes de enviarlo a los ríos, o bien se vierte sobre montones de cenizas.

Un quintal de lignito bituminoso da 13-14 m³ de gas que contiene 10-20 % CO₂ + 0,1-3 % O + 1-2 % hidrocarburos pesados + 5-15 % CO + 10-25 % CH₄ + 10-30 % H + 10-30 % N + 1-3 % H₂S y tiene un poder calorífico de más de 3000 cal por m³; sirve también para motores de gas una vez purgado del H₂S, con un consumo de unos 1-1 1/2 m³ por caballo hora (una retorta en 24 horas consume unos 30 quintales de lignito, y produce unos 400 m³ de gas). De los gases se elimina el amoníaco lavándolos con agua.

El cok que queda de la destilación, una vez apagado, contiene aprox. 20 % de agua y productos volátiles, 20 % de cenizas y 60 % de carbono; cuando está seco tiene un poder calorífico de unas 6000 calorías, y para muchos establecimientos la venta de este cok como combustible constituye el beneficio de la industria.

(1) Hoy día que los yacimientos de *piropisita* están casi agotados y que la industria de la parafina en Sajonia y Turingia ha debido sufrir primero la competencia de la ozokerita (desde 1870) y después la más grave (desde 1880) de la parafina americana extraída de los petróleos del Ohio y que ha invadido todos los mercados del mundo, se ha descubierto que destilando la *piropisita* se destruye una buena parte de parafina y en cambio se obtenía un rendimiento mucho mayor extrayéndola directamente del lignito mediante disolventes especiales (bencina, tolueno, alcohol, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, acetona, etc.), los cuales, destilados, dejan una masa blanca de gran valor, la *cera montana* (*Erdwachs* o *Montawachs*), semejante a la *ceresina* o cera mineral. El remedio para la crisis de la parafina de Sajonia y Turingia ha llegado demasiado tarde, cuando ya estaba agotada la *piropisita* y se habían dilapidado con la destilación verdaderos tesoros de parafina. Actualmente se benefician, con el mismo objeto, otros yacimientos de lignitos y la parafina se extrae con bencina, en caliente; la solución de betún obtenida se purifica primero por enérgico enfriamiento, separándose así las parafinas y quedando en disolución las resinas, que se recuperan por evaporación del disolvente; tienen un punto de fusión de 50-60° y forman el 15-25 % del betún bruto. El betún separado en frío se redissuelve en bencina, se trata con ácido sulfúrico, primero a 50° Bé, luego a 60° Bé (parece que el uso del oleum no da buenos resultados), agitando siempre la masa y calentando lentamente hasta la ebullición; se agrega carbón animal, se filtra y se pasa por tierra de Florida (pág. 134); neutralízase haciendo burbujear a su través un poco de gas amoníaco y finalmente se destila el disolvente; así queda una cera o parafina amarillenta o casi blanca, de punto de fusión 82-85° (D. R. P. 216281 de 1907).

carga de vez en cuando mientras prosigue por arriba la carga de lignito; los productos gaseosos se desprenden a 140-150° por un gran tubo en la parte superior y los productos líquidos (alquitrán) corren hacia abajo por las paredes de los anillos y se recogen en un tubo inferior. La temperatura de la retorta se mantiene más bien baja (al rojo oscuro). El cok se descarga cada hora por un cono inferior, a la temperatura de 400° y luego se apagaba con agua. Los vapores de la destilación eran llevados por un aspirador a los aparatos de gradual condensación, formados por tubos de hierro superpuestos en cajas con una superficie de enfriamiento de 80-100 m². Los gases no condensados eran conducidos al hogar para el caldeo del horno, realizando así una economía de combustible. Así, antes se consumían 50-60 quintales de carbón de mala calidad por cada 100 quintales de lignito destilado; luego se consumieron sólo 10-12 quintales con menos mano de obra (1 operario por cada 20 hornos) y mayor rendimiento en los hornos (más de 25 %). Los gases que proceden del hogar y que envuelven los hornos o las retortas tienen una temperatura de 500-700° (1). Usanse baterías de 10-12 retortas por cada sistema de condensación. En cada horno se destilan 35-40 quintales de lignito en terrones como nueces cada 24 horas. Los lignitos que se destilan hoy día dan sólo 4-8 % de alquitrán.

El *alquitrán de lignito* obtenido es de color pardo amarillento, y hasta negro, y de olor especial; se liquida entre 15 y 30° dando fluorescencia vercosa. Tiene un peso específico de 0,850 a 0,910 a 44°.

Posee reacción alcalina (debida al amoníaco, a la etilamina, etc.) y contiene aproximadamente 20-25 % de parafina (2); destila entre 80 y 400°, pero la mayor parte entre 250 y 350°; su olor es desagradable, a veces de hidrógeno sulfurado. Los mejores lignitos dan alquitrán menos denso. Según la naturaleza del alquitrán, que previamente se lava con ácido y con agua (3), se obtiene de él parafina de las siguientes maneras (véase destilación del alquitrán en la parte III de esta obra (tomo II):

(1) Para cada clase de lignito y para cada tipo de horno se deben hacer ensayos preliminares para encontrar la temperatura más apropiada para lograr la exacta descomposición del betún y obtener así un alquitrán pobre en benzol y homólogos, naftalina, etc. (producidos por excesiva temperatura; pero la ausencia de estos productos indica una temperatura de destilación demasiado baja y entonces los productos condensados elevados de la serie del metano contienen betún inalterado y los gases contienen algo de etileno y acetileno, mientras con temperatura demasiado elevada los gases contienen algo de hidrógeno e hidrocarburos ligeros). Se intentó también la destilación en presencia de vapor de agua, pero sin ventaja, porque se hallaba mucho betún inalterado junto con alquitrán y no se obtenían aguas amoniacales, que en cambio abundan en la destilación de los esquistos de Escocia con el vapor.

(2) En estos alquitranes y betunes de lignito *Krämer* y *Spiller* (1902) hallaron un éter y el correspondiente ácido monobásico y no hallaron glicéridos ni ácidos polibásicos: *Hübner* (1908) halló dos cetonas (C₁₁H₂₂O y C₁₂H₂₄O) y un ácido húmico con 8,39 % de azufre, pero otros investigadores hallaron también sólo 5 % y 1,7 % de azufre.

(3) La purificación ácida de los *alquitranes de lignito* y de sus productos de destilación se lleva a cabo con tratamientos ácidos y alcalinos. La primera acidificación se practica con 1/4-1/2 % de ácido sulfúrico a 50° Bé, que expulsa los vestigios de agua y una parte de los productos básicos (piridina); el segundo tratamiento con 3-5 % de ácido sulfúrico de 66° Bé (en dos porciones) sirve para expulsar todos los restantes productos básicos, una parte de hidrocarburos no

1.° Al betún o alquitrán de lignito se agrega para la destilación 0,2-0,5 % de cal apagada o de sosa cáustica sólida para fijar el ácido sulfúrico y parte de la cresota. Destilase hasta que queda un residuo seco (cok de caldera). Para destilar 25 quintales de alquitrán precisan unas 10 horas y unos 6 quintales de residuos de carbón (menudo de carbón),

saturados que de otra suerte por oxidación y resinificación teñirían de oscuro los aceites; el ácido sulfúrico concentrado produce también una ligera oxidación como lo prueba el fuerte olor de SO_2 , y fenómenos de polimerización y sustitución. El tratamiento ácido se lleva a cabo en frío, a no ser para el alquitrán directamente y para las masas brutas de parafina que requieren un tratamiento en caliente. Las peces y las resinas que se forman por el tratamiento con ácido sulfúrico son insolubles y se depositan sobre las paredes de las vasijas. Se decanta al cabo de 3 horas de reposo, se lava dos veces con agua (acaso adicionada con un poco de hidrato de calcio) para eliminar los últimos vestigios de ácido, y luego se trata con 4-6 % de solución de sosa cáustica (38-40° Bé). El tratamiento con álcali nunca se hace directamente sobre el alquitrán, sino sólo sobre los productos de la destilación, y precisamente primero con una pequeña cantidad de álcalis (o soluciones alcalinas regeneradas) y luego con la gran masa de álcalis; así se eliminan, a las tres horas de reposo, las llamadas *creosotas*, que dan mal olor y color al aceite y están formadas por fenol y sus homólogos. No conviene hacer primero los lavados con álcalis y luego con ácidos, porque existen productos solubles en álcalis y ácidos y entonces es más económico eliminar primero la mayor parte con ácido sulfúrico y luego los remanentes con sosa, porque éstos son menos solubles y más fácilmente eliminables, y luego en la redestilación de los aceites tratados ocurren menores descomposiciones secundarias (por los residuos de ácido).

El tratamiento con ácidos se efectúa en recipientes de hierro cilíndricos de fondo cónico y revestidos interiormente de plomo puro de 4 mm de espesor y se agita con corriente de aire por media hora aprox. por cada tratamiento.

Cuando se tienen alquitranes *exentos de betún* parece ser más conveniente tratarlos con $\frac{1}{8}$ % de ácido sulfúrico de 50° Bé y luego con 3-4 % de ácido de 66° Bé, y por fin con agua caliente adicionada de un poco de lechada de cal, evitando la formación de emulsiones por excesiva agitación; sólo después de tales tratamientos se destila el alquitrán, que así da productos más claros, un rendimiento mayor en parafina y menores pérdidas en gas, etc. Si el alquitrán contiene betún o si se usa la destilación en el vacío no conviene aquel tratamiento preliminar con ácido sulfúrico.

Para eliminar la fluorescencia azul de algunos de los aceites de destilación, antes de entregarlos al comercio, se agitan con 0,25-0,50 % de nitronaftalina, la cual luego por el reposo se separa y se decanta.

Los ácidos negros de desecho se pueden usar para preparar abonos (superfosfatos, etc.); las resinas y peces ácidos se utilizan redestilándolas por $\frac{2}{3}$ y dejando el último tercio como alquitrán o si es más denso como asfalto; algunos mezclan las peces y resinas ácidas con las creosotas alcalinas, se separa el agua (que contiene sulfato sódico) y la resina se destila o bien se quema debajo de las calderas pulverizando con vapor (tiene un poder calorífico de 8000 cal.). La creosota alcalina se utiliza también para impregnar la madera usada en las galerías de las minas. También se puede obtener la *creosota bruta* poniéndola en libertad con ácido sulfúrico diluido o con CO_2 (humos de la chimenea). En algunos casos se obtienen las peces ácidas diluyendo la masa ácida negra en agua, porque no son solubles en el ácido diluido. Estas masas resinosa y peceñas que se separan pueden dar por ulterior destilación diversos productos.

De esos ácidos negros se puede regenerar ácido sulfúrico conc. bastante puro, según la pat. amer. 956 276 de 1910, dejando caer en delgado hilo el ácido negro en una retorta donde se encuentra ácido sulfúrico puro conc. calentado al punto de ebullición, y así destila ácido sulfúrico bastante puro, que se condensa del modo usual (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 435). Según la pat. amer. 956 184 de 1910, se puede descomponer este ácido en caliente para obtener de él SO_2 .

65 de lignito. Basta un operario para cuidar de la destilación en 10 calderas y otro operario para todos los aparatos de condensación. A ser posible se destila en el vacío, pero apurado al principio. En algunos casos se prefiere destilar a la presión ordinaria, pero en ligera corriente de vapor, acaso recalentado. También se emplea hoy día el aparato continuo de *E. Wernecke* (v. cap. del alquitrán). Cuando los aceites de parafina están demasiado baratos, conviene destilarlos a presión para obtener aceites ligeros para alumbrado, etc. (v. nota de la pág. 113: benzol de nafta). Con alquitranes muy densos, para separar mejor la creosota y ciertas sustancias resinosas, se recurre a la destilación en grandes calderas calentadas a fuego directo y haciendo en ellas el vacío. Obtiénese de 25 a 50 % de aceites grasos, 50-65 % de masa parafinosa bruta y 7-9 % de cok, que se quema junto con los gases destilados, para calentar las calderas. La masa de parafina bruta se purifica con ácidos y álcalis o sólo con ácidos y subsiguiente destilación. Así se separa la porción más sólida de la oleaginoso, enfriando la masa en vasijas de 100 a 200 Kg alrededor de las cuales circula una solución muy fría (líquido incongelable de las máquinas de hielo, *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 369 y tomo II, pág. 162). Una vez separada, mediante filtración, la porción aceitosa o mantecosa (que se destila de nuevo para obtener de ella el aceite de lámpara y la parafina de segunda calidad) de la parafina cristalizada, se pasan los panes de ésta a las prensas hidráulicas, comprimiéndolos hasta 150 atmósferas, para expulsar el 20 % de aceite que todavía contienen. Las hogazas que quedan son de color amarillento y se purifican fundiéndolas varias veces con 10-15 % de bencina y pasándolas nuevamente por las prensas hidráulicas, a 200 atmósferas. Para suprimir el olor a bencina se calienta la parafina en cilindros de hierro con vapor a elevada presión y luego la parafina, todavía caliente, se vierte sobre la masa decolorante (carbón animal o residuos de la fabricación del prusiato amarillo o arcillas de hidrosilicatos de magnesio; pág. 134). Sepárase luego la masa decolorante, eventualmente arrastrada, filtrando a través de papel, y se deja luego solidificar en moldes bajos y anchos.

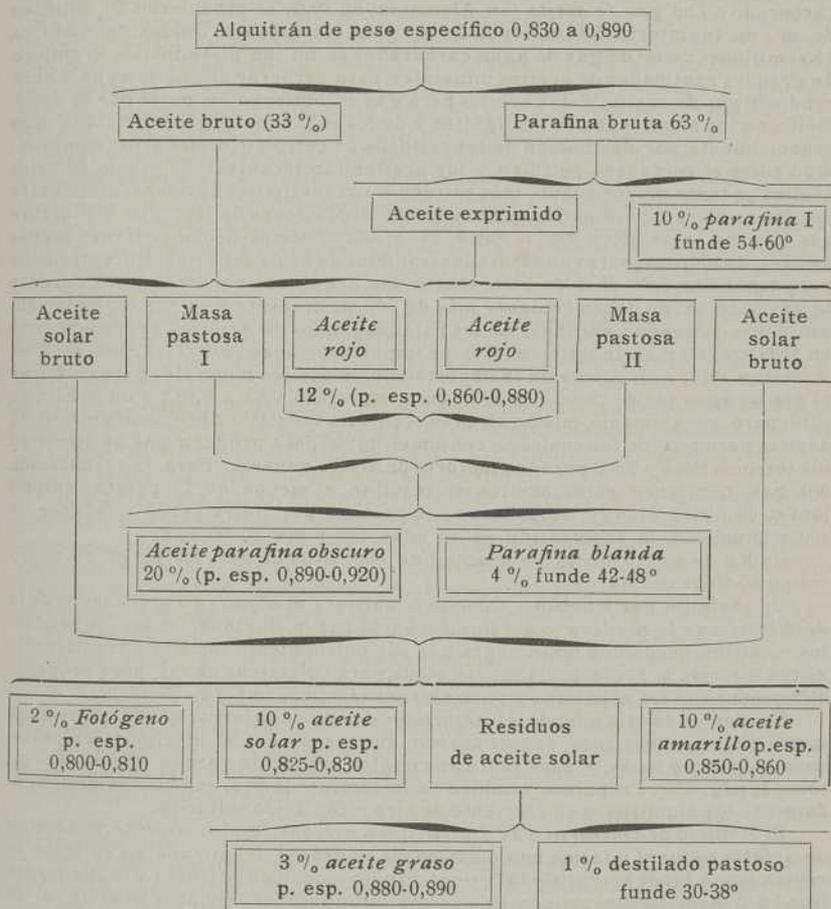
Mijs Ax propuso purificar la parafina bruta tratándola entre 60 y 70° con un disolvente (alcohol metílico, o etílico, o acetona, o ácido acético, o anhídrido acético) ya en estado de fusión, ya pulverizada. La parafina es insoluble en los líquidos citados, y sus impurezas se disuelven en ellos. La parafina así obtenida parece ser mejor que la purificada de la manera corriente.

Algunos destilan el alquitrán, a partir de cierta temperatura, con vapor recalentado; otros, en cambio, sólo destilan del alquitrán las bencinas (*fológeno*) y los aceites ligeros, y el residuo lo enfrían fuertemente y centrifugan la parafina sólida separada para eliminar el alquitrán y los aceites pesados. Cuando se tienen alquitranes muy densos (más de 0,900), *Krey* cree conveniente destilarlos a una presión de unas 10 atmósferas y así se eleva la temperatura de destilación hasta 400-450°. Obtiénese aún 60 % de aceite destilado de peso específico 0,830, muy indicado para preparar gas de aceite (pág. 93); queda en los aparatos 30 % de una brea aceitosa y se desprende 10 % de gas.

2.º Cuando se parte de alquitranes ligeros y muy puros, puede obte-

nerse mayor rendimiento en parafina con menor gasto, tratando directamente el alquitrán con ácido sulfúrico concentrado, lavando luego con agua, y sometiéndolo a destilación fraccionada sobre hidrato de calcio. La cristalización, la compresión y el blanqueo se practican como en el caso anterior.

He aquí un cuadro de los diversos tratamientos, con los rendimientos finales, que comprende una destilación de alquitrán; las llaves comprenden los productos que se elaboran simultáneamente, generalmente por destilación; los productos finales están impresos en caracteres cursivos:



El *fotógeno* es una especie de bencina semejante a la de petróleo, pero obtenida por destilación de la madera, de los lignitos y de los carbones; se emplea en la purificación de la parafina, en la carburación del gas del alumbrado y para quitar manchas. El *aceite amarillo* se usa para la extracción de las grasas y para la limpieza; el *aceite rojo* (de 0,860 a 0,880) tiene diversas aplicaciones y sirve para fabricar el *gas de aceite* (pág. 93); los

aceites grasos y de parafina oscuros (de 0,880 a 0,925) sirven como *aceite para gas* (1) y en la preparación de *grasas para ejes de carruajes*; los amarillos o rojos (0,880-0,900) sirven como lubricantes más finos.

Del lavado con álcalis o con ácidos del alquitrán y de las porciones destiladas, se obtienen masas resinosas con cantidades diversas de aceite de creosota y destilándolas a diversas temperaturas, se obtiene el *alquitrán de asfalto* o *betún artificial* (2) que se emplea en la fabricación de *cartones*

(1) **Aceites para gas.** Desde que en las fábricas de gas del alumbrado se comenzó a mezclar el gas obtenido por destilación de la hulla con *gas de agua* carburado o con *gas de aceite* (en Alemania, en 1905, se produjeron 30 millones de m³, en Inglaterra 500 millones de m³ y en los Estados Unidos de América 1550 millones de m³ de gas de agua carburado) se ha ido diseminando el empleo de grandes cantidades de aceites minerales para carburar el gas de agua y para producir gas de aceite. Estos aceites para gas se obtienen en parte por la destilación de los alquitranes de los lignitos y de los esquistos (págs. 142 y 154) y más especialmente por destilación de los residuos de petróleo (*aceite solar* comprendido entre el verdadero petróleo y los aceites lubricantes). El precio de estos aceites es tanto mayor cuanto más estrechos son los límites de temperatura entre los cuales hierven; ordinariamente se hallan oscilaciones de 100°, y es indiferente que hiervan entre 200 y 300° o entre 250 y 350°; además deben contener menos de 25 % de hidrocarburos no saturados (solubles en ácido sulfúrico concentrado de peso específico 1,83) pues de otra suerte dan demasiado alquitrán o cok durante la gasificación; no deben contener más de 3 % de creosota y en cambio es beneficioso que contengan parafina. En los Estados Unidos de América se consumieron en 1908, 600 000 t; en Inglaterra (1906) se importaron unas 220 000 t, 320 000 en 1909, 260 000 en 1910; y en Alemania la importación de aceites minerales para carburar el gas de agua fué de 29 600 t en 1908 (peso específico 0,83 a 0,88); y de 46 500 t en 1910, pero en Alemania mismo se producen otras 300 000 t aproximadamente de aceites para gas, de las cuales se consumen 13 000 para producir gas de aceite en los ferrocarriles y 9 000 para los motores de aceite mineral. Para la carburación del gas, convienen estos aceites si resultan a menos de 12 pesetas quintal (antes de 1914). El *unto para carros* importado por Italia oscila alrededor de 300 t anuales y la exportación es de unas 120 t por 20 000 liras.

Un Kg de aceite medio de petróleo da 600 litros de gas, 300-400 gr de alquitrán y 40-60 gr de cok.

(2) **Asfalto, pez y betún.** Cuando se calienta el *alquitrán* procedente de la *destilación de la madera* (o del lignito) hasta haber eliminado todos los productos volátiles, queda una masa negra que por enfriamiento toma una consistencia vítrea y forma la *pez*, especialmente usada para calafatear naves, para preparar el bramante de los zapateros y para obtener másticos impermeables.

Cuando se destila a fondo el *alquitrán de carbón mineral* queda un residuo negro, más o menos duro, *pez de carbón*, que sirve para el asfaltado ordinario, para barnices y lacas, y para fabricar conglomerados de carbón (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 653). Prepárase también expresamente la *pez*, calentando prolongadamente los alquitranes en corriente de aire o con ácido sulfúrico.

El *betún* (o *pez mineral* o *de Judea*) lleva a veces, impropriamente, el nombre de *asfalto natural* y forma una masa parda negruzca, frágil, que en caliente se reblandece y funde entre 100 y 135°; tiene un peso específico de 1,10 a 1,20 y una dureza igual a 2. Arde fácilmente con llama muy fuliginosa; es insoluble en el agua, en los álcalis y en los ácidos; es poco soluble en alcohol y en éter; es solubilísimo en benzol, sulfuro de carbono y trementina (en ésta deja de ser soluble cuando ha sufrido la acción de la luz, y de aquí su empleo en fotolitografía). El mejor betún se encuentra en la superficie del mar Muerto, en Palestina, pero aun más en el *lago de la pez* de la isla de la Trinidad, que tiene una superficie de 50-60 Ha y una profundidad de 50 m, y forma una masa casi dura; abunda también en Siria y en el Utah (América), en Venezuela (en la provincia de Bermúdez hay dos lagos inmediatos, uno de 50 Ha y el otro de 300, en los cuales el estrato de betún es de unos 1,5 m, es más puro que el de la Trinidad, con 3-4 % de cenizas, de composi-

impermeables para techumbres, en impermeabilizar las construcciones de madera y aun de mampostería, interponiendo un ligero estrato en el punto

ción irregular, pero del mismo origen, es decir, de un petróleo rico en asfalto), en Cuba y en Dax (Francia). El de la Trinidad es el mejor de todos y contiene 40-50% de betún puro, 30% de substancias minerales, y el resto de substancias orgánicas y agua. En el mismo lugar de producción se extrae con la pala en trozos pardo-negruzcos y se forman montones, mientras las partes excavadas lentamente se llenan espontáneamente. Alguna vez el lago ha rebosado hacia el mar. El derecho de explotación pertenece a la New-Trinidad Lake Co. (que paga al Gobierno inglés 6,25 ptas. por tonelada). Con una teleférica de un Km de longitud se conduce al embarque o bien se refina toscamente, fundiéndolo a 160-170° en calderas abiertas para separar una porción de substancias minerales, y así la proporción de betún puro se eleva hasta 56-58% (*Trinidad épuré*), se resblandece a 85-95° y el peso específico oscila entre 1,40 y 1,43; la porción soluble en éter de petróleo lleva el nombre de *petróleo* y está constituido por hidrocarburos líquidos de la serie $C_n H_{2n-4}$, mientras la porción insoluble se llama *asfalteno* y está constituido por substancias sólidas, en parte oxigenadas y que se oxidan al aire. Hasta ahora de ese lago se han extraído más de un millón de toneladas de asfalto, y el nivel del lago ha bajado en unos 1,5 m; en parte está cubierto de vegetación; actualmente la extracción anual es de 250 000 t de betún.—Reconócese el mayor o menor empeoramiento por la acción del tiempo, del aire y de la luz sobre el betún natural, determinando la cantidad de *carbenos* que contiene, es decir, de productos solubles en sulfuro de carbono e insolubles en tetracloruro de carbono.

El betún puro se emplea para fabricar lacre negro, lacas y barnices negros y para preparar negro de humo: las calidades menos puras sirven para revestir construcciones de madera (barcas, postes telegráficos), cartones, techumbres, muros húmedos, etc.

Para distinguir un betún natural de uno artificial se calienta cosa de 1 g de substancia a 200° y luego se enfría y se pulveriza; tratándolo entonces con 5 cm de alcohol al 80%, si éste se tiñe de amarillo con fluorescencia, el betún era artificial, y si queda casi incoloro, el betún era natural.

Con el nombre de *asfalto* (natural) deben entenderse los minerales, rocas porosas y tierras que contienen betún. Las *rocas bituminosas* son menos porosas (areniscas) y el betún que retienen (10-15%) fluye fácilmente cuando se calientan en hornos especiales o con agua; las *rocas asfálticas* en cambio son de caliza porosa impregnada de betún (6-12% y a veces hasta más de 20%) que no fluye al calentarlas y sirven para la preparación del *mástico de asfalto* mediante pulverización y fusión homogénea con cierta cantidad de betún. Este mástico se enfría en moldes y sirve directamente para la pavimentación de calles y terrazas, mezclado o no con arena o cascajo pequeño. También el polvo de asfalto puede servir directamente para los pavimentos, esparciéndolo en caliente y comprimiéndolo con dobles rodillos de fundición, de mucho peso, calentados interiormente.

En California se preparan grandes cantidades de *asfalto artificial* insuflando prolongadamente aire en los aceites minerales oscuros (p. esp. 0,9333-0,9859) calentados en retortas hasta 650°.

Fundiendo colofonia a 250° y agregando azufre se obtiene un asfalto semejante al de Siria, que se emplea en fotografía.

El asfalto natural abunda cerca de Neuchâtel, en el departamento del Ain (Francia), en las proximidades de Hannover, y en Italia, en Lettomonapello (el producto de esta localidad se elabora en S. Valentino, cerca de Chieti), especialmente en Ragusa y Castelluccio, cerca de Modica (en Sicilia, prov. de Siracusa). Estas rocas asfálticas sicilianas están constituidas por caliza más o menos dura impregnada de 7-14% de betún, y hasta 1858 sirvieron casi exclusivamente, y hoy día todavía en parte, como piedra de construcción. Los primeros terrenos fueron adquiridos por la Comp. Génér. de Asphaltes de France, que en 1903 cedió sus minas a la Val-de-Travers Asphalt Paving Comp. Limited, de Londres, que la usaba para la pavimentación de las calles, junto con los asfaltos de Val-de-Travers (del cantón de Neuchâtel, en Suiza) y de Seyssel-Pirimont (departamento del

de separación de la mampostería enterrada y la aérea, para impedir que la humedad suba a los pisos superiores; se utiliza también en las fábricas de ultramar.

Ain, en Francia); otros terrenos fueron concedidos en 1872 y más tarde a otras sociedades francesas (*Aveline*), inglesas, alemanas y sicilianas, que exportaron casi todas la roca en bruto: esa exportación en 1878 fué de 1782 t, en 1882 de 2186 t, en 1894 de 26587 t, por 664675 liras; en 1897, 12140 t; en 1899, 47440; en 1903, 55307 t; en 1905, 72746 t; en 1908, 89808 t por 2200296 liras; en 1909, 85947 t, repartidas así: 47759 t a Alemania (Hamburgo), 10125 t a Londres, 4040 t a Buenos Aires, 3800 t a Bélgica (Amberes), 3000 t a New York, 2800 t a Ruán (Francia), 2720 t a New Orleans, 2605 t a Holanda (Rotterdam), 2537 t a Grecia (Pireo), 2014 t a Egipto (Alejandría), 1707 t a Hungría (vía Fiume), 1050 t a las Indias Inglesas (Calcuta), etc. El *precio* medio de esta roca al embarque se calcula en 25 liras la tonelada. Esos yacimientos sicilianos fueron estudiados por *Della Fonte* y *Moschini* en 1884, por *E. Ragusa* en 1901, por *E. Manzella* en 1906, por *G. Maderna* en 1906 y 1909, por *A. Coppadoro* y *F. Schiavo-Leni* en 1908-1910. Para los usos de *asfaltado de pavimentos* estas rocas pulverizadas deben contener menos de 2 % de residuo insoluble en ácido clorhídrico (arcilla y sílice) y excluida la presencia de piratas (porque el aire las transforma en sulfato de hierro soluble y produce disgregación del pavimento) y debe contener más de 8 % y menos de 13 % de betún (extraído con cloroformo en aparato Soxhlet de material bien pulverizado y secado a 100°). En Ragusa la Sociedad Limmer y la Sociedad Sicula, en Catania la casa *Aveline* y Co. y en Pozzallo la casa De Naro Papa exportan asfalto ya pulverizado y preparan *mástico de asfalto* mezclando en caliente el polvo de roca asfáltica con betún de la Trinidad o con betún obtenido destilando las rocas asfálticas más ricas (12-25 % de betún).

Con el nombre de *asfaltita* se debieran indicar ciertos betunes que se encuentran en la naturaleza en filones, y entre ellos *J. Marcurson* (1914) comprende el asfalto y el betún de Siria, la *Gilsonita*, la *Grahamita* y la *Albertita*; son más caros que los otros betunes y sirven especialmente en la industria de las lacas; son más duros y más brillantes que los otros betunes, y se pueden fácilmente pulverizar, lo cual es asimismo importante para la industria de las lacas. Distingúense también químicamente de los asfaltos y betunes por la cantidad de ácidos orgánicos, de azufre orgánico, de substancias solubles en CS₂, CCl₄, y porque contienen menos de 7 % de aceites resistentes al ácido sulfúrico, se deben considerar como productos de descomposición más avanzada que los betunes.

Estadística y precios. Italia ha tenido la siguiente producción de asfaltos y betunes y la siguiente importación y exportación de betunes sólidos:

	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917
Roca asfáltica natural t	162212	181397	171097	119853	47650	16829	
Roca asfáltica pulverizada. »	26137	34648	40573	17290	11279	5607	
Asfalto en panes(mástico bituminoso). »	13953	16612	13961	13772	11460	8477	
Asfalto artificial. »	8580	6200	6000	4700	—	—	
Adobes de asfalto comprimidos »	443	1164	1790	2249	2187	1618	
Betún bruto »	457	549	393	326	355	786	
Betún refinado »	672	283	426	531	775	960	
Betunes sólidos Import. »	3865	3548	4300	2924	4139	1090	1381
export. »	26125	13158	6596	6367	6720	121	111

A pesar de no resultar bien claro de las estadísticas oficiales, Sicilia en 1913 había exportado de Siracusa, Licata, Mezzarelli y Pozzallo 119586 t de roca asfáltica distribuidas así: 12444 t a Austria, 19250 t a Inglaterra, 49089 t a Alemania, 14680 t a Holanda, 7973 t a América, 4101 t a Egipto, etc.

La producción de la *pez* en Italia fué de 7220 t en 1909, de 11964 por 648000 liras en 1912, de 17746 t en 1915 y de 30182 t en 1916 por 3066700 liras.

Inglaterra importó 68389 t en 1909 y 69398 t en 1910 por 4200000 liras de *asfalto* y *betún* y 12000 t de *pez* (excluida la del alquitrán de carbón) por 1650000 liras (contra una exportación de 18000000 de liras). En 1909 produjo 2967000 t de esquistos aceitosos, en 1910, 3130000 t por 10750000 liras, en 1913, 3280143 t y en 1914, 3268666 t por 20931000 liras.

En Alemania, en 1910, había 15 establecimientos que elaboraban *rocas asfal-*

III. Otro manantial importante de *parafina* está constituido por los **esquistos bituminosos** que abundan especialmente en Escocia, en el condado de Lothian en Broxburn, en Bathgater, etc., donde forma yacimientos a 600 y hasta 1200 m de profundidad, de 2 a 4 m de espesor, que se extienden en una longitud de 8 a 13 Km. Ya en 1848, *Young y Meldrum* habían iniciado la elaboración y purificación de un aceite especial que fluía por la superficie del terreno, cerca de Derbyshire (nota de la página 95) y una vez agotado este depósito, no hallando otro, lograron el mismo objeto de preparar aquellos aceites minerales, que ya se habían introducido en el alumbrado, destilando el *cannelcoal*; pero este procedimiento daba rendimientos muy bajos, aunque fueran remunerativos. Hacia 1860, descubrieron que los interesantes yacimientos escoceses de *bogheadcoal* daban un rendimiento en aceites muy superior al *cannelcoal*, y en 1864 y 1866 se fundaron las dos fábricas de Bathgater y de Addiwell, que pronto alcanzaron fama universal. Los yacimientos de *bogheadcoal* se agotaron en 4 o 5 años, pero fueron substituídos por los más abundantes, aunque menos remunerativos, de *esquistos bituminosos (shale)*, en que Escocia es tan rica. Estos esquistos se han formado por lenta deposición de peces en el fondo del mar, con interposición de depósitos de arcilla que aun hoy llevan la impronta de aquellos peces. Tales esquistos tienen aspecto negro-griseo o pardusco, la constitución lamelar y el peso específico de 1,71-1,87 (1). La invasión del petróleo americano

ticas (que costaban a 10,60 libras la tonelada), y precisamente 76964 t en 1909 (que dieron 4400 t de asfalto) y 81335 t en 1910 (que dieron 4640 t de asfalto). En 1908 importó 130062 t, en 1909, 98370 t (y exportó 14200 t), y produjo 103000 t en 1905, 89000 t en 1908 por 1000000 de pesetas y 77500 t en 1909.

España había exportado 2302 t de alquitranes, esquistos y betunes minerales en 1909, 3680 t en 1910, y 2195 t, de valor 550000 ptas., en 1911. Después ha exportado 1136 t en 1916, 752 t en 1917, 191 t en 1918 y 182 t en 1919 por 45474 pesetas. La importación española de alquitranes y breas de petróleo, creosota impura, asfaltos, betunes y esquistos fué de 25780 t en 1911, 35567 t en 1912, 34453 en 1913 por 2975027 pesetas; 37708 t en 1916, 21901 t en 1917, 47822 t en 1918, 56677 t (proveniente en su mayor parte de Inglaterra) en 1919 por 4534193 pesetas.

El precio del alquitrán era de 8 a 18 pesetas el quintal; el de la pez Arcángel I, 28 pesetas; el de la sueca, 23 pesetas; el de la pez de carbón, 5 a 6 pesetas; el de la pez de lignito, 6 a 8 pesetas; el de la pez de estearina, 18 a 36 pesetas; el del asfalto de Siria I, 85 pesetas, y el del asfalto en polvo finísimo, 175 pesetas: todo esto antes de 1914.

(1) En Francia, los esquistos bituminosos, que abundan en la cuenca de Autin y en Buxières-les-Mines (en Allier), forman dos estratos de 1-2 m de espesor, que se extienden por una superficie de 18000 Ha, y los mejores estratos se encuentran a 80 m de profundidad; comenzaron a explotarse en 1837, por *Selligne*, a consecuencia de los estudios de *Reichenbach* (1830), y la industria floreció hacia 1860; en 1864 se destilaron 128550 t de esquistos, produciendo 4750 t de aceites brutos, destinados especialmente a las grandes ciudades para producir gas de aceite. La invasión de los petróleos americanos también trastornó a esta industria, que hoy día solamente persiste merced a la protección arancelaria, y por haber adoptado los hornos de destilación de Escocia (fig. 103) que dan mayor rendimiento.

En Australia, especialmente en las proximidades de Sydney, en Nueva Gales, se hallan yacimientos, de espesor desde pocos centímetros hasta 2 m, de esquistos bituminosos que según *Potonié* tendrían su origen en algas aceitosas, y por lo tanto más que como esquistos, se deben considerar como estratos de carbón de piedra de aquellas algas. Por destilación dan 69 % de aceites, 14 % de gas, 11 % de parafina bruta y 7 % de cenizas.

hacia 1880 creó una grave crisis para aquella industria, la cual se salvó en parte, merced a los perfeccionamientos técnicos introducidos por ingenieros y químicos, especialmente

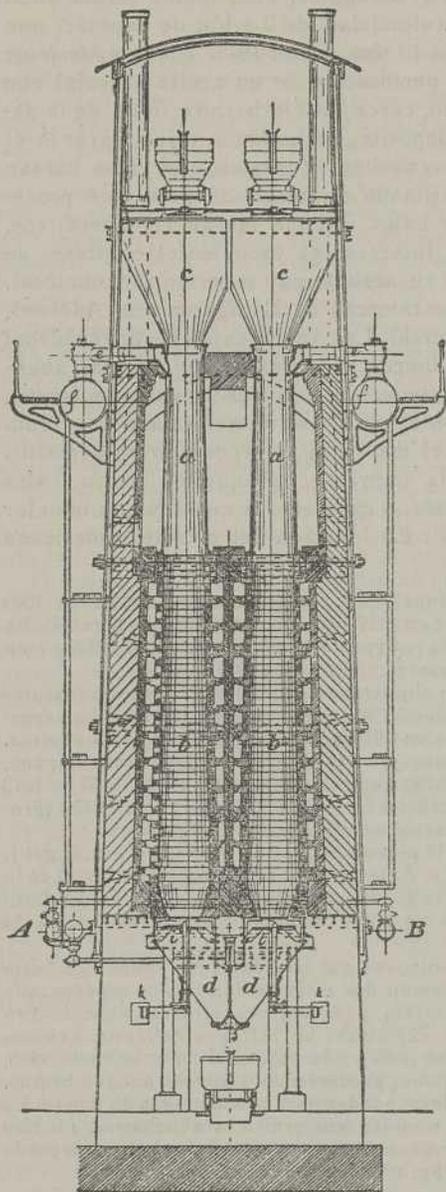


Fig. 103.

Otro esquisto ha dado 2,7 % de agua, 24,3 % de alquitrán y 73 % de residuo (cenizas). Algunos esquistos franceses dan sólo 5,6 % de alquitrán, mientras los australianos dan hasta 60 %, pero pobre en parafina. A diferencia de los lignitos bituminosos, el alquitrán de los esquistos no se puede extraer con disolventes.

por *Beilby N. M. Henderson*, *Crichton* y *Bryson* con la mejor utilización de los productos secundarios de aquella industria, mejorando hornos, aparatos de destilación fraccionada, utilizando las aguas amoniacaes, el alquitrán, el gas, el cok, y los últimos residuos como combustibles y reduciendo al mínimo la mano de obra; el aceite mineral pasó a segunda línea y se atendió a la producción de la parafina y de los aceites lubricantes.

Los hornos y las retortas empleados en Escocia para la destilación de los esquistos bituminosos han sufrido continuos perfeccionamientos. De las retortas horizontales se pasó a las verticales, y entre éstas los tipos más perfectos son las retortas *Henderson*, aplicadas hacia 1895 en Broxburn, y las retortas *Bryson*, aplicadas más tarde en Pumpherstons; unas y otras son un perfeccionamiento de las antiguas retortas verticales de *Young* y *Beilby* (llamadas también retortas *Peutlant*). El horno con las retortas *Bryson* está representado por la fig. 103. Las retortas son de 9 m de altura;

España tiene minas de esquisto en San Juan de las Abadesas (Girona) y otras localidades.

Un esquisto bituminoso de Mid-Lothian (Escocia) ha dado los siguientes resultados de análisis: 20 % de carbono, 0,7 % de nitrógeno, 1,5 % de azufre; el resto, sustancia mineral; no ha cedido al éter sustancia alguna soluble.

su sección es circular con el diámetro medio de 90 cm y contienen $4\frac{1}{2}$ m³ de esquisto en terrones como nueces (las retortas Henderson contienen 3 m³ y las retortas Peutlant menos de 1 m³). Los $\frac{2}{3}$ inferiores *b* de la retorta están formados por ladrillos refractarios (chamota) y la parte superior *a* es de fundición convenientemente enchufada y masticada con la porción de chamota. La forma ligeramente cónica termina superiormente en un gran embudo *c* de plancha metálica que contiene la cantidad de esquisto triturado suficiente para alimentar las retortas durante 24 horas. En la parte inferior la boca de las retortas se estrangula un poco y está cerrada por rejas o por planchas de charnela divididas en dos partes y que pueden abrirse con brazos de palanca *k*, que permiten descargar cada 5-6 horas una porción del esquisto agotado, o bien a más breves intervalos y casi de un modo continuo en la tolva de plancha *d*, donde en parte se enfría; al mismo tiempo por arriba penetra en la retorta nuevo material. Las retortas están unidas dos a dos con las correspondientes tolvas, que tienen una sola boca de descarga *s*. En cada retorta se destilan 5 toneladas de esquisto en las 24 horas. El caldeo de los hornos se lleva a cabo con el gas no condensable proveniente de la destilación que se verifica en los tubos *A* y *B*. Los productos de la destilación se desprenden inferiormente por los tubos *e* y son conducidos por los tubos *f* y por medio de aspiradores a los aparatos de condensación formados por baterías de tubos verticales de hierro de fundición de 60 cm de diámetro al principio y 45 cm al fin de la batería y apoyados en cajones separados, pero contiguos, donde se recogen los diversos productos que se van condensando por el enfriamiento externo con el aire (el enfriamiento externo con agua para disminuir el número de los tubos no ha dado buenos resultados; en cambio algunos usan baterías de tubos pequeños enfriados con el aire). Existen baterías de 40-60 hornos atendidos por 4 operarios de día y 2 operarios de noche (porque las tolvas *c* se cargan de día). Los gases que calientan las retortas tienen una temperatura de unos 700° en la parte baja y de 450° en la alta, y así se evita que el betún fluya antes de la destilación y produzca obstrucción. En algunos casos también se calientan las retortas en el interior con vapor recalentado. Con un trabajo regular, de 100 Kg de esquisto se obtienen 8-10 Kg de alquitrán. El rendimiento es de unos 6% de gas, 8% de aguas amoniacales (carbonato amónico), 12% de aceite impuro; 74% de residuo, del cual 4-5% está formado por substancias combustibles. El aceite bruto contiene menos de 0,03% de azufre; el gas que se desprende contiene: 21-23% CO₂; 1-4% CO; 13-24% H; 1,6 hidrocarburos pesados; 8-20% CH₄; 1,2-4% O; 35-43% N (1).

(1) 100 Kg de esquistos escoceses dan por destilación en los hornos modernos hasta 30 m³ de gas (con los antiguos hornos sólo 14 m³) que contiene por ejemplo 22,08% CO₂ + 1,18% O + 1,38% hidrocarburos pesados + 9,77% CO + 3,70% CH₄ + 55,56% H + 6,33% N. La riqueza extraordinaria en H se explica por haberse hecho actuar el vapor de agua sobre el residuo candente de los esquistos.

El residuo de la destilación de los esquistos no tiene valor alguno, estando constituido casi todo por substancias minerales, y es empleado para rellenar baches en los suelos. Sólo ciertos esquistos dejan un residuo de destilación (cok) con aprox. 12% de substancias combustibles y entonces se quema en los hornos mezclado con combustible mejor.

El aceite bruto, de color verde oscuro, tiene un peso específico de 0,865-0,895 a 44° y a la temperatura ordinaria es pastoso por la parafina que contiene.

Este aceite se trata casi por los mismos métodos usados para el alquitrán de lignito y más precisamente por destilación continua en corriente de vapor, para obtener productos más puros. La primera destilación da: *green-nafta* (0,753) y *green oil* (0,858), que se purifican con ácido y con álcali y luego se destilan de nuevo; el primero da aceite mineral comercial (también da aceite solar), el segundo da aceites ligeros y parafina, que se separa por enfriamiento del *aceite azul*, el cual, después de refinado, sirve como buen lubricante. La parafina se purifica por el procedimiento indicado más arriba (parafina del alquitrán de lignito). El gas que se desprende de la destilación del aceite bruto de esquistos ha dado en un caso la siguiente composición: hidrocarburos pesados 14,5 %, metano 59 %, etano 26,5 %, hidrógeno indicios, y CO, CO₂, O exento; enfriando este gas se obtiene una bencina ligera para automóviles.

De una tonelada de esquisto bituminoso se obtienen aproximadamente 8 Kg de nafta, 115 Kg de aceite bruto (*green-oil*) y 13 Kg de sulfato amónico. De 100 Kg de *green-oil* se obtienen 31 Kg de aceite de arder, 13 Kg de aceite de alumbrado, 11 Kg de aceites medios, 15 Kg de parafina; las pérdidas se elevan a 15-20 % y deja 3 % de cok que sirve como color negro.

En Escocia se explotaron en 1873, 524 t de esquistos aceitosos; en 1893 unos 2 millones de toneladas, y en 1909, 3 millones de toneladas, que dieron 280000 t de aceite impuro. Las refinerías escocesas de aceite de esquisto produjeron en 1908, 90000 t de aceite de arder, 16000 t de aceite para motores, 40000 t de aceite para gas, 40000 t de aceite lubricante, 25000 t de parafina y 60000 t de sulfato amónico. En Italia se produjeron, en 1908, 134163 t de esquistos bituminosos, por valor de 1810000 liras. En Francia se destilaron en 1890, 219000 m³.

En Alemania se destilan anualmente 80000 t de alquitrán de lignito (correspondientes a 600000 t de lignito) y los productos que de él se obtienen (9000 t de parafina, $\frac{2}{3}$ dura y $\frac{1}{3}$ blanda, 5000 t de aceite solar y 35000

El *coste* de 100 litros de alquitrán, comprendido el valor de los esquistos brutos, en 1876, con las retortas horizontales, se evaluaba en 10 ptas., en 1879 con las primeras retortas verticales Henderson a 5,60, en 1897 con los nuevos hornos y retortas a 4,50.

Los gases que se usan para el caldeo de los hornos están formados por 80 % de gas de agua, 20 % de gas de destilación y 2 % de vapores de alquitrán. En algunas fábricas modernas se aumenta la cantidad de gas haciendo llegar al fondo del horno vapor de agua que con el carbón que queda en el esquisto agotado y candente forma gas de agua rico en hidrógeno y en CO.

Las *aguas* de destilación de los esquistos forman % en peso del destilado, tienen una densidad de 4° Bé y contienen amoniaco y piridina. De las aguas se obtiene el amoniaco en estado de sulfato cristalizado, por el mismo proceso usado en las fábricas de gas del alumbrado. Por cada tonelada de esquisto se calcula que se obtienen 5-6 Kg de sulfato amónico, y este producto es para muchas fábricas la única fuente de beneficios. De los gases se obtiene también el benzol, lavándolos en una torre de cok o en un scrubber con aceite de parafina.

de aceites pesados) tienen un valor aproximado de 22 millones de pesetas (1).

Adquiríase el alquitrán, en las destilerías de lignito, a poco más de 1 peseta el quintal, y tratándolo como antes se ha dicho venía a dar 18 a 20 pesetas, calculando como precio medio de venta de la parafina 90 pesetas quintal, del aceite solar 13 pesetas, del aceite amarillo de parafina 16 pesetas, y del aceite oscuro de parafina 13 pesetas.

Pero la gran competencia de Galitzia hizo rebajar el precio de la parafina en 1910 y 1912 a menos de 50 ptas. el quintal.

Existen en diversas naciones esquistos bituminosos especiales que deben su origen a la descomposición de grandes acumulaciones de peces en el fondo de mares, ahora desaparecidos, y estratificados con arcillas, elevados luego por las convulsiones geológicas a la superficie de la tierra y a la cumbre de los montes; en esos esquistos abundan los restos de numerosas especies de peces y aun de algunos vegetales, y el betún o aceite que se obtiene por destilación contiene abundante cantidad de azufre (2-10 %) y de nitrógeno (24 %) orgánicos, que comunican al aceite bruto un desagradable olor y un color amarillo pardusco obscuro de reflejos verdosos.

El yacimiento más abundante de estos esquistos ictiólicos, y que fué industrialmente utilizado para obtener el ictiol (2) (muy usado para la cura

(1) La utilización del carbón bituminoso de Messel (nota de la pág. 141) se realiza de un modo especial, porque se utiliza el vapor proveniente de la desecación del carbón en la parte superior de la retorta vertical para producir gas de agua, inyectándolo por medio de un ventilador en la parte inferior de la retorta donde se encuentra el cok candente, y así todo el nitrógeno abundante de este cok especial se transforma en amoniaco que sale junto con el gas de agua y los vapores de destilación aprox. a $\frac{1}{3}$ de la altura de la retorta (D. R. P. 200602 de 1906). Este método de utilización del nitrógeno del cok deriva del proceso A. Grouven, que lo había patentado en 1878 (y por lo tanto ha precedido al proceso Mond) y con el cual se utilizaba el nitrógeno de las turbas. Para fijar el amoniaco de los gases y de los vapores, éstos se hacen pasar por una especie de torre de Glover, donde son lavados con una lluvia de ácido sulfúrico diluido y luego la solución de sulfato amónico se concentra hasta cristalización, utilizando el calor de los hornos y de los productos de destilación, que así son en buena parte enfriados. El alquitrán de los carbones de Messel tiene un p. esp. de 0,855-0,860 a 44°.

(2) Ictiol. Es un aceite de densidad de 0,865 que se obtiene entre 100° y 255° por destilación seca de esquistos bituminosos ictiólicos. Por destilación, además de un gas del alumbrado, se obtiene 5-7 % de ictiol bruto. Por destilación estos esquistos pierden 30-40 % de peso. El aceite de Besano es más rico en bases pirídicas que el de Seefeld que las contiene en la proporción de 1 % (Baumann y Schotten, Contardi y Malerba).

Tratando este aceite (una vez destilado es casi incoloro y contiene 2,5 % de S y más todavía) con ácido sulfúrico concentrado se obtiene ácido sulfoictiólico o ictiosulfúrico, con 10-15 % de S (semejante al sulforricinato), que da sales (sulfoictiolatos) con sosa o mejor con amoniaco, empleadas en el tratamiento de enfermedades cutáneas. El sulfoictiolato amónico (quizás $C_{22}H_{38}S_2O_6(NH_4)_2$) lleva ordinariamente el nombre de ictiol y forma un líquido denso, rojo pardo, soluble en agua; esta solución, con HCl, da un depósito negro y resinoso y con KOH desprende amoniaco; es soluble también en una mezcla de alcohol y éter.

Calentado al aire arde sin dejar residuo y calentado a 100° no pierde más de 50 % en peso (agua). Haciendo pasar una corriente de vapor de agua por la superficie del ictiol hirviente se logra volverlo casi incoloro (Knoll y Co. D. R. P. 118452

de muchos males, especialmente llagas e inflamaciones dolorosas), se encuentra en Seefeld y en Reith, cerca de Innsbruck, en el Tirol; otros yacimientos semejantes se hallan en diversas partes de Italia (1).

del 1899); desodorándolo con agua oxigenada pierde en cambio propiedades medicamentosas; el producto desodorizado se llama *desictiol*.

La composición del ictiol de las diversas fábricas oscila entre 3,5 y 8% de azufre de grupos sulfónicos, entre 4,5 y 14% de azufre de grupos sulfhídricos, entre 12 y 18% de azufre total, entre 2,5 y 4,3% de amoníaco combinado. La *anitina* es un sulfoictiolato amónico purificado con alcohol y su solución acuosa disuelve muchas substancias insolubles en agua (alcanfor, aceites volátiles, fenol, etc.). Los sulfoictiolatos de los metales pesados son poco solubles en agua.

Entre sus múltiples derivados (y sucedáneos, p. ej. *tiol*, obtenidos tratando los aceites de alquitrán con azufre) citaremos el *ictioformo* (pardo negruzco, inodoro) obtenido tratando el ácido sulfoictiólico con aldehído fórmico, que se usa como desinfectante intestinal y para curar las llagas, en substitución del yodoformo; costaba, antes de 1914, a 100 ptas. el Kg; y el sulfoictiolato amónico, a 25 ptas. el Kg.

(1) Los yacimientos de Seefeld y de Reith fueron estudiados por R. Kuer, por Rothpletz y el aceite fué estudiado por R. Schröter (1893), que dió el nombre de *ictiol* al aceite, y por Unna; a consecuencia de estos estudios se constituyó en 1884 en Hamburgo una Sociedad del ictiol que patentó en 1885 el método de solubilización con aumento del azufre combinado, mediante sulfonación y salificación como sal sódica o amónica. Otros estudios fueron hechos por Baumann y Schotten (1892), Knoll y Co. (1899), Kothmeyer (1898), Benyschek, etc. La patente de la Sociedad de Hamburgo caducó en 1900.

En Italia existen varios yacimientos de esquistos bituminosos, pero pocos de importancia industrial (en Mesina, en Monte Pettine, cerca de Giffoni de Salerno, en Besano de Lombardia): un esquistos de la prov. de Mesina daba una pérdida de 27% a la calcinación y de 20% a la destilación en retortas, produciendo 9,5% de aceite bruto (densidad 0,928 a 15°), 5,7% de agua amoniacal (con 1% de amoníaco) y 4,8% de gas (con 4-6% H₂S y muy poco CO₂, porque la roca tiene poquísima caliza); el residuo de la destilación contenía 77-79% SiO₂, 7-7,5% Al₂O₃, 6-8% Fe₂O₃, 0,5-0,7% CaO, 6% C, 0,26% S; el rendimiento en aceite y en amoníaco aumenta destilando en presencia de vapor de agua; el aceite es amarillo pardusco con fluorescencia verdosa, tiene pésimo olor (a causa del H₂S) y contiene hasta 3,5% de azufre y 5-6% de substancias asfálticas insolubles en éter de petróleo y la mayor parte destila a más de 180° y aprox. 22-25% a temperatura entre 100-180°, mientras la parafina bruta contenida es de aprox. 12%. De una tonelada de esquistos de Mesina destilado se obtienen 35-40 m³ de gas, de los cuales se necesitan 25-30 m³ para calentar las retortas. Depurando el aceite pesado (entre 180-240°) con ácido sulfúrico conc. se desprende SO₂ y se obtiene *ácido ictiosulfúrico*, soluble en agua, y tiene los mismos caracteres que el ictiol de los esquistos de Seefeld. Destilando en hornos como los de Escocia (fig. 103, pág. 152), se obtiene un rendimiento de aceites de 60% superior al obtenido en las retortas comunes. En 1913, un proyecto para la elaboración de los esquistos de Mesina con 32 retortas Pumpherton, de la casa Craig de Paisley, capaces de destilar 12-16 t de esquistos en 24 horas, con todas las maquinarias correspondientes para purificar y fraccionar el aceite, exigía un gasto de instalación de unas 80000 liras, excluidos los edificios.

Los esquistos bituminosos de Monte Pettine, cerca de Giffoni Valle Piana de Salerno, fueron estudiados por F. Bassani, que en 1893 señalaba la conveniencia de la utilización industrial para extraer ictiol no inferior en calidad al de Seefeld en el Tirol; en 1917, la Sociedad concesionaria Visconti d'Angelo y Co. trató de iniciar la explotación buscando apoyos industriales en Milán, pero sin resultado; a fines de 1917 siguió la Compañía De Savona, de Nápoles, que buscó apoyos hasta en América, pero en 1918 no se había todavía iniciado la producción industrial. Estos esquistos contienen hasta 3,8% de azufre (en gran parte orgánico).

Los yacimientos de esquistos bituminosos más importantes y desde más

IV. El último manantial de *parafina*, entre los más importantes, es la *ozokerita* o *cera mineral*. Existe en Inglaterra, en Rusia y en América, pero los yacimientos industrial e históricamente más importantes son los de Galitzia (Boryslaw da unas 3000 t anuales, Dzwiniacz da unas 1000 t, la de Pomiarki y Starunia es de inferior calidad, etc.), donde se encuentra hasta en filones de 1 m de espesor. Fué descubierta por *Doms*, buscando petróleo, y desde 1860 a 1870 se elaboró por el procedimiento de *Landesberg* para extraer de ella parafina, que luchaba en competencia con la de Sajonia y Turingia (de lignito); y en 1870 *Pilz* y *Ujhelyi* encontraron que tratando la ozokerita simplemente con ácido sulfúrico concentrado y

tiempo conocidos en Italia, son los de Besano en la frontera suiza, en el lago de Lugano, que se extienden por el monte S. Giorgio y hasta más allá de la frontera, en Méride (localidad Tre Fontane). Ya en 1830 se había tratado de destilar esos esquistos para alumbrar Milán con el gas resultante de mezclar y volver luminoso el hidrógeno obtenido por descomposición del agua (V. *Quim. inorg.*, tomo I, pág. 691), pero el proyecto no se realizó por haberse instalado en Milán el alumbrado con gas de hulla. Después de otras tentativas de explotación, que no tuvieron éxito, se verificó una instalación industrial en 1913 más allá de la frontera suiza (en Tre Fontane), donde el *Dr. Sizzo* obtuvo hasta 10% (promedio 7%) de substancia bituminosa por simple destilación del esquisto negruzco de p. esp. 1,95, que recién extraído es húmedo y se hace desecar al aire antes de destilarlo en grandes retortas de fundición. El aceite que destila, hediondo, tiene un p. esp. de 0,943 a 15° y el gas (casi 30 m³ por quintal de mineral) es muy luminoso y sirve para calentar las retortas; el residuo mineral de la destilación contiene algo de carbono libre, óxidos y sulfuros de hierro, y se usa como negro animal. El aceite destilado contiene hasta 5% de azufre orgánico y 6-7% de nitrógeno (el esquisto de Besano contiene aprox. 2% de azufre total y el aceite destilado de Seefeld contiene hasta 10,7% de azufre total o sólo 1,1% de nitrógeno). El aceite obtenido bruto en Tre Fontane es elaborado ulteriormente para obtener ictiol por la Sociedad para la Industria Química de Basilea y por la Sociedad para el ictiol Cordes Hermann y Co., de Hamburgo; por la casa Sandos y Co., de Basilea.

Otro yacimiento italiano de esquistos ictiológicos se halla en las proximidades de *Resiutta*, en el monte Salvati, en el Friuli, a unos 1000 m de altitud, y fué descubierta hacia 1860 por *B. Perisutti*, que creía que se trataba de carbón, y usaba dicho material como combustible para hogares. Fué estudiado por los profesores *Perona* en 1861, *Taramelli* en 1867, *Marinoni*, *Marinelli*, *P. Spica*. La explotación fué proseguida por la Compañía *G. B. Foraboschi di Moggio*. En 1888 los derechos de excavación pasaron a la Sociedad Internacional de las Minas de Bruselas, y antes de la guerra europea a la Società Veneta y a la casa *Dormisch* e ing. *Valente* de Udine. El aceite bruto que destila de estos esquistos es de color pardo con fluorescencia azulada, de la densidad de 0,900 a 15°, con olor de petróleo e hidrógeno sulfurado, soluble en alcohol y éter, hierve entre 69° y 450°; con ácido sulfúrico conc. reacciona violentamente, desprendiendo SO₂ y formando compuestos solubles en agua. Está constituido por hidrocarburos saturados y no saturados y heterocíclicos, en parte sulfurados y también nitrogenados (piridina, quinolina, acridina), contiene también cresoles. Destilando fraccionadamente estos aceites brutos se obtiene aprox. 8% de aceites ligeros disolventes, 20% de aceites no saturados que pueden substituir la trementina y servir para barnices, para desengrasar lana, untar cueros, fabricar tintas de imprenta, etc., 12% de aceites medios de arder y hasta 45% de aceites pesados de densidad 0,916 (con punto de congelación a -6° y punto de inflamabilidad a 135°) que podrían servir como lubricantes y para conservar la madera, 4% de piridina, quinolina, acridina, 2% cresoles y 2,5% de amoníaco.

Separando del aceite bruto los productos que hierven hasta 200°, queda un aceite denso útil para la cura de las enfermedades cutáneas de los caballos.

decolorando luego con negro animal se llegaba directamente a la *ceresina*, es decir, a un producto de mayor valor y semejante a la cera de abejas (1). En el estado de Utah, en América, la elaboración industrial comenzó en 1888 y en 1890 se producían ya 600 t de *ceresina* impura.

En estos últimos años la decoloración de la *ozokerita* ha sido simplificada, pero mientras para la parafina se substituyó ventajosamente como decolorante la *tierra de batán* (Cap. de los aceites minerales y *Quím. inorg.*, tomo II, pág. 535) en lugar del negro al prusiato (que cada día se pone más caro por disminuir la producción), para la decoloración de la *ceresina* no se puede emplear. En cambio, usando un decolorante especial, la *franco-lita* o el *tonsil* (de la Tonwerke Moosburg, de Munich), se obtiene una decoloración completa aun por un solo tratamiento de la *ozokerita* con ácido sulfúrico, y con la mitad de gastos, pero entonces resulta algo difícil extraer los residuos decolorantes con bencina, pero usando en vez de ella el tricloretileno (véase más adelante) que es más denso y usando aparatos de extracción plumbados, no hay dificultad alguna.

La *ozokerita* se presenta en forma de masa amorfa, de color variable del amarillo al pardo, al verdusco y al negro, y de consistencia diversa; las variedades más duras tienen estructura fibrosa, su peso específico es de 0,85 a 0,95. Las variedades comerciales son: *graduación altísima*, que funde entre 84-86°; *superior* entre 65-70°; *primera*, *media* y *segunda* funden entre 55° y 65° y contienen menos de 5% de humedad y productos volá-

(1) El material extraído de las minas, con pozos de 80 y más metros, mezclado con tierra y piedras, se calienta a fuego directo en calderas abiertas de 300 litros y así la porción mineral pasa al fondo y se decanta; esta porción contiene todavía 10% de cera, que se extrae con bencina y constituye la *cera de extracción*, mientras la porción decantada es la *cera de fusión* y ambas forman las materias primas que se elaboran en las refinerías que existen en todas las naciones.

La refinación se practica en grandes calderas de hierro que contienen hasta 3000 Kg de cera bruta, y en ellas se deja $\frac{1}{2}$ metro libre hasta el borde superior para contener la espuma que se forma durante la operación. Mantiénesese fundida la masa a 115-120° durante 4 ó 5 horas, agitando para que se desprenda toda el agua; luego se deja caer en la masa, en delgado chorro, 15 a 25% (según la calidad de la cera) de ácido sulfúrico fumante que contenga 65% de SO_2 libre, agitando continuamente; la temperatura asciende con lentitud a 165 y después a 175° con fuerte desprendimiento de SO_2 y espuma que puede hacer rebosar la masa, y por esto se aparta el hogar para evitar peligros de incendio. Las impurezas oxidables se separan en forma de masa negra (*asfalto*) mientras se evapora el exceso de H_2SO_4 . La caldera está cerrada y provista de un tubo de tiro para la expulsión de los vapores ácidos. Cuando cesa el desprendimiento de SO_2 se calienta hasta 180-200° y luego se deja enfriar lentamente, mientras se neutraliza y se decolora la masa con 5-6% de *negro de cianuros* [que es el residuo del antiguo sistema de fabricación del prusiato amarillo (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 492) y que contiene carbón animal, carbonatos y fosfatos alcalino-térreos, óxido y sulfuro de hierro] o con carbón de sangre y se pasa al filtro-prensa caliente. La masa resulta aún algo amarillenta y para blanquearla se repite el tratamiento con ácido sulfúrico. Cuando se desea imitar la cera de abejas se tiñe con cúrcuma, con amarillo de quinoleína o con otros colores de alquitrán y el olor de cera de abejas se obtiene con un poco de bálsamo del Perú. Los residuos que quedan en el filtro-prensa se mezclan luego con serrín de madera, pero mejor con paja de arroz, y se extraen con bencina para obtener toda la *ceresina* que retenían; la porción insoluble restante, una vez recuperada la bencina, se usa como combustible.

tiles. La ozokerita pura contiene 85-86 % de carbono y 14-15 % de H y está formada por lo tanto preponderantemente por parafinas, con poca cantidad de olefinas; es soluble en bencina, trementina, petróleo, éter y sulfuro de carbono; es difícilmente soluble en alcohol. Tiene un gran poder aislante para la electricidad y puede substituir a la gutapercha.

Según Höfer, la ozokerita se habría formado por evaporación lenta, durante muchos siglos, de petróleos ricos en parafina.

Sometida a destilación, puede dar: 2 a 8 % de bencina, 15-20 % de nafta, 36-50 % de parafina, 15-20 % de aceites pesados, 10-20 % de residuos sólidos.

Estadística y precio de la parafina. En *Alemania*, en 1908, 14 fábricas elaboraron 70000 t de alquitrán de lignito, por valor de unos 4 millones de ptas., produciendo 45000 t de aceite, 11000 de parafina bruta (equivalentes a 7600 t de parafina pura, por valor de 5500000 ptas.), 8000 t de creosota, brea y pez, de un valor, en conjunto, de 11250000 ptas.; el lignito destilado fué de 1 millón, aproximadamente, de toneladas y el residuo de cok ascendió a unas 350000 t.

Ya algunos años antes de la guerra esta industria estaba estacionaria.

En 1910, *Alemania* importó 17000 t de parafina y bujías de parafina, además de 46500 t de aceite para gas.

Para mejor resistir la competencia austriaca (*Galitzia*), en 1913, las 5 mayores fábricas se sindicaron con un capital de 80 millones de pesetas (fuera del sindicato quedaron 3 pequeñas fábricas).

Francia importó las siguientes cantidades de ozokerita: 6240 quintales en 1913, 4830 en 1914, 3350 en 1915.

En *Austria*, en 1912, de los residuos de aceites minerales se obtuvieron 6500 vagones de parafina pura obtenida en parte de ozokerita y en parte de los residuos de petróleo.

Galitzia, en 1910, produjo 2116 t de ozokerita y 62000 t de parafina.

Los *Estados Unidos de América* exportaron las siguientes cantidades de parafina: 75000 t en 1905, 90000 t en 1910, 96000 t en 1911, por 36 millones de pesetas. (La *Standard Oil Co* da el 95 % de la producción americana.)

En *Rusia* el petróleo de *Tochelken* contiene hasta 8 % de parafina, y se elabora en una fábrica de *Baku* que produjo 34 t de parafina en 1908, 160 t en 1909, 600 t en 1910, 700 t en 1911.

Inglaterra, en 1907, produjo 3500 t de parafina y en 1909 importó 50000 t por 28 millones de ptas., y exportó 17000 t por 10200000 ptas. (en 1910 exportó 14000 t).

De los esquistos bituminosos de *Escocia*, en 1910 se obtuvieron 23000 t de parafina.

España, en 1909, importó parafina por 2260000 ptas., en 1910 por 2800000 ptas. en 1913 por 5300000 aprox., en 1916 por 6523000 ptas. y en 1919 por 6985000 ptas.

Italia importó 88780 quintales de parafina en 1905, 191533 en 1910, 324360 en 1915 y 262781 en 1917; 417 quintales de ceresina en 1905, 879 en 1910, 400 en 1915, 32 en 1917; 1094 quintales de vaselina en 1910, 1160 en 1915, 4710 en 1917.

El precio comercial de la parafina varía bastante con el punto de

fusión (1) y si la blanca de I, que funde entre 38 y 40°, se paga a 98 ptas. el quintal, la que funde a 42-44° se paga a 103 ptas.; la de 48-50° a 107 ptas.; la de 56-58° a 115 ptas., y la de 60-62° a 125 ptas. La de la farmacopea, que funde a 74-76°, cuesta hasta 240 ptas. La parafina en bruto se pagaba a unas 70 ptas. Pero antes de 1914 el precio había disminuído notablemente, por la gran producción de Galitzia (en 1909, 54000 t, y en 1910, 62000 t), de donde se exportaba para Alemania a menos de 40 ptas. quintal. Alemania importó 11000 t en 1908 y 15000 t en 1909.

La *ceresina* pura, blanca, se asemeja a la cera, funde entre 62 y 80°, tiene un peso específico de 0,918-0,922. Utilízase en las fábricas de bujías, en la perfumería y en el apresto de tejidos, en la fabricación de crema para el calzado y para pavimentos, para papeles parafinados, pomadas y cosméticos, masas plásticas, etc. Por su precio elevado, es objeto de muchas sofisticaciones; la amarilla, de I calidad, que funde entre 62 y 63°, se pagaba antes de 1914 hasta 135 y más ptas.; la de II calidad, a 115 ptas.; si fundía a 68-70°, se pagaba a 150 ptas., y la blanca, que funde a 62-63°, a 165 ptas. quintal (2).

La producción de la *ceresina* fué disminuyendo hasta 1913, pues por su elevado precio se fué substituyendo hasta en la fabricación de bujías más o menos completamente por la parafina. El elevado precio de la *ceresina* derivaba también del de la *ozokerita* que hoy está en parte agotada y en parte se encuentra a notable profundidad (hasta 300 m en Boryslaw, mientras en Dzwinicz se halla a 100 m.

La *ozokerita* elaborada en Austria-Hungría en 1877, fué de 8961 t; en 1885 de 13000 t; en 1894 de 6742 t; la exportación de *ceresina* fué de 3594 t en 1891 y de 2382 t en 1895.

En los Estados Unidos, antes de 1888 la producción de *ozokerita* refinada era sólo de 160 t y en 1892 se había elevado a 75000 t, por valor de 100 millones de ptas.

(1) El análisis de la parafina, vaselina, *ceresina*, aceites minerales, etc., está descrito en todos los tratados de análisis de productos industriales, p. ej. en el de *Química analítica aplicada* de V. Villavecchia (G. Gili, editor, Barcelona).

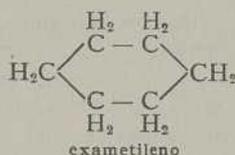
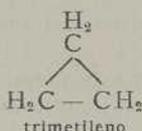
(2) La *mezcla de parafina y ceresina* se reconoce con el siguiente ensayo: una varilla de vidrio, de 3 mm de diámetro, se sumerge 1 cm en la substancia fundida, luego se separa y se deja enfriar; entonces se mantiene suspendida en un tubo de ensayo calentado en baño maría: si gotea a más de 66°, la *ceresina* es pura; si gotea a menos de 66°, se trata de mezcla de parafina y *ceresina* o de simple parafina. El punto de goteamiento se puede determinar también por medio del aparato de Ubbelohde (pág. 9). La adición de colofonia se descubre por el *número de ácido* o de saponificación, porque la *ceresina* no es saponificable y la colofonia lo es.

b) Hidrocarburos no saturados

I. Serie del etileno $C_n H_{2n}$ (alkilenos u olefinas)

Existen dos grupos pertenecientes a esta serie, a saber: el grupo de las *olefinas*, cuyo primer miembro es el etileno, $C_2 H_4$, y los miembros sucesivos son también hidrocarburos de cadena abierta con un doble enlace entre dos átomos de carbono, de manera que pueden adicionar fácilmente hidrógeno, halógenos, ozono, etc., transformándose en compuestos saturados de la serie de las parafinas.

Y otro grupo, que sólo muy difícilmente da productos de adición, y cuyos miembros se consideran formados por cadenas cerradas de carbono (*compuestos cíclicos*). El primer término es el *trimetileno* o *ciclopropano*; y prosiguiendo se llega al *exametileno* y aun a cadenas de mayor complicación:



Los átomos de carbono, en estos últimos compuestos, se hallan todos en las mismas condiciones y no se pueden diferenciar entre sí. Estos compuestos cíclicos serán estudiados en un capítulo especial entre los compuestos de la serie aromática en la parte III de este tratado (tomo II).

La siguiente tabla comprende los principales términos de la serie de las olefinas (los números entre paréntesis indican los puntos de ebullición a presión reducida).

ALKILENOS O ALCOILENOS	Punto de fusión	Punto de ebullición	ALKILENOS O ALCOILENOS	Punto de fusión	Punto de ebullición
Etileno $C_2 H_4$	-169°	-103°	Undecileno $C_{11} H_{22}$	—	195°
Propileno $C_3 H_6$	—	-48°	Dodecileno $C_{12} H_{24}$	-31°	(96°)
Butileno (3 isóm.) $C_4 H_8$ } } α	—	-5°	Tridecileno $C_{13} H_{26}$	—	233°
	—	+1°	Tetradecileno $C_{14} H_{28}$	-12°	(127°)
Amileno (5 isóm.) $C_5 H_{10}$ } el normal	—	-6°	Pentadecileno $C_{15} H_{30}$	—	247°
	—	+35°	Exadecileno } $C_{16} H_{32}$ (Ceteno) } β	4°	{ 274° (155°)
Exileno $C_6 H_{12}$	—	68°	Octadecileno $C_{18} H_{36}$	+18°	(179°)
Eptileno $C_7 H_{14}$	—	98°	Eicosileno $C_{20} H_{40}$	—	—
Octileno $C_8 H_{16}$ (caprileno)	—	124°	Ceroteno $C_{26} H_{52}$	+58°	—
Nonileno $C_9 H_{18}$	—	153°	Meleno $C_{30} H_{60}$	+62°	—
Decileno $C_{10} H_{20}$	—	172°			

La nomenclatura oficial de las olefinas es igual a la de las parafinas cambiando sólo la terminación *ano* en *eno* (así, el etileno, isólogo del etano, recibe el nombre de *eteno*, etc.).

En sus *propiedades físicas*, estos hidrocarburos no saturados difieren poco de los correspondientes homólogos saturados.

Los primeros términos, $C_2...$, $C_3...$ y C_4H_8 son gases; a partir de C_5H_{10} son líquidos de puntos de ebullición crecientes y próximos a los de los correspondientes homólogos de la serie saturada; los miembros más elevados son sólidos y semejantes a las parafinas; tienen un peso específico de 0,63 a 0,79, son insolubles en agua, pero en cambio son solubles en alcohol y éter.

Por las *propiedades químicas*, difieren algo de los compuestos saturados, pues *adicionan* fácilmente HCl, HBr, HI, Cl, Br, I, H, H_2SO_4 fumante, ácido hipocloroso (que da cloroalcoholes o *clorhidrinas*, por ejemplo $CH_2 : CH_2 + ClOH = CH_2Cl \cdot CH_2OH$), ácido hiponítrico, ozono, etc., formando compuestos de la serie saturada.

El Cl se adiciona más fácilmente que el Br y éste más que el yodo; el HCl se adiciona más difícilmente que el HBr y éste más que el IH. Empleando estos ácidos, el halógeno se adiciona al átomo de carbono que posee menos hidrógeno.

El etileno se une con ácido sulfúrico fumante a temperatura ordinaria y con H_2SO_4 ordinario a 165° , formando ácido etilsulfúrico, $C_2H_5O \cdot SO_3H$; para los compuestos superiores el radical ácido se adiciona también al átomo de carbono menos hidrogenado.

Polimerizanse a veces por la acción del ácido sulfúrico o del cloruro de zinc, p. ej. el amileno C_5H_{10} forma $C_{10}H_{20}$; el $C_{15}H_{30}$ da $C_{30}H_{40}$.

Son fácilmente oxidables, p. ej. con permanganato potásico o con ácido crómico (no con HNO_3 frío), y entonces la cadena se rompe por el punto en que existe el doble enlace, con formación de compuestos oxigenados (ácidos) que contienen en la molécula un número menor de átomos de carbono. El permanganato, usado con precaución, adiciona primero grupos oxhidrúlicos, sin romper la cadena, formando alcoholes divalentes (*glicoles*), por ej.: $-CH \cdot OH - CH \cdot OH -$ (1).

Casi todos los compuestos que poseen doble enlace entre átomos de

(1) De lo expuesto hasta aquí, resulta que el *doble enlace* no significa una unión más firme entre los átomos de carbono; esa denominación es una simple expresión de comodidad. Sin embargo, la rotura de la cadena, con los oxidantes, en el punto de doble enlace, más que a una menor atracción en aquel punto entre carbono y carbono, debe atribuirse a la facilidad de formación de aquellos productos intermedios (p. ej. alcoholes divalentes). Semejante facilidad de reacción de los dobles enlaces puede explicarse, con *Baeyer*, admitiendo que las afinidades en el átomo de carbono están orientadas o agrupadas en 4 polos dispuestos según los vértices de un tetraedro regular (pág. 27 y siguientes). Si dos átomos de carbono deben unirse entre sí por doble valencia, los polos en la superficie de los átomos de carbono se corren y aproximan, resultando así cierta *tensión* que tiende a dar la facilidad de reacción o de escisión al doble enlace. Una vez producida la primera oxidación, que conduce a los productos intermedios, prosiguiendo la acción del oxidante, por regla general *la cadena se oxida o rompe por el punto en que ya existía oxígeno, es decir, donde ya había comenzado la oxidación* (V. tomo II: Hipótesis acerca de las valencias parciales en el núcleo del benceno).

carbono dan la *reacción de Baeyer*, es decir, en una solución diluída de permanganato potásico y carbonato sódico destruyen rápidamente la coloración violeta, con formación de un precipitado, en copos rojo-pardos, de peróxido de manganeso hidratado.

Esta reacción no sirve para sustancias reductoras como los aldehídos y ciertos compuestos aromáticos (*fenantreno*, etc.).

Con el tetranitrometano dan una coloración amarilla, hasta parda (excepto los nitro-derivados y los ácidos orgánicos) y reaccionan también así los compuestos tautómeros de forma enólica (pág. 26, *J. Ostromisslensky*).

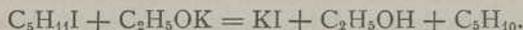
Todos los compuestos de doble enlace entre átomos de carbono dan la reacción del ozono (*Harries* 1905 y *Molinari* 1907): cuando se disuelven en disolventes adecuados, fijan *cuantitativamente*, en frío, el ozono contenido en una corriente de aire ozonizado que se haga burbujear en la solución; en esto se diferencian de los compuestos de triple enlace o de doble enlace bencénico (*Molinari*, *Ann. Soc. Chim.* Milán, 1907, pág. 116).

Es también interesante la reacción de la formolita y del ácido nítrico (págs. 106 y 136).

Métodos de preparación: 1.º Fórmanse, junto con el petróleo, en la destilación seca de la madera, del lignito, del carbón mineral, de la parafina (*Cracking*, pág. 130, etc.).

2.º Por eliminación de agua de los alcoholes $C_n H_{2n+1}OH$, calentándolos con sustancias deshidratantes (H_2SO_4 , P_2O_5 , $ZnCl_2$, etc.); se forma a veces un producto intermedio inestable, p. ej. ácido etilsulfúrico, $C_2H_5 \cdot SO_4H$, que a temperatura más elevada da etileno y H_2SO_4 . Los alcoholes y éteres superiores se descomponen desde luego por el calor en olefinas y agua.

3.º De los compuestos halogenados saturados $C_n H_{2n+1}X$ ($X =$ halógeno), especialmente de los bromo y yodo-derivados secundarios o terciarios, calentándolos con potasa alcohólica y también haciendo pasar sus vapores por cal encandecida u óxido de plomo caliente, etc.



También se puede formar en parte el éter mixto $C_5H_{11}OC_2H_5$.

4.º De los compuestos bihalogenados, en caliente, con Zn:



5.º De los ácidos bibásicos de la serie del ácido succínico, mediante la electrólisis:



6.º Se obtienen compuestos no saturados calentando los productos de condensación de las cetenas.

Constitución de las olefinas. Admítase en este grupo de compuestos que entre dos átomos de carbono existe un doble enlace: $H_2C = CH_{21}$, $H_2C = CH - CH_3$, etc., y no se admite que en vez de un doble enlace

existan dos valencias libres en dos átomos de carbono o en uno solo $H_2C - CH_2$ o bien $HC - CH_3$, por las razones que vamos a exponer.

En los compuestos no saturados la adición de halógenos no ocurre en un solo átomo de carbono; p. ej., el cloruro de etileno $C_2H_4Cl_2$ no posee la fórmula $CH_3 - CHCl_2$, porque ésta corresponde forzosamente al cloruro de etilideno obtenido del aldehído etílico $CH_3 - CHO$, en el cual con PCl_5 se substituye el oxígeno con Cl_2 . Como el cloruro de etileno es química y físicamente distinto del cloruro de etilideno, el primero deberá poseer la fórmula de constitución $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$, y por lo tanto no podrá corresponder al etileno la fórmula $CH_3 - CH \diagdown$. La primera fórmula tampoco es probable, porque si se admiten valencias libres, éstas podrían hallarse también en átomos de carbono no contiguos, dando lugar, en los hidrocarburos más elevados, a numerosos isómeros que en realidad nunca se han podido preparar (si el propileno tuviese dos valencias libres, deberían existir 4 isómeros, y en cambio se conoce uno solo) y por otra parte, en la adición de los halógenos, éstos se fijan siempre a dos átomos de carbono contiguos.

Finalmente no pueden admitirse valencias libres en los compuestos orgánicos, por los fracasos ocurridos en los numerosos ensayos para preparar el metileno o meteno CH_2 , por ej. eliminando HCl del cloruro de metilo $2 CH_3Cl = 2 HCl + 2 CH_2 \diagdown$; siempre los dos radicales de metileno se condensan para formar el etileno, porque los dos valencias no pueden quedar libres.

Etileno C_2H_4 (*eteno*) $H_2C = CH_2$. Es un gas que se liquida a -103° y se solidifica a -169° ; para liquidarse a 0° exige la presión de 44 atmósferas. Es muy poco soluble en el agua y en el alcohol. Tiene un olor dulzaino y arde con llama luminosa: el gas del alumbrado, que lo contiene en la proporción de 2-3 %, a él debe en parte su luminosidad. Mezclado con 2 volúmenes de cloro arde con llama rojoobscura separando carbono y HCl . A la incandescencia se descompone en C , CH_4 , C_2H_2 , acetileno, etc.; con H , en presencia de esponja de platino o mejor de polvo de níquel a 300° se transforma en etano.

La densidad normal del gas etileno es 1,2603 (*T. Batuecas*, 1917) (1).

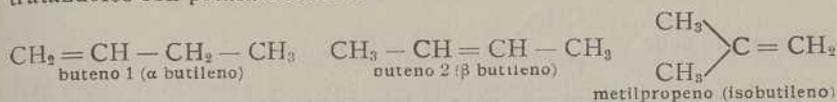
Prepárase en el laboratorio calentando el alcohol con exceso de ácido sulfúrico; como producto intermedio, se forma ácido etilsulfúrico, el cual, en caliente, da etileno: $C_2H_5 \cdot OH + H_2SO_4 = H_2O + C_2H_5 \cdot SO_4H$; $C_2H_5 \cdot SO_4H = H_2SO_4 + C_2H_4$. Haciendo pasar por níquel o platino finamente divididos una mezcla de óxido de carbono e hidrógeno a 100° también se forma etileno: $2 CO + 4 H_2 = C_2H_4 + 2 H_2O$.

Dejando caer alcohol sobre ácido fosfórico a $200-220^\circ$, o bien con bromuro de etileno y zinc encobrado se obtiene etileno muy puro.

(1) Los trabajos de T. Batuecas, hechos con miras a la revisión del peso atómico del carbono, están publicados en el *Journal de Chimie Physique*, t. 16, número 3 (Ginebra 1918); *Helvetica Chimica Acta*, vol. I, fasc. 2; *Anales de la Soc. española de Física y Química*, t. XVI, n. 150 (febrero 1918).

Propileno C_3H_6 (*propeno*) $CH_2 = CH - CH_3$. Puede prepararse calentando la glicerina con polvo de zinc o el yoduro de isopropilo con potasa cáustica. Es un gas que ha sido liquidado a -48° . Es isómero del trimetileno.

Butilenos C_4H_8 (*butenos*). Conócense tres isómeros (α , β , γ) obtenidos respectivamente del yoduro de butileno normal, secundario y terciario, tratándolos con potasa cáustica:



El tetrametileno o ciclobutano es un isómero de los butilenos.

Amilenos C_5H_{10} (*pentenos*). De los diversos isómeros teóricamente posibles se han preparado ya algunos. Calentando el *fuselöl* (aceite de fleva de las fábricas de alcohol) con cloruro de zinc, se forma pentano y diversos amilenos isómeros, que se pueden separar unos de otros por la diversa rapidez de adición de HI o por la propiedad que algunos presentan de disolverse en frío en una mezcla en partes iguales de ácido sulfúrico concentrado y agua, formando ácido amilsulfúrico, mientras los otros no reaccionan o dan productos de condensación (di y triamilenos).

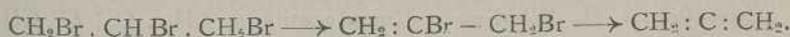
Octileno normal o caprileno C_8H_{16} . Se forma como producto secundario en la preparación del *yoduro octílico* (de alcohol octílico y yoduro de fósforo). Es un líquido incoloro que hierve a 124° ; con ácido nítrico concentrado forma nitro y binitrooctileno.

Ceroteno $C_{26}H_{52}$ y **meleno** $C_{30}H_{60}$. El primero es semejante a la parafina, el segundo forma cristales; se han obtenido destilando respectivamente la cera china y la cera de abejas.

II. Hidrocarburos de la serie $C_n H_{2n-2}$

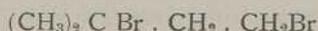
A) CON DOS DOBLES ENLACES (*diolefinas* o serie del *aleno*).

El primero y el mejor estudiado de los pocos términos que de esta serie se conocen, es el **aleno** $H_2C : C : CH_2$ (*propanodieno*): es un gas incoloro, que no da compuestos metálicos como su isómero el alileno y que se prepara eliminando un primer átomo de bromo del tribromopropano con potasa cáustica, y los otros dos átomos de bromo, del dibromopropilo formado con polvo de zinc, resultando así evidente, por su misma preparación, la fórmula de constitución admitida:

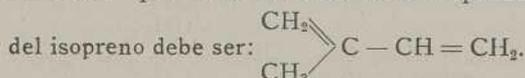


Eritreno C_4H_6 (*pirrolileno* o *1-3 butandieno*) $CH_2 : CH - CH : CH_2$. Es un gas que también se encuentra en el gas del alumbrado, y calentado con ácido fórmico da la *eritrita*.

El **isopreno** C_5H_8 , hierve a 37° y se obtiene por la destilación del caucho. En cambio, con HCl concentrado se condensa, regenerando el caucho o formando *terpenos* $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$, etc. Como el *dimetileno* $(CH_3)_2 : C : C : CH_2$, con 2 HBr da un dibromuro



idéntico al que se obtiene tratando el isopreno con 2 HBr, la constitución

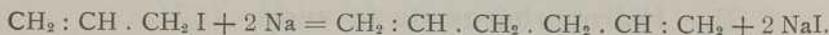


El isopreno fué preparado para la fabricación del *caucho sintético* descomponiendo la trementina de diversos modos, primero por *Tilden* en 1882, luego por *Woltereck* en 1909, por *Harries* en 1910, por *Wallace* en 1909 y por *Silverrad* en 1910 (pat. ingl. 19701 y 27908 de 1909, y 4001 de 1910); la *Badische Anilin u. Sodafabrik* (pat. franc. 425885 y adjunta N. 14542 de 1911) hace pasar vapores de trementina y mejor de limoneno, dipenteno, carvona, etc., por filamentos metálicos encandecidos por el paso de la corriente eléctrica, y diluyendo luego el producto con gases indiferentes o haciendo el vacío.

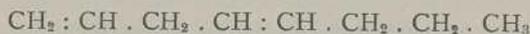
Harries (1910) calentando halogenuros del isopentano a 600° en presencia de óxidos básicos, carbonatos o sales orgánicas obtuvo isopreno. Según la patente americana 1206419 de 1912, se obtiene isopreno (o diolefinas en general) haciendo pasar los vapores de parafinas bihalogenadas (p. ej. bromuro de trimetiletileno $(CH_3)_2 : CBr . CHBr . CH_3$ a 300° en el vacío sobre cloruro de bario caliente (catalizador) y lavando luego los vapores en agua para fijar H Br.

El isómero normal, **piperileno** $CH_2 : CH - CH_2 - CH : CH_2$ (*1-4 pentadieno*) hierve a 42° y se obtiene de la *piperidina*.

El **dialilo** C_6H_{10} (*exino*) se prepara por la reacción general del sodio sobre dos moléculas de yoduro de alilo, quedando así también demostrada su constitución:



El **conileno** C_8H_{14} (*1-4 octadieno*)



hierve a 126° y se obtiene de la *coniina*.

B) HIDROCARBUROS CON TRIPLE ENLACE (serie del acetileno).

He aquí los términos más importantes de esta serie:

Acetileno C_2H_2 (etino) $HC \equiv CH$ gas.

Alileno C_3H_4 (propino) $CH_2 . C \equiv CH$ gas

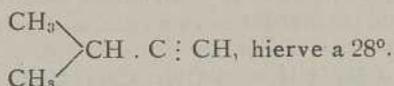
Crotonileno C_4H_6 (2 butino o dimetilacetileno) $CH_3 . C : C . CH_3$; hierve a 27° .

Etilacetileno C_4H_6 (3 butino) $CH_3 . CH_2 . C : CH$, hierve a 18° .

Metiletilacetileno C_5H_8 (3 pentino) $CH_3 . CH_2 . C : C . CH_3$, hierve a 55° .

N-propilacetileno C_5H_8 (4 pentino) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CH$, hierve a 48° .

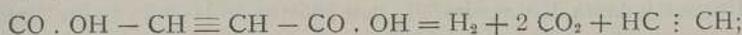
Isopropilacetileno C_5H_8 (3 metil - 1 butino).



Algunas de estas sustancias (las 3 primeras) se forman en la destilación seca del carbón y de otras sustancias complejas, y por lo tanto se encuentran en el gas del alumbrado.

En el laboratorio se obtienen de las siguientes maneras:

a) por la electrólisis de los ácidos de la serie fumárica:

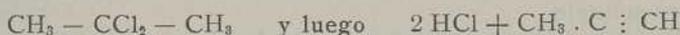


b) calentando con potasa alcohólica los compuestos halogenados (especialmente los bromuros) $C_n H_{2n} X_2$ y $C_n H_{2n-2} X_2$ (representando por X el átomo de halógeno) se obtiene una eliminación gradual del hidrácido (HBr, o bien KBr y H_2O en presencia de KOH):

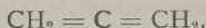


En general se puede partir de hidrocarburos saturados, $C_n H_{2n+2}$, adicionando primero los halógenos y eliminando luego el hidrácido, y así se obtiene un hidrocarburo no saturado, $C_n H_{2n}$, el cual puede a su vez adicionar halógenos y separar luego el hidrácido, para dar un hidrocarburo menos saturado, $C_n H_{2n-2}$, y así sucesivamente.

Eliminando 2 HCl de los compuestos $C_n H_{2n} Cl_2$ obtenidos de los aldehidos o de algunas cetonas (metilcetonas $C_n H_{2n+1} \cdot CO \cdot CH_3$) por la acción del PCl_5 , se forman siempre compuestos con triple enlace, en los cuales también siempre un átomo de carbono está unido a un solo átomo de hidrógeno: $-C \equiv CH$; p. ej.: del aldehido acético $CH_3 \cdot CHO$ se obtiene el cloruro de etilideno $CH_3 - CHCl_2$, que luego da $2 HCl + CH \equiv CH$; y de la acetona $CH_3 - CO - CH_3$ se obtiene la cloroacetona



no ocurriendo nunca la eliminación del hidrácido con formación de compuestos de dos dobles enlaces

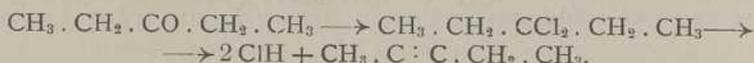


Calentando los ácidos de la serie propiódica se obtienen también derivados acetilénicos.

Estos compuestos con el átomo de hidrógeno característico $-C \equiv CH$ tienen débil carácter ácido y todos forman compuestos metálicos sólidos (acetiluros) cuando reaccionan con soluciones amoniacales de cloruro de cobre o de nitrato de plata; el acetiluro de cobre $Cu \cdot C \equiv C \cdot Cu \cdot H_2O$ es de color rojo pardo y su verdadera constitución parece ser $Cu_2CH \cdot CHO$, porque con agua oxigenada forma acetaldehido (Makowka, 1908); y el acetiluro de plata $AgC \equiv CAg$ es de color blanco, insoluble en el agua y en el amoníaco; cuando está seco, estalla fácil y enérgicamente, por elevación

de temperatura o por percusión, y aun por simple roce. El HCl pone de nuevo en libertad el hidrocarburo acetilénico *puro*.

La prueba de que es el átomo de hidrógeno final el sustituible por los metales está en el hecho de que los compuestos acetilénicos procedentes de cetonas distintas de las metilcetonas no dan acetiluros metálicos:



Los hidrocarburos de la serie acetilénica pueden adicionar 4 átomos de halógeno o de hidrógeno, para dar compuestos saturados; pero ordinariamente adicionan con más facilidad sólo dos átomos; bajo la acción de la luz, se adicionan siempre 4 átomos de halógenos.

Pueden todavía distinguirse los compuestos de la serie de las olefinas de los compuestos de la serie acetilénica, por medio de la *reacción general del oxono*, porque los compuestos que poseen triple enlace no fijan ozono del aire ozonizado (*Molinari*, v. pág. 163).

Los hidrocarburos de la serie acetilénica adicionan una molécula de agua en presencia de sales de mercurio, que dan primero origen a compuestos mercúricos complejos, los cuales con HCl dan después como producto final una cetona o un aldehído de la serie saturada: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ (alileno) + $\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (acetona) o bien: $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$ (aldehído acético). Esta última reacción sirve también para demostrar la transformación de sustancias inorgánicas en sustancias orgánicas.

También en la serie acetilénica se pueden obtener condensaciones o polimerizaciones, y así, de 3 moléculas de acetileno, calentando, se obtiene benzol, C_6H_6 ; de tres moléculas de dimetilacetileno C_4H_6 , con ácido sulfúrico concentrado se obtiene exametilbenzol $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$; y de 3 moléculas de alileno C_3H_4 se obtiene el trimetilbenceno (*mesitileno*) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$.

En los compuestos elevados, la posición del triple enlace se deduce de los compuestos de oxidación, porque, como para las sustancias con doble enlace, también aquí se verifica la rotura de la cadena por el punto de enlace múltiple.

Calentando algunos derivados acetilénicos, p. ej. $\text{X} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$, con sodio metálico, el triple enlace cambia de posición, pues se obtienen compuestos sódicos de los hidrocarburos isómeros $\text{X} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ (éste da acetiluros metálicos: el primero no), y calentando estos últimos compuestos con potasa cáustica se verifica la reacción inversa.

Acetileno C_2H_2 (*etino*) $\text{HC} \equiv \text{CH}$. Sin haberlo aislado y caracterizado, lo había obtenido *Davy* en 1839, muy impuro, tratando con agua el producto de la reacción en caliente entre el carbonato potásico y el carbón, utilizada para la preparación del potasio metálico. *Berthelot* lo obtuvo puro por primera vez (y le dió el nombre) en 1859, haciendo pasar vapores de etileno, de alcohol o de éter por tubos candentes, y lo preparó también haciendo saltar el arco eléctrico entre dos carbonos, en atmósfera de hidrógeno.

Wöhler en 1862 lo preparó por la acción del agua sobre el carburo de

calcio que había obtenido calentando en presencia de carbón una aleación de zinc y calcio.

Fórmase en la combustión incompleta de diversos hidrocarburos y del gas del alumbrado (por ejemplo, en el mechero de Bunsen cuando se enciende por debajo).

Pero el acetileno comenzó a prepararse económica e industrialmente, adquiriendo grande e imprevista importancia práctica, en 1870, cuando se pudo preparar el *carburo de calcio* en gran escala industrial, mediante el horno eléctrico (véase *Industria del carburo de calcio*, tomo II de la

Quim. inorg., pág. 188): ...
$$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{HC} \equiv \text{CH}. \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$$

El acetileno es un gas incoloro, de densidad 0,92 (1 litro pesa 1,165 gramos), de olor agradable cuando está purísimo y de olor desagradable cuando está impuro (como se obtiene ordinariamente). A +1° con una presión de 48 atmósferas forma un líquido movable, muy refringente, incoloro, de peso específico 0,451, que evaporándose rápidamente se solidifica formando una nieve y entonces funde a -81°.

Un volumen de gas acetileno se disuelve en 1,1 vol. de agua o en 1/6 vol. de alcohol o en 20 vol. de agua saturada de sal; 1 litro de acetona disuelve 24 litros de acetileno; a 12 atmósferas, 300 litros; y a -80° unos 2000 litros, cuadruplicando el volumen del líquido. El permanganato lo oxida dando ácido oxálico; el ácido crómico da ácido acético.

Es un compuesto endotérmico, cuya formación de los elementos requiere 61000 calorías: por lo tanto, es poco estable y fácilmente se descompone por la explosión de una cápsula de fulminato de mercurio o por la descarga eléctrica, desarrollando tanto calor como daría un volumen igual de hidrógeno al transformarse en agua.

La explosión es mucho más fácil y peligrosa con acetileno comprimido y aun más con acetileno líquido.

El acetileno se descompone a 780° y mezclado con aire se enciende a 480°. 1 m³ de acetileno (= 1,165 Kg) desprende al arder 14350 calorías (1 Kg = 12300 calorías), mientras el gas de hulla ordinario desprende unas 5000 calorías.

Mezclado con aire y más aún con oxígeno forma una *mezcla explosiva* que estalla, en contacto de un cuerpo encendido, con extraordinaria potencia. La explosión es ya violenta en la proporción de 1 volumen de acetileno y 40 volúmenes de aire; alcanza la potencia máxima con 1 volumen de acetileno y 12 volúmenes de aire (o 2 1/2 volúmenes O), mientras que casi no ocurre explosión, sino una simple inflamación, con 1 volumen de acetileno y 1,3 vol. de aire (el gas de hulla ordinario sólo estalla cuando la mezcla con aire se ha verificado en la proporción de 1 volumen de gas con unos 20 volúmenes de aire, como se ha dicho en la pág. 49).

Las *mezclas explosivas* de acetileno son más peligrosas que las de gas del alumbrado por el hecho de la mayor facilidad de propagación de la explosión (p. ej. en 1 volumen de acetileno y 40 de aire), lo cual aumenta la fuerza explosiva (véase el capítulo de los *explosivos*), y además, porque conteniendo el acetileno menos hidrógeno, se forma menos agua y por lo tanto es menor la condensación de los gases resultantes de la explosión.

La amplitud de límites de las proporciones en que la mezcla es explosiva (desde 2,4 hasta 130 volúmenes de acetileno por 100 de aire) se explica porque siendo el acetileno un compuesto endotérmico, tiene gran facilidad para reaccionar y descomponerse.

En contacto con cobre, bronce, plata, etc., forma fácilmente acetiluros explosivos (1), pero cuando está perfectamente seco no ataca los metales.

Habíase creído que el acetileno era venenoso como el óxido de carbono, pero experimentos, realizados últimamente han demostrado que los animales no mueren ni aun en una atmósfera que contenga 9 %, y aun en algunos casos hasta 20 % de acetileno. Pero cuando el acetileno está muy impurificado por sulfuros y fosfuros es nocivo.

El acetileno, en un mechero ordinario de gas, arde con llama rojiza, fuliginosa; en cambio, empleando el gas a la presión de 60 milímetros y unos mecheros con dos orificios finísimos, dirigidos de manera que los dos chorros se encuentren formando cierto ángulo, se obtiene una llama ensanchada en abanico, blanca, muy brillante, desprovista de la región central oscura que se observa en las llamas comunes, en abanico, del gas de hulla.

De 1 Kg de carburo de calcio químicamente puro se obtienen con agua, teóricamente, 349 litros de acetileno, y en la práctica, de un buen carburo comercial se obtienen 300 litros. La potencia lumínica del acetileno, en comparación con la de otras sustancias, se ha señalado en la página 92.

La mejor proporción entre el aire y el acetileno, para obtener la máxima luminosidad, es de 2 volúmenes de aire por 3 de acetileno. Hoy día se preparan redecillas de incandescencia especiales para acetileno, con algunas tierras raras.

Las impurezas contenidas en el gas acetileno ordinario (con 98-99 % de acetileno) son: nitrógeno, NH_3 , CO , H_2S y PH_3 ; los tres últimos gases son venenosos. Purifícase el acetileno haciéndole atravesar una solución ácida de sales metálicas.

Lunge y *Cederkreutz* aconsejan purificar el acetileno con cloruro de cal (hipoclorito) evitando que la masa se caliente, lo cual sería peligroso. Últimamente se ha propuesto fijar el PH_3 haciendo burbujear el acetileno en ácido sulfúrico concentrado de 64° Bé, saturado de As_2O_3 . Obtiénese una buena masa purificante amasando hipoclorito de calcio, cal viva, silicato sódico y polvo de carburo de calcio; dejándola secar al aire, la masa queda porosa.

(1) La fácil formación de acetiluros metálicos y especialmente de acetiluro de cobre ha conducido a *Erdmann* (1907) a un método analítico rápido y exacto, para la precipitación cuantitativa directa del cobre de una solución cualquiera, en presencia de cualquier metal (excepto Ag , Hg , Au , Pd y Os , que deben ser eliminados previamente); la solución débilmente alcalina de la sal de cobre se reduce hasta decoloración con clorhidrato de hidroxilamina, luego se hace burbujear C_2H_2 y el acetiluro de cobre precipitado se recoge sobre un filtro, se lava con agua, se aspira y se traslada, junto con el filtro, a un crisol de porcelana, donde se trata con 10 a 15 cm^3 de ácido nítrico diluido (peso específico 1,15) y después se añaden de 8 a 10 gotas de ácido nítrico concentrado (peso específico 1,52); se evapora a sequedad en baño maría, se calcina rápidamente y se pesa como CuO . El acetileno destinado a esa precipitación se lava antes con una solución de acetato de plomo.

Se encuentran en el comercio diversos productos depuradores del acetileno, como la *acagina* (mezcla de hipoclorito cálcico y cromato de plomo), el *heratol* (tierra de infusorios impregnada de ácido crómico), la *frankolina* (tierra de infusorios impregnada de solución de cloruro de cobre ácido), el *catalisol*, etc. (1).

Usos. Al principio de la gran industria del carburo de calcio, parecía que el acetileno debía exclusivamente servir en el alumbrado, rivalizando con el gas del alumbrado de hulla, con la energía eléctrica, el petróleo, etc.; pero con el tiempo la mayor parte del acetileno fué destinado a la industria metalúrgica para cortar piezas metálicas, y el carburo de calcio para la fabricación de la calciocianamida (*Quim. inorg.*, tomo I, página 524).

El uso de acetileno líquido sería muy cómodo, pero es muy peligroso porque los choques bruscos y otras diversas causas fortuitas producen terribles explosiones.

Es todavía demasiado caro, comparado con el benceno, para aplicarlo como carburante del gas del alumbrado, a fin de aumentar la potencia lumínica de este gas.

En cambio se usa con gran ventaja, disuelto en acetona (*Claude y Hess*, 1896), para el *soplete oxiacetilénico*, en substitución del soplete oxhídrico. En la práctica, en este último, se consumen, por cada m³ de oxígeno 4 m³ de hidrógeno (teóricamente 2 m³), y la misma cantidad de oxígeno arde con 600 litros de acetileno (teóricamente 400) los cuales cuestan mucho menos que los 4 m³ de hidrógeno. La llama oxiacetilénica presenta en el centro una punta reluciente que posee una temperatura de 2800-3000°

(1) Los numerosos aparatos destinados a la preparación del acetileno se pueden dividir en cuatro grupos:

1.º Aparatos en que el carburo y el agua están en vasijas separadas, comunicantes por un tubo con llave que automáticamente se abre más o menos según disminuya o aumente el desprendimiento del acetileno. Para evitar que el carburo, o mejor, la cal que se forma, retenga agua que también desarrollaría gas una vez cerrada la llave, se usa el carburo impregnado con sustancias indiferentes, p. ej. parafina, estearina, aceite, azúcar (para que se disuelva la cal como sacarato de calcio), etc. Constituye un inconveniente el hecho de que en algunos puntos, el carburo, en presencia de poca agua, se calienta excesivamente y puede producir explosiones, en especial si se da el caso de que el gas se halle a presión.

2.º Aparatos en que el carburo está suspendido en un punto dado del mismo recipiente, que en el fondo contiene el agua; entonces se produce acetileno cuando se eleva el nivel del agua o baja el de la cesta del carburo, automáticamente.

3.º Aparatos en que el carburo y el agua están separados, pero se deja caer poco carburo en exceso de agua. Este sería el método más racional; pero quizás no sea el más cómodo por la dificultad de pulverizar o granular el carburo de calcio (que a veces se presenta durísimo) sin que absorba humedad.

4.º Aparatos en que el carburo se hace reaccionar en seco con el carbonato sódico hidratado. Es el agua de cristalización de esta sal la que reacciona con el C₂Ca para dar acetileno y cal; al mismo tiempo se forma carbonato cálcico. Durante la reacción, la temperatura no excede de 95° y por lo tanto no ocurre la formación de los polímeros del acetileno (pág. 168), tan enojosos porque al arder dan alquitranes y residuos de carbón que obstruyen los orificios de los mecheros. Además, quedan retenidos el azufre y el fósforo, obteniéndose por lo tanto un acetileno purgado de sulfuros y fosfuros de hidrógeno.

y para soldar chapas de hierro de 1 mm de espesor se consumen 50-75 litros de acetileno y en 1 hora se sueldan 5 m (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 267).

Con ligero exceso de oxígeno, también se cortan fácilmente gruesos tubos y se perforan bloques de acero.

El acetileno disuelto en acetona, y mejor aún si la solución se hace absorber por cuerpos porosos, no es peligroso y se expide en cilindros de hierro.

Algo de acetileno se encuentra en el comercio en frascos de hierro, en estado comprimido, disuelto en acetona y capaces de producir 650 litros de gas; estos frascos son muy cómodos para alumbrar minas, vagones de ferrocarril, automóviles, etc.; en los Estados Unidos en 1913 se emplearon 300000 de tales frascos y en Alemania en 1910 sólo para automóviles se emplearon 6000.

Con acetileno se han preparado numerosos cloroderivados que tienen diversas aplicaciones prácticas, p. ej. en la fabricación del índigo, del aldehído acético, del ácido acético y del alcohol; se usa para la síntesis del tiofeno (según *Steinkopf*, v. cap. del tiofeno) y también para la del caucho (según *Heinemann*), pues calentando al rojo una mezcla de acetileno y de etileno se forma por condensación el *butadieno* $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$, el cual por metilación se convierte en *isopreno* $\text{CH}_2 - \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ y éste con ácido clorhídrico conc. se polimeriza formando el *caucho sintético*.

R. Meyer (1912) haciendo pasar varias veces una mezcla de volúmenes iguales de acetileno y de hidrógeno, por tubos calentados eléctricamente entre 650° y 800° obtuvo una considerable polimerización del acetileno con formación de 60 % aprox. de alquitrán, el cual contenía 20 % de bencol, algo de naftalina, un poco de toluol, antraceno, difenilo, fluoreno, etc.

Notables cantidades de acetileno se descomponen con la descarga eléctrica para fabricar hidrógeno purísimo y negro de humo (*Química inorgánica*), tomo I, páginas 200 y 623 y patente *R. P. Pictet* D. R. P. 255733 de 1909).

Las esperanzas de fabricar alcohol sintético económicamente con acetileno se han disipado. El uso del mismo gas para motores resulta aún demasiado caro. La aplicación más conveniente del acetileno es la de instalaciones de alumbrado, con gasómetros relativamente pequeños, unidos a tuberías de hierro que conducen el gas directamente a los mecheros del alumbrado (cuando procede de carburo puro); pero debe evitarse, así en el gasómetro como en las tuberías y en las espitas, el empleo de cobre o bronce, para evitar graves peligros de explosión, casi siempre debidos a formación de acetiluro de cobre.

El análisis del acetileno, para comprobar su pureza, se reduce comúnmente a la investigación cuantitativa del hidrógeno fosforado, que no debe hallarse en cantidad superior a 1 gr por m³, porque además de ser venenosísimo y fétido, facilita la formación de acetiluros metálicos explosivos. (El análisis del carburo de calcio, para determinar sus impurezas, está descrito en el tomo I del *Tratado de Química analítica aplicada* de *V. Villavecchia*.)

III. Hidrocarburos de las series C_nH_{2n-4} y C_nH_{2n-6}

Diacetileno C_4H_2 (*Butadiino*) $CH : C - C : CH$. Es un gas que da diacetiluros metálicos. El diacetiluro de cobre se puede obtener oxidando el acetiluro con cloruro cúprico. Calentando con solución concentrada de cianuro potásico el compuesto de cobre se desprende el diacetileno gaseoso.

Dipropargilo C_6H_6 (*Exadiino 1-5*) $CH : C - CH_2 - CH_2 - C : CH$. Es isómero del benceno, hierve a 85° y puede adicionar 8 átomos de bromo. Obiténesse de dialilo C_6H_{10} y da fácilmente acetiluros metálicos.

Exadiino 2.4. $CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$. Es también isómero del benceno. Conócese además el isómero 1.4.

Octadiino 3.5. Líquido amarillento, de peso específico 0,826 a 0° , y punto de ebullición $163-164^\circ$.

Conócese también el hidrocarburo $C_{15}H_{24}$ de densidad 0,8643 a 15° , que hierve a 157° bajo la presión de 15 mm, y a $260-270^\circ$, descomponiéndose, bajo la presión normal.

BB. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS

En la tabla de la página 175 se indican las propiedades físicas de los más importantes derivados halogenados de los hidrocarburos; en la primera columna figura el *residuo* del hidrocarburo (*alkilo* o *alcoilo*) unido al halógeno.

I. Derivados halogenados de los hidrocarburos saturados

Propiedades. Muy pocos son gaseosos, algunos son líquidos, y cuando en la molécula contienen muchos átomos de carbono, son sólidos. Los compuestos yodurados hierven a mayor temperatura que los correspondientes compuestos bromurados y clorurados. Son muy poco o nada solubles en agua, fácilmente solubles en alcohol, en éter y en ácido acético glacial.

Los más arden fácilmente y el cloruro etílico y el metílico dan color verde a los bordes de la llama. Algunos de los de pocos átomos de carbono son *anestésicos* p. ej.: CHCl_3 , CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Ordinariamente no reaccionan con el nitrato de plata, porque estos compuestos, en disolución, no están disociados y no presentan el halógeno como ion libre (*Quim. inorg.*, tomo I, págs. 135 y siguientes). En solución alcohólica, el yoduro etílico da, con NO_3Ag , aun en frío, algún precipitado, el bromuro precipita en caliente un poco, y el cloruro no precipita de ningún modo.

Los compuestos bromurados y yodurados presentan mayor potencia de reacción y se prestan a las más variadas e interesantes reacciones y síntesis químicas; el que reacciona más fácilmente es el yoduro metílico, y luego la potencia de reacción disminuye al elevarse el peso molecular.

El halógeno de estos compuestos puede ser fácilmente substituído por H (con amalgama de Na o con polvo de zinc y ClH o ácido acético).

Estos derivados halogenados se pueden transformar unos en otros parcialmente, por ejemplo, los cloruros en yoduros, tratando los primeros con IK o I_2Ca , y los yoduros se transforman en fluoruros (más volátiles que los cloruros) tratándolos con fluoruro de plata.

Métodos de preparación. a) Por la acción de los halógenos sobre los hidrocarburos saturados: el cloro y el bromo reaccionan directamente a la temperatura ordinaria con los hidrocarburos gaseosos, y elevando la temperatura reaccionan también con los líquidos.

El primer átomo de halógeno se fija más fácilmente que los siguientes y la adición de yodo facilita la reacción con Br y Cl, porque el I forma, p. ej., ICl_3 , compuesto que da fácilmente el cloro naciente: $\text{ICl}_3 = \text{ICl} + \text{Cl}_2$ (también actúa así el SbCl_5 que da SbCl_3 y Cl_2). Saturando con cloro y calentando a presión se obtienen cloruraciones enérgicas.

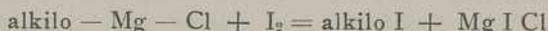
Alcoholes	NOMBRES DE LOS ALCOHOLES E ISÓMEROS	CLORUROS		BROMUROS		YODUROS	
		Punto de ebul.	Peso específico	Punto de ebul.	Peso específico	Punto de ebul.	Peso específico
	<i>a) Derivados saturados</i>						
	<i>1) monosustituidos</i>						
CH ₃	Metilo	- 23 ^o ,7	0,952 (0 ^o)	+ 4 ^o ,5	1,732 (0 ^o)	+ 45 ^o	2,293 (18 ^o)
C ₂ H ₅	Etilo	+ 12 ^o ,2	0,918 (0 ^o)	38 ^o ,4	1,468 (13 ^o)	+ 72 ^o ,3	1,944 (14 ^o)
C ₃ H ₇	n-Propilo	+ 46 ^o ,5	0,912 (0 ^o)	71 ^o	1,383 (0 ^o)	102 ^o ,5	1,786 (0 ^o)
	Isopropilo	36 ^o ,5	0,882 (0 ^o)	60 ^o	1,340 (0 ^o)	89 ^o	1,744 (0 ^o)
C ₄ H ₉	n-Butilo primar.	78 ^o	0,907 (0 ^o)	101 ^o	1,305 (0 ^o)	130 ^o	1,643 (0 ^o)
	Isobutilo	68 ^o ,5	0,895 (0 ^o)	92 ^o	1,204 (16 ^o)	119 ^o	1,640 (0 ^o)
	Butilo secund.	—	—	—	—	119 ^o -120	1,626 (0 ^o)
	Butilo terc.	55 ^o	0,866 (0 ^o)	72 ^o	1,215 (20 ^o)	100 ^o	1,571 (0 ^o)
C ₅ H ₁₁	n-Amilo prim.	107 ^o	0,901 (0 ^o)	129 ^o	1,246 (0 ^o)	156 ^o	1,543 (0 ^o)
	Isoamilo (CH ₃) ₂ . CH. CH ₂ . CH ₂ . X	101 ^o	0,893 (0 ^o)	121 ^o	1,236 (0 ^o)	148 ^o	1,468 (0 ^o)
	Butilmetil terc. (CH ₃) ₂ . C. CH ₂ . X	—	0,879 (0 ^o)	—	1,225 (0 ^o)	—	1,5317 (13 ^o)
	Amileno activo (CH ₃) (C ₂ H ₅). CH. CH ₂ . X	97 ^o ,99	0,886 (15 ^o)	118 ^o -120	1,221 (20 ^o)	148 ^o	1,524 (20 ^o)
C ₆ H ₁₃	n-Hexilo prim.	134 ^o	0,892 (16 ^o)	156 ^o	1,193 (0 ^o)	182 ^o	1,461 (0 ^o)
	n-Hexilo secund.	—	—	144 ^o	—	168 ^o	1,453 (0 ^o)
C ₇ H ₁₅	n-Heptilo prim.	159 ^o	0,881 (16 ^o)	179 ^o	1,113 (16 ^o)	201 ^o	1,386 (16 ^o)
C ₈ H ₁₇	n-Octilo prim.	180 ^o	0,880 (16 ^o)	199 ^o	1,116 (16 ^o)	221 ^o	1,345 (16 ^o)
	<i>2) disustituidos</i>						
>CH ₂	Metileno CH ₂ X ₂	42 ^o	—	97 ^o	—	180 ^o	—
-CH ₂ . CH ₂ -	Etileno	84 ^o	—	131 ^o	—	—	—
CH ₃ . CH<	Etilideno (o etideno).	57 ^o	—	108 ^o	—	—	—
	<i>3) trisustituidos</i>						
	CHX ₃ (cloroformo, bromoformo, yodoformo).	61 ^o	—	151 ^o	—	sólido (fund. 119 ^o)	—
	CH ₂ . CCl ₂ metilcloroformo (α-tricloroetano).	74 ^o	—	188 ^o	—	—	—
	CH ₂ Cl. CH Cl ₂ (β-tricloroetano).	114 ^o	—	220 ^o	—	—	—
	CH ₂ X. CH X. CH ₂ X (triclorhidrina, tribromhidrina).	158 ^o	—	—	—	—	—
	<i>4) polisustituidos</i>						
	CX ₄ (tetracloruro de carbono, tetrayoduro).	77 ^o	—	—	—	sólido	—
	C ₂ Cl ₆ percloroetano.	sólido (fund. 187 ^o)	—	—	—	—	—
	<i>b) Derivados no saturados</i>						
	<i>1) serie etilénica</i>						
CH ₂ : CH-(X)	Vinilo (cloruro, bromuro, yoduro de vinilo).	- 18 ^o	—	23 ^o	—	56 ^o	—
C ₂ H ₃ -(X)	Alilo	46 ^o	—	70 ^o	—	101 ^o	—
C ₂ H ₂ =(X) ₂	Dicloroetileno.	55 ^o	—	—	—	—	—
C ₂ H=(X) ₃	Tricloroetileno	88 ^o	—	—	—	—	—
C ₂ ≡(X) ₄	Tetracloroetileno	121 ^o	—	—	—	—	—
	<i>2) serie acetilénica</i>						
HC≡C(X)	Monoclor y monobromacetileno	gas	—	gas	—	—	—

El metano, el etano, el propano, etc., cambian gradualmente, uno a uno, todos los átomos de H por Cl; y luego, los compuestos completamente sustituidos, C_2Cl_6 , C_3Cl_8 , etc., y especialmente los más elevados, por cloruración ulterior enérgica se descomponen en compuestos completamente clorurados de menor número de átomos de carbono: $C_2Cl_6 + Cl_2 = 2 CCl_4$; $C_3Cl_8 + Cl_2 = C_2Cl_6 + CCl_4$; y se forma también siempre un poco de exaclorobenceno, etc.

El yodo casi nunca actúa directamente sobre los hidrocarburos, porque el HI que se forma obra en sentido contrario sobre los compuestos yodurados. La reacción sólo se verifica en presencia de ácido yódico o de HgO , que fijan el HI a medida que se forma.

Los compuestos yodurados se obtienen fácilmente con zincalquilos y I.

En cambio, haciendo actuar los halógenos directamente, el halógeno más enérgico (F o Cl) expulsa al más débil (Br o I). Los yoduros se obtienen también con facilidad preparando primero el compuesto magnésico de los cloruros o bromuros alquílicos y tratando luego este compuesto por el I:



b) Los hidrocarburos no saturados dan con los hidrácidos productos monosustituídos no saturados: $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$, bromuro de etilo; etc.; en cambio, si actúan directamente los halógenos, se obtienen productos saturados bisustituídos: $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$, benciluro de etilo.

El propileno $CH_3 - CH : CH_2$ reacciona con HI y da el yoduro de isopropilo $CH_3 \cdot CHI \cdot CH_3$; éste se descompone con potasa alcohólica para dar el propileno; pero también el yoduro de propilo normal $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ abandona HI y queda el propileno, de suerte que el yoduro de propilo normal se puede transformar en yoduro de isopropilo.

Análogamente se comportan los yoduros de butilo.

El halógeno se fija siempre al átomo de carbono que contiene menor número de átomos de hidrógeno: $CH_3 \cdot CH : CH_2 + HI = CH_3 \cdot CHI \cdot CH_3$.

c) Los alcoholes $C_n H_{2n+1} OH$ con los ácidos halogénicos dan: $C_n H_{2n+1} OH + HBr = H_2O + C_n H_{2n+1} Br$, pero se verifica también la reacción inversa, y para limitarla se trabaja con exceso de ácido hidrácido y se procura fijar al agua formada, p. ej. con cloruro de zinc.

También el cloro del cloruro de fósforo elimina el oxhidrilo: $PCl_3 + 3 C_2H_5 \cdot OH = P(OH)_3 + 3 C_2H_5Cl$; o mejor: $PCl_3 + C_2H_5OH = POCl_3 + HCl + C_2H_5Cl$. Esta reacción es importante para preparar los productos bromurados y yodurados: $3 CH_3 \cdot OH + P + 3 I = 3 CH_3I + PO_3H_3$.

El bromo y el yodo reaccionan primero sobre el fósforo formando PBr_3 o PI_3 , que a su vez reaccionan con el alcohol.

También los alcoholes polivalentes reaccionan en el mismo sentido; por ejemplo, la glicerina $C_3H_5(OH)_3$ con PCl_5 da triclorhidrina $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$.

Los productos halogenados resultantes se separan por destilación, porque el ácido fosfórico no destila. Se forman siempre productos secundarios, que a veces son bastante complejos y elevados y presentan el aspecto de resinas viscosas, de composición desconocida.

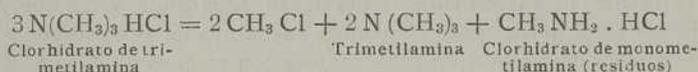
d) Los aldehidos y las cetonas dan productos bisustituídos: p. ej. el cloruro de etileno $CH_3 \cdot CHCl_2$ se obtiene del aldehido etílico CH_3CHO , y

el cloruro de acetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ se obtiene de la acetona por la acción del PCl_5 .

DERIVADOS SATURADOS MONOSUBSTITUIDOS

Cloruro de metilo (*clorometano*) CH_3Cl . Se prepara haciendo burbujear ClH en alcohol metílico hirviente, que contenga disuelto la mitad en peso de Cl_2Zn , o bien calentando una parte de alcohol metílico con 3 de SO_4H_2 concentrado y 2 de HCl concentrado. Industrialmente se obtiene calentando en autoclaves alcohol metílico con ClH bruto concentrado; al fin la masa se expulsa caliente del autoclave en estado gaseoso, se lava con agua y ácido sulfúrico concentrado y el clorometano que ha quedado seco se liquida por enfriamiento y bajo la presión indicada por el mismo autoclave. *M. E. Douane* ha propuesto un aparato para la preparación continua (pat. americana 777406).

Hoy se obtiene todavía en alguna cantidad por el antiguo procedimiento *Vincent*, de los últimos residuos de la industria de la remolacha, evaporándolos y luego destilándolos en seco. Fórmase gran cantidad de trimetilamina; ésta se neutraliza con HCl y su clorhidrato se destila a 300° , desprendiéndose con regularidad cloruro metílico y trimetilamina:



El clorometano gaseoso desprendido se purifica con HCl , se deseca con CaCl_2 y se liquida comprimiéndolo en bombas de acero como se hace con el anhídrido carbónico (*Quim. inorg.*, t. I, pág. 676 y siguientes).

Es un gas incoloro, de olor etéreo, que se liquida a $-24^\circ,09$ y tiene un peso específico de 0,952 a 0° . El agua disuelve $\frac{1}{4}$ del propio volumen, pero es todavía más soluble en alcohol. Arde con llama de bordes verdosos.

Úsase, liquidado, como anestésico local; se emplea para extraer el perfume de las flores; se utilizaba mucho en la industria de las materias colorantes (para el verde metilo) y especialmente para metilaciones; pero hoy día, la cantidad mayor se consume en las máquinas frigoríficas. Cuéntanse en Francia hasta 100 máquinas de hielo en las cuales se emplea cloruro de metilo en vez de NH_3 , o CO_2 , o SO_2 liquidados. En bombas de latón de 1 a 30 Kg se vendía antes de 1914 a 14-18 ptas. el Kg, además del coste del envase de latón, que ascendía a 25 ptas. para el de 1 Kg, a 32 ptas. para el de 3 Kg y a 95 ptas. para el de 30 Kg de cloruro de metilo.

Yoduro de metilo CH_3I . Se prepara con alcohol metílico + P + I, como se indica más adelante para el yoduro etílico. Es un líquido de peso específico 2,293 que hierve a 45° ; con mucha agua a 100° se descompone en HI y alcohol metílico.

Cloruro de etilo (*cloretano*) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Basilio Valentín lo llamaba «*Spiritus salis et vini*» o *espíritu de vino dulcificado*. Obtiénese del etano con cloro, o haciendo burbujear HCl en una solución de ZnCl_2 y alcohol etílico. Fórmase en la fabricación del cloral, como producto secundario.

Hierve a $+12^{\circ},2$ y arde con llama de bordes verdes. Es un anestésico local poco soluble en el agua y soluble en el alcohol. Costaba de 2 a 5 ptas. el Kg en bombas metálicas de 1 a 30 Kg.

El cloruro de metilo y el cloruro de etilo, a pesar de su inflamabilidad, no dan mezclas explosivas con el aire.

Yoduro de etilo C_2H_5I . Prepárase digiriendo p. ej. durante 12 horas en un matraz 10 gr de fósforo rojo con 80 gr de alcohol absoluto, al cual se agregan en pequeñas porciones 100 gr de sodio; luego se calienta dos horas con refrigerante de reflujo y después se destila al baño maría el C_2H_5I recogido, se lava con álcalis diluïdos, luego con agua y se deseca con $CaCl_2$. Usando fósforo amarillo en vez del rojo, se consume menos, la reacción es más rápida y no hay necesidad de hervir, pero se presentan todos los inconvenientes inherentes al fósforo amarillo. De 3 kilos de yodo se obtienen 3-4 Kg de yoduro etílico. Según la D. R. P. 175209, se obtiene cuantitativamente C_2H_5I agregando lentamente a una solución caliente de KI la cantidad calculada de sulfato dietílico. Hierve a $72^{\circ},3$ y tiene un peso específico de 1,944 a 14° ; es muy refringente y es soluble en alcohol y en éter. Calentado en agua a 100° se descompone. El cloro lo transforma en cloruro de etilo y el bromo en bromuro de etilo.

A la luz se descompone lentamente separando yodo que tiñe al líquido de color pardo, pero en cambio queda incoloro en presencia de una gota de mercurio. Úsase en inhalaciones contra el asma. Costaba a unas 35-40 pesetas el kilogramo.

Fluoruro de etilo C_2H_5F . Líquido a -48° , arde con llama azul; no ataca al vidrio.

Del **propano** se obtienen dos series de compuestos isómeros: la $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 X$, que se prepara con alcohol propílico normal, y la $CH_3 \cdot CHX \cdot CH_3$ derivada del alcohol isopropílico, y por lo tanto de la acetona.

El **yoduro de isopropilo** (*yodo-2-propano*) $CH_3 - CHI - CH_3$, se obtiene de la glicerina + P + I; pero se forma también un poco de yoduro de alilo y propileno.

Los **compuestos butílicos** halogenados se conocen en cuatro formas isómeras:

Yoduro de butilo normal (*yodo-1-butano*) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 I$.

Yoduro de butilo secundario (*yodo-2-butano*) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_3$.

Yoduro de isobutilo (*metil-2-yodo-3-propano*)

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad CH - CH_2 I \\ \quad \diagup \\ CH_3 \end{array}$$

Yoduro de butilo terciario (*metil-2-yodo-2-propano*)

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad CI - CH_3 \\ \quad \diagup \\ CH_3 \end{array}$$

La constitución de los cuatro isómeros se deduce de la constitución de los cuatro alcoholes butílicos correspondientes, de los cuales se obtienen por la acción del ácido yodhídrico.

De los derivados **amílicos** $C_5H_{11}X$ se conocen 8 isómeros.

DERIVADOS SATURADOS BISUBSTITUÍDOS

Cloruro de metileno CH_2Cl_2 (*biclorometano*); *bromuro* y *yoduro* (véase la tabla de la página 175).

Compuestos etilénicos $CH_2X - CH_2X$. Se forman por adición de los halógenos al etileno, o tratando el glicol $C_2H_4(OH)_2$ con los hidrácidos.

Compuestos etilidénicos (o *etidénicos*) $CH_3 - CHX_2$: Se obtienen substituyendo con halógenos el oxígeno de los aldehidos.

Cloruro de etileno (*bicloro-1-2-etano*) $CH_2Cl - CH_2Cl$ (*licor de los holandeses*, 1795). Hierve a 84° . El **yoduro**, el **bromuro** y el **cloruro**, con potasa alcohólica dan acetileno y se transforman en glicol.

Cloruro de etilideno (o *cloruro de etideno* o *dicloro-1-etano*) $CH_3 \cdot CHCl_2$. Se obtiene del aldehido acético con $COCl_2$ (*fosgeno*): $CH_3 \cdot CHO + COCl_2 = CO_2 + CH_3 \cdot CHCl_2$ y se forma también junto con el cloral. Hierve a 57° .

DERIVADOS SATURADOS TRISUBSTITUÍDOS

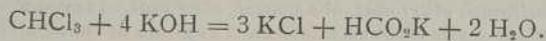
Cloroformo (triclorometano) $CHCl_3$. Fué descubierto por *Liebig* y *Souberain*; su constitución fué demostrada por *Dumas* en 1835.

PROPIEDADES. Es el cloroformo un líquido incoloro, de olor y sabor etéreo, dulzaino; es poco soluble en agua (0,7 %); es soluble en el alcohol y en el éter. Hierve a $+61^\circ,2$ y la tensión de sus vapores a 20° es de 160 mm de mercurio; tiene un peso específico de 1,5263 a 0° y 1,500 a 15° , referidos al agua a 4° .

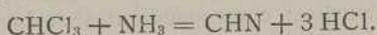
No es inflamable. Disuelve las resinas, el caucho, las grasas y el yodo; con este último da soluciones violetas.

A la luz y al aire se descompone parcialmente en Cl , HCl y $COCl_2$; por esto se conserva en frascos amarillos; el destinado a usos farmacéuticos se conserva bien adicionándole 1 % de alcohol absoluto. Si contiene más de 1 % de alcohol, agitándolo en un tubo de ensayo con un grano de permanganato potásico, alrededor de éste y sobre el vidrio en que se apoya, se forma una mancha pardo-amarillenta.

El ácido crómico transforma el $CHCl_3$ en *fosgeno* ($COCl_2$); la amalgama de potasio da acetileno. Con KOH da formiato potásico y KCl :



Con NH_3 , al rojo, da ácido cianhídrico y HCl :



Usos. Es el más eficaz de los *anestésicos* (Simpson 1848), pero en algunos casos produce la muerte, si no es empleado con grandes precauciones, porque obra sobre el corazón; para atenuar este efecto se mezcla con atropina o con morfina (1). La acción nociva del cloroformo es a veces debida a sus productos de descomposición, especialmente al fosgeno COCl_2 .

Algunos han propuesto adormecer a los cerdos con cloroformo, para matarlos sin dolor y para desollarlos más fácilmente. Hasta con objeto de engordarlos, de vez en cuando les dan inhalaciones de CHCl_3 , para mantenerlos más tranquilos. El cloroformo se usa a veces como un buen disolvente para el caucho y la gutapercha, para extraer alcaloides y aceites esenciales, para preparar con acetona, en presencia de álcalis, el *acetone-cloroformo* o *cloretona*, que tiene un ligero olor a alcanfor, funde a $80\text{-}81^\circ$, y sirve como hipnótico, como anestésico local y como antiséptico.

PREPARACIÓN. Se prepara con alcohol etílico (I) o con acetona (II) calentándolos con cloruro de cal y agua: en el primer caso ocurre siempre un desprendimiento notable de CO_2 que proviene de la oxidación del

(1) De los derivados del alquitrán se preparan por síntesis otros diversos *anestésicos* o *somníferos* que prestan grandes servicios a la medicina y en especial a la cirugía, haciendo posible la realización de las más complicadas operaciones sin que el paciente experimente dolor alguno. Usábanse primero substancias que producían la *anestesia general* del organismo, pero no fueron pocos los inconvenientes, a veces mortales, que presentaron.

El anestésico es, en efecto, transportado por la sangre al contacto de los centros nerviosos más elevados, perceptores del dolor, determinando su envenenamiento y parálisis, que dura algún tiempo; pero simultáneamente, perciben también alguna influencia los centros que presiden a las acciones del corazón y de la respiración, y de aquí los peligros y los trastornos debidos a la anestesia general. Las corrientes nerviosas parten de la periferia, de los puntos en que se inicia la operación quirúrgica y son transmitidas al cerebro que las transforma en sensaciones dolorosas; y precisamente influenciando con los anestésicos 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 permitir que éstas lleguen al cerebro. Así se llega al concepto de la *anestesia local*, mucho más racional y bastante menos peligrosa, porque con ella se deja insensible tan sólo el órgano o la región del organismo humano que debe sufrir la operación quirúrgica.

Al *cloroformo*, al *éter*, etc., se agregó en 1885 la *cocaína*, que paraliza sólo los nervios periféricos sensitivos, sin influir sobre los nervios motores. Los químicos, estudiando las substancias anestésicas y somníferas, pudieron precisar cuáles eran los grupos atómicos específicos que entraban en la molécula de las substancias para comunicarles propiedades anestésicas. Así se descubrió que en muchas de estas substancias es el grupo oxhidrílico el que provoca el sueño, especialmente cuando está unido al carbono simultáneamente a otros varios grupos alcohólicos, y desaparece aquella propiedad cuando el grupo oxhidrílico está substituido por otros grupos. También ciertos grupos aminoácidos en determinadas condiciones, dan origen a somníferos. Enumerar ahora todos los términos del vasto grupo de los anestésicos, que la Química ha puesto a disposición de la Cirugía en estos últimos años, estaría fuera de lugar, y sólo recordaremos a título de ejemplo los siguientes: *eucaina* α , *eucaina* β , *ortoformo*, *alipina*, *olocaina* y por otra parte el *sulfonal*, el *trional*, el *dormiol*, el *edonal*, el *veronal*, etc. Señalaremos otras propiedades de los anestésicos en el capítulo de los alcaloides (tomo II).

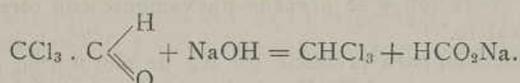
alcohol, y el CO_2 pone luego en libertad HCl , y así se forma aldehído acético y luego cloral $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, el cual con hidrato de calcio da cloroformo y formiato de calcio: $2 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2 \text{CHCl}_3 + \text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$; a veces hay desprendimiento de oxígeno si la descomposición del hipoclorito es rápida.

La siguiente ecuación quizás interpreta bien la reacción, como ocurre en el proceso industrial:

I). $4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 16 \text{CaOCl}_2 = 3 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ (formiato de calcio) $+ 13 \text{CaCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{CHCl}_3$. Con acetona la reacción sería la siguiente, con formación intermedia de tricloroacetona $\text{CH}_3 \cdot \text{COCl}_3$:

II). $2 \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3 \text{Ca}(\text{OCl})_2 = \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (acetato de calcio) $+ 2 \text{CHCl}_3 + 3 \text{CaCl}_2 + 2 \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Obtiénese muy puro, para uso farmacéutico, tratando el cloral con solución acuosa de NaOH ; fórmase así también formiato sódico:



Para obtener cloroformo purísimo del cloroformo impuro, *Anchütz* trata este último con anhídrido salicílico $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2$, el cual forma una masa cristalina con el cloroformo: $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_4 \cdot 2 \text{CHCl}_3$, que una vez separada de las aguas madres se calienta al baño maría, y así destila el cloroformo puro.

El cloroformo *Pictet* es cloroformo puro obtenido del del comercio haciéndolo congelar de -80° a -120° ; las impurezas quedan en el líquido y los cristales dan cloroformo puro.

FABRICACIÓN INDUSTRIAL.—Una buena parte del cloroformo se prepara aún hoy día con cloruro de cal y alcohol, pero este último no debe contener fuselöl.

F. W. Frerichs, en América, propuso fabricar cloroformo con la disposición representada en la figura 104. En la caldera *B* se introducen 550 litros de alcohol al 94%, y se agregan 2550 litros de agua con objeto de obtener una dilución al 20%; con un serpentín de vapor directo se calienta el líquido a 60° - 70° y entonces se deja caer de un modo continuo en el recipiente *B* (por medio de un embudo *a* y de un tubo *b* que llega al fondo de *B*) una papilla fluída sin grumos preparada en la tina *A*, provista de agitador, con 500 Kg de cloruro de cal (al 35% de cloro activo) y unos 1000 litros de agua. La reacción es instantánea, y cuando todo el hipoclorito ha sido agregado, se prosigue el caldeo a 60° (la caldera *B* está provista de dobles paredes para la calefacción y para el enfriamiento) hasta que todo el

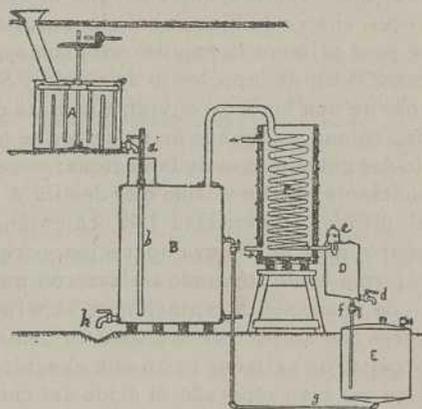


Fig. 104.

cloroformo ha destilado y se ha condensado a través del serpentín *C* enfriado por una corriente de agua. Se viene en conocimiento de que todo el cloroformo ha destilado observando la densidad del líquido por medio del areómetro situado debajo de la campana de vidrio *e*, a través de la cual pasa el líquido condensado (o bien tomando una muestra y diluyéndola con agua, no se ha de separar cloroformo insoluble en agua). Entonces se descarga el cloroformo por la llave *d* y se prosigue la destilación a temperatura superior a 60° con vapor indirecto y se recoge así el alcohol que destila en *D* y se hace pasar al recipiente *E* hasta que el destilado contiene menos de 2 % de alcohol. Este alcohol diluido (unos 1800 litros) recogido en *E*, una vez establecido el título y la cantidad, se envía mediante presión de aire a la caldera *B*, a través del tubo *g*, habiendo previamente descargado el residuo de la caldera *B* mediante el grifo *h*.

Se agrega la cantidad de alcohol que falta para tener la proporción de la primera operación y se procede nuevamente con otros 500 Kg de hipoclorito de calcio.

Con este método, para producir 100 Kg de cloroformo puro, se consumen por término medio 1022 Kg de hipoclorito de calcio (al 35 % de cloro activo) y 77 Kg de alcohol al 94 %, mientras que con proporciones diversas de reactivos, como se hacía antes, se consumían hasta 100 Kg de alcohol y 1300 Kg de hipoclorito.

En estos últimos años se ha generalizado con éxito la fabricación del cloroformo partiendo de la acetona, que actualmente se puede tener muy pura a precios aceptables (con menos de 0,05 % de aldehído y perfectamente neutra), y así se obtiene cloroformo purísimo. Salvo la caldera de reacción, los demás aparatos son iguales a los del método al alcohol. La caldera de reacción, además de las dobles paredes, posee un buen mezclador y en la parte superior interna se dispone un disco perforado o una red, como rompespuma, porque la reacción al principio es muy viva y a veces, si no está bien regulada, resulta violenta y peligrosa. A la caldera se pasa primero la papilla, sin grumos, de hipoclorito de calcio preparado con 250 Kg de hipoclorito de calcio y 800 litros de agua, y lentamente (en cosa de una hora) se envían a la masa calentada a 50°, en conjunto 28 litros de acetona, enfriando de manera que no exceda de 55° al principio y 60° al fin del goteamiento de la acetona; se recoge, condensado por un serpentín suficiente, el cloroformo que destila a la densidad de 1,5, y el que destila al último, de densidad 1,45 (calentando la caldera hasta 85°) se recoge aparte para una nueva operación, porque contiene algo de acetona. El cloroformo bruto separado se lava con un poco de agua y sosa, se agita con $\frac{1}{3}$ de agua, por decantación se separa bien del agua, se lava dos o tres veces con un poco de ácido sulfúrico de 66° Bé en un recipiente plumbado provisto de agitador hasta que el ácido sulfúrico deja de teñirse de pardo. Una vez bien separado el ácido del cloroformo, éste se lava con agua, se deseca sobre CaCl_2 y se destila en caldera de cobre; se puede también evitar el lavado con agua y la desecación y entonces se destila previa adición de un poco de sosa para neutralizar los vestigios de ácido y separando una pequeña porción de cabeza y de cola; la gran masa del cloroformo destilado es purísima y el rendimiento es de 205 Kg de cloroformo bruto por 100 Kg de acetona y 1110 Kg de hipoclorito de calcio (al 34 %

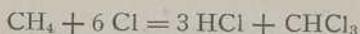
aproximadamente de Cl activo); prácticamente se obtienen 175 Kg de cloroformo puro (1).

En estos últimos tiempos se intentó la preparación industrial del cloroformo por vía electrolítica, empleando una solución acuosa de KCl (20 %) a la cual se dirige lentamente alcohol o acetona, durante el paso de la corriente: manteniendo la temperatura a unos 60°, el cloroformo destila a medida que se forma. Consúmese, en semejante proceso, un caballo-hora para producir 40 Kg de cloroformo (*L. Zambelletti* 1899).

Según el método *Besson* (D. R. P. 129237), se consigue una producción continua, con buen rendimiento, calentando en un recipiente dividido en varias cámaras comunicantes por debajo entre sí, alcohol previamente clorurado a la densidad de 35° Bé, con cloruro de cal y álcali en caliente.

También se ha tratado de preparar industrialmente el cloroformo reduciendo el tetracloruro de carbono con hidrógeno en estado naciente, en caliente: $\text{CCl}_4 + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{CHCl}_3$; el producto contiene, no obstante, impurezas de CCl_4 y CS_2 (empleado para preparar el CCl_4), que difícilmente se eliminan.

Erlworthy y *Lange* (1905, patente francesa 354291) propusieron preparar CHCl_3 por el metano y cloro diluído con gases indiferentes (N, CO_2), sometiendo la mezcla a la acción de la luz en retortas adecuadas:

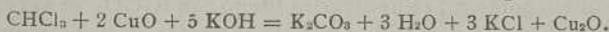


pero parece que el proceso no ha entrado en la práctica industrial. En 1913 se obtuvieron mejores resultados con los rayos ultravioletas.

(1) **Ensayo del cloroformo.** Descúbranse mínimas cantidades de cloroformo calentando algunas gotas del líquido en un tubo de ensayo con algunas gotas de anilina y un poco de solución alcohólica de potasa: se produce un fétido y repugnante olor característico de la fenilcarbílamina (isobenzonitrilo).

El cloroformo puro, para uso medicinal, no debe ser ácido, ni debe reaccionar con la solución de nitrato de plata, ni debe enrojecer una solución de KI; por evaporación no debe dejar agua o substancias olorosas ni debe pardear con ácido sulfúrico concentrado. Para investigar si contiene tetracloruro de carbono, se tratan 20 cm³ con una solución de 3 gotas de anilina en 5 cm³ de benceno: si se enturbia o se separan cristales de fenilurea, es segura la existencia de CCl_4 . Para investigar la presencia de alcohol, se trata el líquido con una solución muy diluida de permanganato potásico, que se decolora si aquella impureza existe.

La determinación cuantitativa se lleva a cabo tratando un peso dado de CHCl_3 con una solución de Fehling (véase análisis del azúcar) y calentando, en un frasco cerrado, al baño maría durante algunas horas hasta la desaparición del olor de cloroformo: pézase el óxido cuproso separado según la ecuación:



Por lo tanto, a dos átomos de cobre corresponde una molécula de cloroformo.

Determinase también calentando un peso dado de cloroformo con potasa alcohólica en baño maría con refrigerante de reflujo; se diluye luego con agua, se destila para separar el alcohol y se valora el cloruro potásico formado junto con el formiato potásico, con una solución valorada de nitrato de plata. *Este método sirve también para el ensayo cuantitativo de los restantes compuestos alcohólicos halogenados.*

Puede verse también Villavecchia, *Tratado de Química analítica aplicada*, tomo I (G. Gili, editor).

ESTADÍSTICA Y PRECIO.—El precio del cloroformo industrial era antes de 1914 de unas 200 ptas. el quintal; el doblemente rectificado costaba a 3,50 ptas. el Kg; el de la Farmacopea a 2,75; el purísimo, del cloral, 8 a 12 ptas. el Kg; el *Pictet* 15 ptas. y el *Anschütz* 1 peseta por cada frasco de 50 gramos.

Parte del cloroformo consumido en Italia se importa del extranjero; en 1906 se importaron 122 quintales; en 1908, 70 quintales; 88 en 1910, 200 en 1912, 134 en 1916 y 303 en 1917. Antes de la guerra Italia producía unos 100 quintales anuales.

Alemania en 1909 exportó 1500 quintales de cloroformo; Inglaterra en 1910 importó 8 quintales y exportó 7; los Estados Unidos de América en 1910 importaron 4 quintales.

España importó 1914 Kg en 1911, 1691 en 1912, 1117 Kg en 1913 por 3015 ptas.; 2864 Kg en 1916, 4464 Kg en 1917, 4318 Kg en 1918, 5918 Kg en 1919 por 15968 ptas., proveniente principalmente de los Estados Unidos y de Inglaterra.

Yodoformo (triyodometano) CHI_3 . Fué descubierto por *Serullas* en 1822; su constitución fué establecida por *Dumas*, a quien no escapó, como a sus predecesores, la porción de hidrógeno que contenía, aunque fuera pequeñísima (0,25 %).

Fórmase calentando alcohol etílico o acetona con yodo y la cantidad de hidrato o carbonato alcalino necesaria para decolorar el yodo (reacción de *Lieben*):



Esta reacción es tan sensible (separación de cristales amarillos y olor característico) que sirve como ensayo cualitativo para descubrir la presencia de mínimos vestigios (1 : 2000) de alcohol etílico o de acetona en otros líquidos (aunque debiéndose esperar a veces 12 horas la separación de los cristales amarillos, si la proporción de alcohol es muy exigua); pero dan la misma reacción el alcohol isopropílico, el aldehído acético CH_3CHO y casi todas las sustancias que contienen el grupo CH_3CO —; no la da el alcohol metílico, ni el éter, ni el ácido acético.

Prácticamente, se prepara el CHI_3 con 32 partes de K_2CO_3 disuelto en 80 partes de agua y 16 partes de alcohol; se calienta a 70° y se agregan poco a poco 32 partes de yodo. El yodoformo separado se filtra y en el líquido se separa el yodo del KI, tratándolo con 20 partes de HCl y 2 a 3 partes de bicromato potásico; se neutraliza luego con K_2CO_3 , se agregan otras 32 partes de K_2CO_3 , 16 partes de alcohol y 6 partes de yodo, y en caliente se separa otra vez yodoformo. Después de este o de otro tratamiento, las aguas madres se utilizan sólo para recuperar el yodo del KI.

Se ha propuesto preparar yodoformo tratando los acetiluros metálicos (página 167) con yodo y sosa cáustica.

Parece ser que hoy día se ha hecho más práctico el procedimiento electrolítico con un baño de 6 partes de KI, 2 partes de sosa y 8 volúmenes de alcohol en 40 de agua, a la temperatura de 60 a 65° . El yodo que debe reaccionar es puesto en libertad en el ánodo y para evitar que se forme un

poco de yodato con la KOH que se forma en el cátodo, se reviste este último con papel pergamino.

Cuando está puro, el yodoformo cristaliza en pajuelas amarillas, hexagonales, insolubles en agua, solubles en alcohol y éter. Tiene un olor penetrante y persistente, que recuerda en cierto modo al azafrán y al ácido fénico; el peso específico de los cristales es 2. Funde a 119° y se sublima con facilidad; es arrastrado también por el vapor de agua. En caliente, o con alcohol, o con reductores, da yoduro de metileno.

Es un importante antiséptico, usado en cirugía; actúa directamente sobre las bacterias, por los productos de descomposición que engendra bajo la acción del pus de las heridas y del calor del cuerpo.

Ensayo del yodoformo. No debe dejar residuo al sublimarse; debe ser completamente soluble en alcohol y en éter. Cuantitativamente se determina poniendo aproximadamente 1 gr de substancia en un matraz con unos 2 gr de nitrato de plata y 25 cm³ de ácido nítrico concentrado (exento de cloro) y calentando con refrigerante de reflujo sin que el líquido llegue a hervir; al desaparecer los vapores nitrosos, se diluye con agua hasta el volumen de 150 cm³, se calienta y se recoge sobre un filtro tarado el yoduro de plata formado, que se pesa una vez desecado: 1,789 gr de Ag I corresponden a 1 gr de yodoformo.

A causa de su olor desagradable se substituye a veces por el **xeroformo**, que es un *tribromofenolato de bismuto*, C₆H₃Br₃O.OH.Bi₂O₃, obtenido por la acción del cloruro de bismuto sobre el tribromofenolato sódico, y forma un polvo amarillo, inodoro e insípido, insoluble en agua y en alcohol, que también se emplea como desinfectante intestinal; costaba a 55-60 ptas. el Kg, mientras el yodoformo costaba sólo 30-35 ptas. el Kg.

DERIVADOS SATURADOS POLISUBSTITUÍDOS

Tetracloruro de carbono (*tetraclorometano*) CCl₄ (*Química inorgánica* tomo I, pág. 669).

Policloruros del etileno y del etano (1). **Eptacloropropano** *asim.*

(1) A partir de 1908 (D. R. P. 196324, 204516 y 294883, etc.) la *Chemische Fabrik Griesheim Elektron* de Frankfort y las *Usines électriques de la Louza*, de Ginebra, han entregado al comercio como *disolventes ininflamables* para la grande industria, seis compuestos químicos clorurados, líquidos incoloros obtenidos haciendo reaccionar el cloro con el acetileno. Todos ellos son buenos disolventes de las grasas, resinas, caucho, etc. y pueden substituir ventajosamente a la bencina, al sulfuro de carbono, al alcohol, por no ser inflamables, y no dar sus vapores con el aire mezclas explosivas; sobre el tetracloruro de carbono presentan la ventaja de no atacar las partes metálicas de los aparatos extractores, y las pérdidas de la extracción oscilan entre 0,3 y 0,8%; pero son más caros que los disolventes ordinarios, y parece ser que no pueden considerarse como inocuos para la salud. El *tetracloruro de acetileno* (*tetracloretano*) fué preparado en 1903 por el Consortium für elektrochemische Industrie de Nürnberg (D. R. P. 154657) haciendo reaccionar acetileno y cloro en presencia de cloruro de antimonio como catalizador. El *dicloroetileno* usado en la fabricación del tioindigo se obtiene cuantitativamente del tetracloruro de acetileno por acción sobre metales comunes en caliente, en presencia de un poco de agua (D. R. P. 217554). El *tricolor-*

Fué preparado en 1910 por Böescken y Prins haciendo reaccionar tetracloretileno y cloroformo en presencia de AlCl_3 que actúa como verdadero catalizador.

II. Derivados halogenados de los hidrocarburos no saturados

Obtiénense de los derivados halogenados saturados, eliminando parcialmente el hidrácido halogénico: $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$. Fórmanse

etileno se obtiene también del tetracloruro de acetileno calentando con cal (D. R. P. 170900); alternando los tratamientos con cal o cloro sobre los productos que se van formando, se logró preparar C_2HCl_3 , C_2Cl_4 y C_2Cl_6 (sólido).—Con el tricloretileno se obtuvieron otras variadas síntesis orgánicas: así con etilato sódico dió éter diclorovinílico $\text{C}_2\text{HClOC}_2\text{H}_3$, que a su vez tiene una gran potencia de reacción y adiciona cloro o H Cl formando productos saturados que por destilación liberan cloruro etílico y forman mono y bicloruro de *cloracetilo* ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}$ y $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$). El éter diclorovinílico con agua en presencia de indicios de H Cl (como catalizador) a la temperatura ordinaria da cuantitativamente el éter *cloracético* ($\text{C}_2\text{H}_2\text{ClOOC}_2\text{H}_3$) (D. R. P. 210502 y 216716) que antes se obtenía del ácido acético y ahora se deriva más económicamente del acetileno y sirve en numerosas síntesis, hasta la del indigo. En la siguiente tabla se encuentran resumidas las propiedades de estos compuestos:

	✓ DICLOR- ETILENO $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	✓ TRICLOR- ETILENO C_2HCl_3	✓ TETRA- CLORETILENO C_2Cl_4	✓ TETRA- CLORETANO $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	✓ PENTA- CLORETANO C_2HCl_5	EXACLOR- ETANO C_2Cl_6
Nombre comerc.	<i>Dielina</i>	<i>Trielina</i>	<i>Etilina</i>	<i>Tetralina</i>	<i>Pentalina</i>	—
Peso específico .	1,278 (1,25)	1,471	1,628	1,600	1,685 (1,70)	2
Punto ebullición .	52° (55)	85° (88)	119° (121)	144° (147)	159°	(185°)
Tens. vap. a 20°	205 mm	56	17	11	7	3
Calor esp. a 20°.	0,270	0,233	0,216	0,268	0,266	—
Calor de vapor .	41 cal.	57,8	50	52,5	45	—
Punto de congel.	—	—73°	—19°	—36°	—22°	—
Usos y propie- dades.	Disuel- ve bien el caucho.	Disuel- ve las gra- sas, la pa- raфина y la vaselina, mejor que la bencina.	Sirve es- pecialmen- te como quitaman- chas.	Disuel- ve resinas y barnices como la trementina y el al- cohol y di- suelve el acetato de celulosa para films y seda ar- tificial.	Disuelve el acetato de celulo- sa para seda arti- ficial y pe- liculas ci- nemato- gráficas.	Huele a alcanfor y es insecti- cida.
D. R. P.	201705 204516 216070 254068'	D. R. P. 171900 206854				

El *tricloretileno* C_2HCl_3 además de usarse como disolvente ininflamable, en las lavanderías químicas, en las fábricas de aceites y grasas, en las fábricas de lacas, se usa para una de las síntesis del *indigo* porque con etilato sódico da el *éter diclorovinílico*, el cual con agua da el éter etílico del ácido cloracético y este último con anilina, en presencia de carbonato de calcio, da el éter fenilglicínico, y luego con carbonato potásico forma el fenilglicinato potásico, que a su vez por condensación con siliciuro de calcio (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 712) forma el *indigo*.

Del *dicloretileno* simétrico $\text{HCIC} = \text{CClH}$ parece probada la existencia de los dos estereoisómeros *cis* y *trans*.

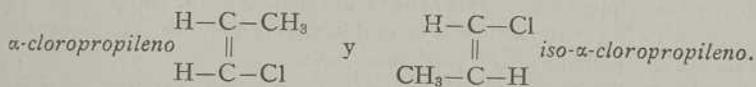
por saturación incompleta, con halógenos o con hidrácidos, de los hidrocarburos menos saturados: $C_2H_2 + HBr. = C_2H_3Br$ (véase la última nota).

El **monobromacetileno** $CH \equiv CBr$ es un gas que se liquida a -2° y se inflama espontáneamente al aire. Aun mezclado con el aire da magníficos fenómenos de luminiscencia. Ozoniza el oxígeno del aire, sin que éste sea ionizado, como ocurre con el fósforo.

Los compuestos alílicos C_3H_5X se forman por reacción del alcohol alílico con hidrácidos halogénicos o con fósforo y halógenos.

Cloruro de alilo (cloro-3-propeno-1) $CH_2 : CH . CH_2Cl$; análogamente están constituidos el *bromuro* y el *yoduro del alilo*.

Tienen relación con los compuestos alílicos naturales (esencia de mostaza y de ajo). Conócense los estereoisómeros:



Tetrabrometano $CHBr_2 - CHBr_2$ (impropiamente llamado *bromuro de acetileno*). Se prepara industrialmente en estado puro haciendo que se mezclen, en un serpentín de gres enfriado, el bromo proveniente de arriba con el acetileno que asciende, y recogiendo en la parte inferior el bromuro líquido $C_2H_2 + 2 Br_2 = C_2H_2Br_4 + 64 \text{ Cal.}$ Hierve a 215° descomponiéndose en parte y a -20° no es todavía sólido; contiene 92,5 % de bromo y tiene un elevado peso específico (2,943) y por esto se emplea para la separación mecánica de los minerales basándose en la diversa densidad de los compuestos de una mezcla dada, y así ha sido empleado por millares de kilogramos para separar los pequeños diamantes (densidad 3,35) de las arenas (densidad 2,4) del Africa occidental. Es insoluble en agua, soluble en alcohol, ácido acético, éter, hidrocarburos, etc. Expídese en recipientes como el bromo. Para obtenerlo puro se trata con alcohol y polvo de zinc, y así se forma dibromacetileno que se purifica por destilación y luego se hace reaccionar con bromo para recomponer el tetrabromuro puro.

CC. ALCOHOLES

Forman un importante grupo de compuestos orgánicos que contienen uno o más oxhidrilos característicos, cuyo hidrógeno tiene un poder de reacción muy notable, que permite derivar de los alcoholes numerosas series de otros compuestos. Tienen reacción neutra, pero su carácter químico es análogo al de las bases inorgánicas, las cuales contienen siempre el anión OH'. La mayor parte de los alcoholes son líquidos incoloros, pero los de peso molecular elevado son aceitosos o sólidos y a veces de color amarillento. Los primeros términos de la serie son solubles en el agua, pero al elevarse el peso molecular, la solubilidad disminuye y hasta el olor, generalmente poco intenso, va desapareciendo. Hállanse frecuentemente en la Naturaleza, libres o combinados con ácidos orgánicos, en las grasas, ceras, frutas, aceites esenciales, etc.

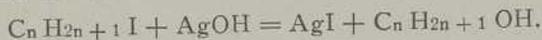
Según el número de grupos oxhidrílicos que comprenden, se dividen en *alcoholes: mono, bi... o polivalentes*, que a su vez pueden pertenecer a las series saturadas o no saturadas estudiadas en los hidrocarburos y de ellas conservan los caracteres fundamentales, a los cuales agregan los propios del grupo alcohólico, que estudiaremos de una manera general en la sección de los alcoholes monovalentes.

I. Alcoholes monovalentes saturados

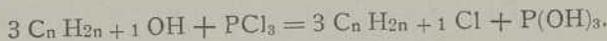
Su peso específico es inferior al del agua y hasta el término C₁₀ destilan sin alteración a la presión ordinaria, pero a partir de aquel término hay que destilarlos a presión reducida.

La prueba de que en los alcoholes existe siempre un grupo oxhidrílico OH se puede deducir de las siguientes reacciones químicas:

Los alcoholes se pueden obtener por la acción del hidrato de plata Ag.OH (en el cual es indubitable la existencia del grupo OH) o por la de los álcalis o del agua caliente sobre los hidrocarburos halogenados:



Con los hidrácidos, el oxhidrilo se separa del alcohol en forma de agua: $C_n H_{2n+1} OH + HBr = H_2O + C_n H_{2n+1} Br$; y lo mismo sucede con los oxácidos, que producen los ésteres o éteres compuestos: $C_n H_{2n+1} OH + HNO_3 = H_2O + C_n H_{2n+1} NO_3$. Así como el sodio y el potasio al reaccionar con el agua desprenden hidrógeno, los mismos metales reaccionando con los alcoholes desprenden el *hidrógeno típico* (oxhidrílico) pero no el hidrógeno unido directamente al carbono: $C_n H_{2n+1} OH + Na = C_n H_{2n+1} ONa$ (*alcoholato sódico*) + H. Obtiénese también fácilmente el *alcoholato de magnesio*. Con tricloruro de fósforo se elimina también el grupo oxhidrílico:



En la página 25 hemos demostrado también la diferencia de constitución entre el alcohol etílico y el éter metílico.

Si el grupo oxhidrílico ocupa el lugar de un átomo de hidrógeno del grupo *metílico* ($-\text{CH}_3$) del extremo de la cadena del hidrocarburo, se obtienen los *alcoholes primarios* provistos todos del grupo

característico $-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ (esto es $-\text{C} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array}$); p. ej.: alcohol propílico:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$; y por oxidación, estos alcoholes forman *aldehidos*

con el grupo característico $-\text{CO} \cdot \text{H}$ (o sea $\text{X} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$) y después *ácidos*

con el grupo característico $-\text{COOH}$ (*carboxilo* $-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$). Cuando el

oxhidrilo substituye a un átomo de hidrógeno del grupo *metilénico* ($=\text{CH}_2$), que ocupa lugares intermedios en las cadenas de los hidrocarburos saturados, se tienen los *alcoholes secundarios*, cuyo grupo característico es

$\text{>CH} \cdot \text{OH}$ (es decir $=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$), y dan por oxidación *ketonas* o *quetonas*,

cuyo grupo especial es >CO . Finalmente, la substitución del hidrógeno en

un hidrocarburo de cadena ramificada puede realizarse en el grupo *metínico* ($\equiv\text{CH}$), y entonces resultan los *alcoholes terciarios* de grupo característico $\equiv\text{C} \cdot \text{OH}$, cuyas tres valencias están unidas a otros tres átomos de carbono. Los alcoholes terciarios, por oxidación, no pueden dar ácidos ni ketonas de igual número de átomos de carbono, pero si la oxidación es enérgica, la cadena se rompe y pueden formarse ácidos y ketonas de menor número de átomos de carbono.

B. Naeye (1909) distingue entre sí los alcoholes primarios, secundarios y terciarios por la *reacción Sabatier* y *Senderens* (pág. 50) haciendo pasar los vapores del alcohol estudiado por cobre finamente dividido calentado a 300° : los alcoholes primarios forman H_2 y aldehidos (reconocibles por la reacción de Schiff: véase el capítulo de los aldehidos); los alcoholes secundarios dan H_2 y quetonas (reconocibles con solución de clorhidrato de semicarbazida) y los alcoholes terciarios dan agua e hidrocarburos no saturados (que decoloran el agua de bromo).

Los alcoholes primarios y los correspondientes éteres tienen el punto de ebullición más elevado: los terciarios y en general los de cadena ramificada hierven a temperatura inferior.

Los casos de *isomería* y el número de isómeros del grupo de los alcoholes es igual al de los derivados halogenados de los hidrocarburos, porque en la molécula existe en el lugar del halógeno un grupo oxhidrílico.

La *nomenclatura* de los alcoholes primarios ordena terminar en *ol* el nombre del correspondiente hidrocarburo (pág. 43); y los alcoholes secundarios y terciarios se nombran con arreglo a las mismas normas o se suponen derivados del alcohol metílico, llamado *carbinol* $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ por substi-

tución del hidrógeno del metilo, y así se llega a voluntad para esos últimos a dos denominaciones distintas, pero igualmente claras, p. ej.:

1.º *alcohol butílico normal*: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{2}{\text{CH}_2} \cdot \underset{1}{\text{CH}_2} \text{OH} = \text{Butan-1-ol}$
o bien *n-propilcarbinol*;

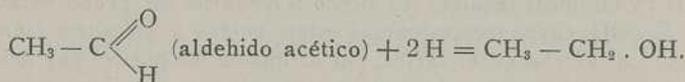
2.º *alcohol butílico secundario*: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{2}{\text{CH}} \text{OH} \cdot \underset{1}{\text{CH}_3} = \text{Butan-2-ol}$
o bien *metil-etilcarbinol*;

3.º *alcohol isobutílico*: $\overset{1}{\text{CH}_3} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{2}{\text{CH}}} - \overset{3}{\text{CH}_2} \text{OH} = 2\text{-metil-propan-3-ol}$
= *isopropilcarbinol*;

4.º *alcohol butílico terciario*: $\overset{1}{\text{CH}_3} - \underset{\text{CH}_3 \text{ HO}}{\overset{2}{\text{C}}} - \overset{3}{\text{CH}_3} = 2\text{-metil-propan-2-ol}$
= *trimetilcarbinol*.

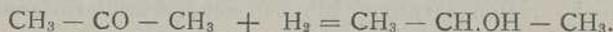
Formación de los alcoholes monovalentes. Además de formarse a partir de los compuestos halogenados, como antes hemos dicho, también se forman los alcoholes, en general, descomponiendo los éteres compuestos con álcalis o ácidos o con agua recalentada. Esta reacción de los ésteres se llama *saponificación* o *hidrólisis* $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{KOH} = \text{NO}_3\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

En general, los *alcoholes primarios* se forman también reduciendo los ácidos ($\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}_2$) o los aldehidos ($\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}$) con hidrógeno nascente:



Como los ácidos a su vez se preparan también de los alcoholes con un átomo de carbono menos, transformando con H los ácidos en alcoholes de igual número de átomos de carbono y éstos en ácidos con un átomo de carbono más, tenemos a nuestra disposición una reacción general de preparación sintética de cualquier alcohol superior.

Los *alcoholes secundarios* se forman reduciendo las quetonas $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}$, por ejemplo:



Los *alcoholes terciarios* se forman por la acción *prolongada* del zinc-metilo sobre los cloruros de los ácidos y descomponiendo luego con agua el producto intermedio formado.

Para los alcoholes secundarios y terciarios sirve además la reacción de *Grignard* (véase *compuestos alkilmetalicos*).

Más importante industrialmente es la preparación de algunos alcoholes comunes por destilación de la madera o sometiendo a la fermentación ciertos hidratos de carbono.

Además de las propiedades de los alcoholes antes citadas, es decir, de su comportamiento con respecto a los ácidos, a los halógenos (que los oxidan), a los cloruros y a los oxidantes en general (que dan los aldehidos y los ácidos), agregaremos que los alcoholes superiores (primarios) se trans-

CONSTANTES FÍSICAS DE LOS ALCOHOLES MONOVALENTES

NOMBRE Y FÓRMULA		Peso específico	Punto de fusión	Punto de ebullición
1	Alcohol metílico $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$. . .	0,812 (0°)	-94°, -98°	66°
2	etílico $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$	0,806	-112°, -117°	78°
3 ^a	propílico normal (primar.) $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,817	-127°	97°
3 ^b	isopropílico secundario $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$	0,789 (20°)	—	81°
4 ^a	butílico normal primario $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	0,809	-80° (-122°)	117°
4 ^b	butílico normal secundario $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$	0,808	—	100°
4 ^c	isobutílico $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$. . .	0,806	—	107°
4 ^d	butílico terciario (trimetilcarbinol) $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$. .	0,786	+ 25°	83°
5 ^a	amílico normal primario $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,817	—	138°
5 ^b	amílico de fermentación o isobutilcarbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,810	—	130°
5 ^c	amílico activo o secundario butilcarbinol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,816	—	128°
5 ^d	trimetílico o terciario butilcarbinol $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	0,812	49°	113°
5 ^e	Dietilcarbinol $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,831 (0°)	—	117°
5 ^f	Metilpropilcarbinol $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$	0,824	—	119°
5 ^g	Metilisopropilcarbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$	0,819	—	112°, 5
5 ^h	Dimetiletilcarbinol $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,814 (15°)	- 12°	102°
6	Alcohol exílico normal primario $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{OH}$	0,833 (0°)	—	157°
7	heptílico normal primario $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{OH}$	0,836	—	175°
8	octílico normal primario $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{OH}$	0,839	—	191°
9	nonílico etc. $\text{C}_9\text{H}_{19} \cdot \text{OH}$. .	0,842	- 5°	213°
10	decílico etc. $\text{C}_{10}\text{H}_{21} \cdot \text{OH}$. .	0,839	+ 7°	231°
11	undecílico etc. $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{OH}$	—	+ 19°	131° (15 ^m /m pr.)
12	dodecílico etc. $\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{OH}$	0,831	24°	143°
13	tridecílico etc. $\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{OH}$	—	30°, 5	156°
14	tetradecílico etc. $\text{C}_{14}\text{H}_{29} \cdot \text{OH}$	0,824	38°	167°
15	pentadecílico $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{OH}$.	—	45 a 46°	—
16	exadecílico (cetílico) etc. $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{OH}$	0,818	50°	190°
17	octodécílico etc. $\text{C}_{18}\text{H}_{37} \cdot \text{OH}$	0,813	59°	211°
18	cerílico etc. $\text{C}_{26}\text{H}_{53} \cdot \text{OH}$. .	—	79°	—
19	miricílico etc. $\text{C}_{30}\text{H}_{61} \cdot \text{OH}$. .	—	88°	—

forman en los ácidos correspondientes por simple calefacción con cal sodada. Mínimas porciones de alcoholes primarios pueden descubrirse oxidando con KMnO_4 y H_2SO_4 , y luego ensayando la reacción sensibilísima de los aldehidos, que enrojecen a la solución sulfurosa de fuchsina.

Por los caracteres de los nitrocompuestos (preparados con nitrato de plata y los correspondientes yoduros) y también por la velocidad inicial y por el grado de eterificación, pueden diferenciarse los alcoholes primarios de los secundarios y de los terciarios.

Diversos alcoholes primarios normales entran como alcohol de cristalización en compuestos inorgánicos, p. ej.: $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$; $\text{KOH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; etc. y así se comprende que no se pueda emplear el cloruro de calcio para desecar el alcohol, y en cambio pueda emplearse para desecar el éter.

Alcohol metílico $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (metanol o carbinol)

Llámase también espíritu de madera porque ya Boyle en 1661 lo había obtenido del alquitrán de madera. La composición química fué determinada en 1834 por Dumas y Peligot. Hállase en la Naturaleza, en estado de éter salicílico, en la *gaultheria procumbens* (Canadá) y como éter butírico en las semillas acerbas del *heracleum giganteum*.

Propiedades. Cuando está puro, forma un líquido incoloro, con débil olor alcohólico; hierve a 66° , arde con llama no luminosa, se solidifica a temperatura muy baja y funde a -94° . La combustión de 1 Kg de metanol desarrolla 5310 calorías. El calor de evaporación es de 262,2 calorías. La tensión de sus vapores es la siguiente expresada en mm de mercurio:

Temp.	-10°	0°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	100°
mm merc.	15,5	29,6	96	160	260	406	625	1341	2621

Disuélvese en el agua, alcohol, éter y cloroformo en todas proporciones. El peso específico a 15° es 0,7984 (a $64^\circ,8$ es 0,7476) y en las soluciones acuosas, del peso específico se puede deducir la cantidad de alcohol (1).

(1) PESO ESPECÍFICO DE LAS SOLUCIONES DE METANOL.

Peso espec. a $15^\circ,56$	% peso alcohol	Peso espec. a $15^\circ,56$	% peso alcohol	Peso espec. a $15^\circ,56$	% peso alcohol	Peso espec. a $15^\circ,56$	% peso alcohol	Peso espec. a $15^\circ,56$	% peso alcohol
0,99729	1	0,96524	22	0,93335	42	0,89358	61	0,84521	82
0,99554	2	0,96238	24	0,92975	44	0,88905	64	0,84001	84
0,99214	4	0,95949	26	0,92610	46	0,88443	66	0,82473	86
0,98893	6	0,95655	28	0,92237	48	0,87970	68	0,82938	88
0,98569	8	0,95355	30	0,91855	50	0,87487	70	0,82396	90
0,98262	10	0,95053	32	0,91465	52	0,87021	72	0,81849	92
0,97962	12	0,94732	34	0,91066	54	0,86535	74	0,81293	94
0,97668	14	0,94399	36	0,90657	56	0,86042	76	0,80731	96
0,97374	16	0,94055	38	0,90239	58	0,85542	78	0,80164	98
0,97039	18	0,93697	40	0,89798	60	0,85035	80	0,79589	100
0,96808	20								

Al alcohol metílico de diversas concentraciones corresponden a la ebullición vapores más ricos; en efecto:

% de alcohol en solución	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	95
en los vapores	28	47	57	64	69	72	78	82	86	89,6	93	96,5	98,3

Embriaga como el espíritu de vino (alcohol etílico), disuelve grasas, aceites, etc. y cuando está anhidro disuelve también al sulfato de cobre calcinado, formando una solución verde azulada.

El alcohol metílico es por sí mismo menos venenoso que los alcoholes superiores, pero en el organismo animal y especialmente en el organismo humano sufre unas transformaciones que lo vuelven mucho más perjudicial que el alcohol etílico; en efecto, éste es rápidamente quemado en el organismo, mientras el alcohol metílico experimenta un proceso lento de oxidación, con formación de ácido fórmico, y este último se comporta de una manera muy distinta que los otros ácidos orgánicos, porque tiene también un comportamiento aldehídico.

El proceso de oxidación del alcohol metílico varía con los diversos organismos animales y quizás de un individuo a otro, y como el alcohol metílico es absorbido de un modo especial por determinados elementos nerviosos, es en estos elementos donde se produce el lento proceso de oxidación, causando disturbios graves y consecuencias dañosas para el organismo humano unidos a una degeneración grasa del hígado (1) (E. Harnack 1912).

Calentado con sal sodada o con oxidantes da fácilmente aldehído fórmico y ácido fórmico, y a veces CO_2 ; destilado con polvo de zinc da CO y H . Con potasio forma un alcoholato cristalizado $\text{CH}_3\text{OK} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$. Con sodio da $\text{CH}_3\text{ONa} + 2 \text{CH}_3\text{OH}$ que pierde el alcohol a 170° .

Forma productos de adición así con los álcalis, como con ciertas sales, p. ej. $5 \text{Na OH} + 6 \text{CH}_3\text{OH}$ y $\text{CaCl}_2 + 4 \text{CH}_3 \text{OH}$.

Preparación de laboratorio. Para obtener alcohol metílico purísimo, se disuelven 100 gr de yodo en 1 Kg de alcohol metílico comercial al 80-85 %, luego se agrega solución de sosa cáustica hasta decoloración del líquido y por fin se procede a una lenta destilación o rectificación.

Preparación industrial. El alcohol metílico se obtiene industrialmente por destilación seca de la madera, como producto secundario de la fabricación del ácido acético (véase el correspondiente capítulo). Los pro-

(1) A fines de 1911 murieron en Berlín repentinamente algunas decenas de personas y algún centenar estuvo en grave peligro por haber bebido aguardiente formado por % de alcohol metílico; el proceso, las pesquisas y los peritajes que siguieron en 1912 (proceso *Scharmach*) demostraron que ya antes habían ocurrido numerosos casos de envenenamiento de obreros que respiraron vapores de alcohol metílico en la fabricación de tal producto o por ingestión de alcohol o licores sofisticados con alcohol metílico. Bastan 8 gr para producir efectos graves en la vista, y dosis mayores causan la ceguera. En la literatura hasta 1904 se habían ya registrado unos 300 casos de envenenamientos con alcohol metílico. En las autopsias es difícil la investigación directa del alcohol metílico y en cambio se puede descubrir una cantidad anormal de ácido fórmico en la vejiga de la orina, en el cerebro, en el estómago, etc. También en Italia, en 1911 se importaron anormales cantidades de alcohol metílico que probablemente fueron adicionadas como sofisticantes al alcohol etílico, y entonces el gobierno para reprimir tal abuso aplicó al alcohol metílico la misma elevada tasa que al alcohol etílico en aquel entonces, o sea 270 liras por hectolitro anhidro como tasa de fabricación y sobretasa de importación. En España el alcohol metílico no debe satisfacer el impuesto de alcoholes.

ductos líquidos de la destilación de la madera contienen mucha agua, unos 6-8 % de ácido acético, 1-1,5 % de alcohol metílico, 0,1-0,4 % de acetona y algo de alquitrán; una vez separado el alquitrán se satura el líquido con cal y se destila, con lo que se obtiene el alcohol metílico diluido aprox. al 10 %, impurificado por diversos productos, especialmente por acetona, alquitrán, etc.; este líquido se mezcla con aprox. 2 % de cal y se destila en aparato de columna rectificante (v. alcohol etílico). Así se obtiene el *alcohol metílico bruto del comercio (espíritu de madera)* que recién destilado es casi incoloro, pero al aire se vuelve rojo pardusco, tiene un p. esp. aprox. de 0,816, contiene unos 80 % de alcohol metílico, 10-14 % de acetona, y otras pequeñas impurezas (aldehído acético y fórmico, alcohol alílico, furfuro, metiletiletona, dimetilacetato, acetato metílico, pirocatequina, amoníaco, piridina, metilamina, etc.).

Para purificarlo, se diluye en agua hasta la densidad 0,935 (aproximadamente 40 %), se deja en reposo algunos días, se decanta luego la capa aceitosa de alquitrán acumulada en la superficie, se trata con 2 % de cal y se destila casi completamente. El producto destilado se mezcla con 0,1 a 0,2 de ácido sulfúrico y se somete a rectificación, recogiendo aparte los productos de cabeza (ricos en acetona y en alcohol alílico) y los productos de cola (ricos en aceite de madera y en cetonas de elevado punto de ebullición, de casi ningún valor práctico) mientras una gran porción (aproximadamente 50 %) que destila lentamente entre 62 y 65° sirve en casi todas las naciones para la desnaturalización del alcohol etílico y para fabricar aldehído fórmico; otra porción (aprox. 25 %) que se destila aun con más precaución entre 65 y 66° constituye *alcohol metílico puro* empleado para la fabricación de productos orgánicos sintéticos. Los últimos vestigios de acetona se separan destilando en presencia de un poco de hipoclorito de calcio que forma, con la acetona, cloroformo (pero también a expensas del alcohol metílico); mejor resulta la purificación transformando el alcohol metílico en un éter compuesto (p. ej. en el del ácido oxálico, tratándolo con ácido sulfúrico concentrado y bioxalato potásico), que se separa fácilmente de las demás impurezas; saponificando luego el éter con KOH, destilando y rectificando, se obtiene *alcohol metílico purísimo*.

La acetona se podría también separar haciendo combinar el alcohol con $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, que es estable a 100° y por lo tanto se puede destilar la acetona a 56° junto con otras impurezas; por fin se descompone el residuo con agua y entonces se puede destilar el alcohol metílico puro. El olor empireumático se elimina también filtrando con carbón vegetal.

Para investigar si el alcohol contiene todavía acetona, se tratan 10 cm³ con NaOH y una solución acuosa de yodo en IK: no debe formarse un enturbiamiento de yodoformo ni aun al cabo de mucho tiempo (1).

(1) **Ensayos del alcohol metílico.** El *puro* no debe dejar residuo a la evaporación, ni enrojecer el tornasol, ni contener alcohol etílico reconocible por el siguiente ensayo: se calienta con un poco de SO_4H_2 , luego se diluye en agua y se destila; lo destilado se trata con permanganato, luego con SO_4H_2 y después con bisulfito sódico; esta solución no debe teñirse de violeta por adición de una solución de fucsina, a no ser que exista alcohol etílico. La acetona

Según la patente *Farkas* (D. R. P. 166360 de 1904) se obtiene directamente el alcohol puro de 92 a 95 %, si los vapores de la destilación de la madera, aun calientes, se hacen burbujear en una solución caliente de NaOH a 15°-20° Bé, que fijaría los productos ácidos, y luego se fijaría el alcohol metílico haciendo burbujear los gases restantes en ácidos grasos calientes; el alcohol recuperado de estos ácidos se purificaría haciendo pasar los vapores por lechada de cal y luego se rectificaría.

Según la pat. amer. 867575 parece que se puede preparar aldehído fórmico y alcohol metílico reduciendo electrolíticamente el ácido fórmico disuelto en ácido sulfúrico al 10 %, usando como catalizador una sal de cerio.

Usos y estadística. El alcohol metílico se usa para la fabricación del aldehído fórmico y de derivados metílicos (dimetilanilino, cloruro y bro-

y el alcohol etílico se investigan por la reacción del yodoformo (*reacción de Lieben*, pág. 184).

El 2 ó 3 % de alcohol metílico puede descubrirse por la reacción *Scudder-Riggs* (1906) tratando 10 cm³ de líquido alcohólico a la temperatura de 25° con 5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, 5 cm³ de una solución saturada de permanganato, decolorando luego el líquido (al cabo de dos minutos) con solución de SO₂ y haciendo hervir después hasta desaparición del olor de SO₂ o de aldehído acético. Sobre este líquido se practica el ensayo del aldehído fórmico en un tubo de ensayo con 2 cm³ de líquido y algunos centigramos de resorcina, y haciendo deslizar por las paredes 1 cm³ de ácido sulfúrico concentrado puro; en la superficie de separación de los dos líquidos se forma una coloración anular azulada debida al aldehído fórmico procedente del alcohol metílico.

Denigès (1910) descubre hasta 1 % de alcohol etílico calentando el alcohol metílico con agua de bromo y sometiendo el líquido en seguida a la reacción del aldehído acético formado, con la solución de fucsina decolorada por SO₂ (v. *Aldehídos*).

La determinación cuantitativa del alcohol metílico en el producto comercial se realiza por el método *Krell-Krämer*: 30 gr de yoduro de fósforo se ponen en un matraz provisto de refrigerante de reflujo muy largo y se vierten por la parte superior, gota a gota, 10 cm³ del alcohol metílico que va a analizarse; al cabo de algún tiempo se destila al baño maría el yoduro metílico formado, el cual se recoge en una probeta graduada que contiene un poco de agua; terminada la destilación, se lava el refrigerante y se mide a 15° cuántos cm³ de yoduro metílico se han recogido en la probeta, bajo el agua. Sabiendo que 5 cm³ de alcohol metílico puro dan 7,19 cm³ de CHI₃ puede deducirse, por el peso específico del alcohol metílico, cuánto contenía, en peso, el líquido analizado.

La acetona se determina por el método de *Krämer*: en una probeta graduada de 50 cm³, provista de tapón esmerilado, se ponen 10 cm³ de una solución doble normal de sosa cáustica y 1 cm³ del alcohol que se analiza; y después de agitar se introducen 5 cm³ de una solución doble normal de yodo. Déjase un poco en reposo, se agregan 10 cm³ de éter exento de alcohol, se agita, se deja reposar, se lee el volumen ocupado por el éter, se evapora una parte alícuota sobre un vidrio de reloj tarado y los cristales de yodoformo separados se desecan rápidamente en un desecador y luego se pesan: 394 partes de yodoformo corresponden a 58 partes de acetona.

Un buen alcohol metílico comercial no debe contener más de 0,7 % de acetona y por lo menos 95 % de alcohol metílico deben destilar entre los límites de un grado; 5 cm³ de solución de permanganato al 1 % tratados con 5 cm³ de alcohol metílico, no deben decolorarse súbitamente, y 25 cm³ de alcohol tratados con 1 cm³ de solución acética de bromo (1 parte de Br en 80 partes de ácido acético al 50 %) deben quedar teñidos de amarillo.

Más datos y detalles acerca de esta cuestión se hallarán en el *Tratado de Química analítica aplicada* por V. Villavecchia (G. Gili, editor).

muro metílico, etc.) usados en las fábricas de colores de anilina, para la preparación de varios barnices en parcial o total substitución del espíritu y de la esencia de trementina, en la preparación de lociones perfumadas para el cabello, extractos perfumados, etc. y para la desnaturalización del espíritu de vino (alcohol etílico).

Alemania, en 1902, produjo 5000 t de alcohol metílico puro y exportó 1151 t; importó 4273 t de alcohol metílico bruto; en 1909 importó 7000 t y en 1910 importó 9000 t de alcohol bruto, mitad de Austria y mitad de la América del Norte a 600 ptas. la tonelada en 1909 y a 750 en 1910; en 1910 exportó 2000 t de alcohol metílico puro a 1000 ptas. la ton.

Italia importó 25 Hl en 1908, 640 en 1910, 2916 en 1911, 296 en 1913, 1611 en 1914, 275 en 1915 y 2 en 1918; exportó 662 Hl en 1908, 17 en 1910, 5 en 1911, 11 en 1913, 11 en 1914, 10 en 1915, 32 en 1916.

Francia importó 22691 quintales en 1913, 13073 en 1914, 17675 en 1915, 17020 en 1916, y exportó 1395 quintales en 1913, 486 en 1914, 957 en 1915 y 310 en 1916.

Inglaterra en 1909 importó 26600 Hl y 20200 en 1910 por 1180000 pesetas, y exportó en 1910 por 500000 ptas.

Los *Estados Unidos de América* exportaron en 1906, 35000 Hl; 76100 en 1910 y 92000 en 1911 por 4500000 ptas. (o sea a unas 50 ptas. el Hl el bruto a unos 80 ‰); en 1914 la producción de alcohol metílico bruto se evaluaba en unos 500000 Hl.

El alcohol piroleñoso de 90 ‰ (francés) se vendía antes de 1914 a 115 ptas. el quintal; el de 92-93 ‰ (inglés), a 122 ptas.; el destinado a lacas, al 95-96 ‰, a 127 ptas. El alcohol metílico purísimo, exento de acetona, se vendía a 175 ptas. el quintal. Durante la guerra europea en 1917 se pagó hasta a 1200 ptas. el quintal.

Alcohol etílico $C_2H_5 \cdot OH$ (etanol, espíritu de vino)

Se encuentra raramente en la Naturaleza (en forma de éter butírico en los frutos de la *Pastinaca sativa* y del *Heracleum giganteum* y a veces, como producto anormal, en algunos vegetales y animales); en cambio se forma fácilmente por la alteración (fermentación) de diversas sustancias orgánicas vegetales (zumos azucarados, frutos, etc.). Por esto se conoce desde la más remota antigüedad. El aguardiente o espíritu de vino obtenido por destilación de bebidas alcohólicas se usaba ya en el siglo VIII, y dió origen a una industria que adquirió en el siglo XIV gran renombre en la provincia de Módena. Varios pueblos de Europa debieron conocer el uso del aguardiente por las costumbres de los soldados que hacían de él gran consumo durante las guerras de la Edad media. Pero los pueblos del norte, que no producían aguardiente de vinos, pronto aprendieron a preparar el alcohol transformando convenientemente el almidón de los cereales, abundantes en dichos países. Al principio del siglo XIX, las bebidas alcohólicas (excitantes y debilitantes del sistema nervioso y del cerebro) se habían difundido por todo el mundo civilizado y habían producido en todas partes la terrible plaga del alcoholismo, mucho

más desastrosa, en sus consecuencias materiales y morales, que todas las otras enfermedades que afligen a la humanidad (véase *Alcoholismo*). Pero más tarde, el alcohol fué adquiriendo también importancia agrícola e industrial por el aumento de sus aplicaciones prácticas en las artes y en la industria. Desde 1830, en Alemania se ha extendido la fabricación del espíritu de patatas y en muchas de nuestras provincias se obtendrían grandes ventajas agrícolas con el cultivo de esta planta, pues los residuos de las destilerías pueden destinarse al alimento del ganado, y éste es a su vez un manantial de grandes beneficios directos e indirectos, por el abundante estiércol que proporciona para los campos, de los cuales se aumenta la fertilidad y por lo tanto los productos.

Síntesis del alcohol. En el laboratorio se puede obtener sintéticamente saponificando el ácido etilsulfúrico, preparado con etileno C_2H_4 y ácido sulfúrico concentrado (*Faraday y Hennel*, 1828). El alcohol también se forma saponificando el cloruro etílico, pero como éste se prepara partiendo del etano C_2H_6 que a su vez se puede obtener del acetileno y de hidrógeno a 500° (o en presencia de negro de platino) resulta preparado sintéticamente, partiendo del acetileno, el alcohol (*Berthelot* 1855). Por otra parte, el acetileno se puede formar partiendo de sustancias inorgánicas, por ejemplo de C y H según *Berthelot*, o descomponiendo el carbonato de calcio con un ácido, que da CO_2 , quemando el magnesio en este gas, que da carbón, preparando con éste y cal, carburo de calcio, y formando con el carburo y agua, acetileno: así se pone en evidencia *la transformación de las sustancias minerales en sustancias orgánicas*.

En 1907, *Jonas, Desmots y Deglotigny* (Patente francesa n.º 360180) propusieron preparar alcohol formando primero un compuesto de mercurio complejo con acetileno y nitrato mercurioso (pág. 167) y calentando la masa hasta la ebullición; el precipitado se descompone regenerando la sal de mercurio y dejando escapar los vapores de aldehído etílico: éste se condensa, y con amalgama de Na (H naciente) da alcohol.

Propiedades. Cuando está puro, el etanal es un líquido incoloro, de olor característico, de peso específico 0,7937 a 15° o 0,80625 a 0° ; hierve a $78^\circ,3$ (o bien a 13° , reduciendo la presión a 21 mm) y sus vapores son aún estables a 300° . La tensión de sus vapores, expresada en mm de mercurio, a diversas temperaturas es la siguiente:

temp.	-10°	0°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	100°
mm merc.	6,5	12,24	44	78	133,4	219,8	350	541	812	1692

El calor de evaporación es de 216,5 cal.

A temperatura muy baja da una masa vítrea que a -135° se transforma en otra masa sólida, que funde a -117° (*Enantiotropía, Quím. inorg.*, tomo I, pág. 290).

Cuando está concentrado (absoluto) es extremadamente higroscópico, y se mezcla con agua y con éter en todas proporciones. Para obtener *alcohol absoluto*, es decir, absolutamente privado de agua, no sirve la destilación fraccionada, porque ya a la temperatura de $78^\circ,15$ destila una mezcla de agua y alcohol de composición constante (95,57 %),

en peso, de alcohol, y 4,43 % de agua) (1). También los alcoholes superiores dan con el agua mezclas que hierven a temperatura más baja que el correspondiente alcohol. Si se mezcla benzol al alcohol, éste se puede obtener puro, porque primero destila una mezcla agua-benceno-alcohol (a 64°,8), luego alcohol-benceno (a 68°,2) y por último destila alcohol puro.

Ordinariamente se obtiene alcohol absoluto destilando el común, de 90-96 %, sobre carbonato potásico calcinado o sobre sulfato de cobre anhidro (es decir, calcinado); y luego se vuelve a destilar sobre cal y aun por último sobre óxido de bario o un poco de sodio metálico o de calcio metálico; o bien se deja sobre aluminio en polvo hasta que no desprenda más hidrógeno. Los aldehidos se podrán separar del alcohol hirviéndolo con 5 % de sosa cáustica.

Si el alcohol contiene pequeñas cantidades de agua, se enturbia cuando se mezcla con benceno o sulfuro de carbono o aceite de parafina y azulea al sulfato de cobre calcinado, blanco; el óxido de bario se disuelve solamente en el alcohol absoluto, pero con una mínima porción de agua precipita en estado de hidrato.

Mezclando 53,9 vol. de alcohol con 49,8 vol. de agua, se obtienen 100 vol., es decir, ocurre una contracción de 3,7 %, porque parece ser que se forma un compuesto inestable $(C_2H_5OH)_{14} \cdot H_2O$, o bien $2H_2O$, etc. Es un buen disolvente de resinas, aceites, materias colorantes, barnices, esencias etéreas y muchas otras substancias; disuelve un poco el azufre y el fósforo; coagula los albuminoides; se difunde más rápidamente que el agua a través de las membranas porosas. Disuelve los jabones gelatinizándose (2).

(1) He aquí el punto de ebullición de diversas soluciones acuosas de alcohol y la composición de los correspondientes vapores:

solución alcohol		punto ebullición	composición de los vapores alcohol vol. agua	
5	% alcohol en vol.	95°,9	35,75 %	64,25 %
10	" " " "	92°,6	51,0 "	49,0 "
20	" " " "	88°,3	66,2 "	33,8 "
30	" " " "	85°,7	69,26 "	30,74 "
40	" " " "	84°,1	73,45 "	26,55 "
50	" " " "	82°,8	74,95 "	24,05 "
60	" " " "	81°,7	78,17 "	21,83 "
70	" " " "	80°,8	81,85 "	18,15 "
80	" " " "	79°,9	86,49 "	13,51 "
90	" " " "	79°,1	91,80 "	8,2 "
95,57	" " " "	78°,15	95,27 "	4,43 "
97,6	" " " "	78°,4	97,6 "	2,4 "

(2) **Alcohol sólido.** No es más que una masa jabonosa formada aproximadamente por 20 % de agua, 20 % de jabón (estearato sódico) y 60 % de alcohol; arde como el alcohol líquido, pero deja un residuo.

Puede prepararse un producto más rico calentando y agitando 100 partes de alcohol de 96 % a la temperatura de 60°, disolviendo una parte de estearina y agregando 0,5 partes de una solución acuosa de NaOH al 30 %, hasta que se enrojezca una solución de fenoltaleína. Algunos usan un jabón sódico cargado con silicato (500 %). — Obtiénese un alcohol sólido que arde sin dejar residuo, disolviendo en 100 partes de alcohol 20-40 partes de colodión; otros agregan en cambio 25 partes de una solución al 25 % de acetato de celulosa en ácido acético, agitando y exprimiendo los grumos de alcohol sólido separados.

Únese a algunas sales y álcalis como alcohol de cristalización (KOH, LiCl, CaCl₂, MgCl₂) (pág. 193).

Oxidase fácilmente, dando aldehído y ácido acético, p. ej. con bicromato potásico, con MnO₂ y aun con SO₄H₂, o bien mediante el oxígeno, en presencia del platino, o aun por la acción de microorganismos si la solución está diluída. El ácido nítrico concentrado da diversos productos de oxidación; el diluído da ácido glicólico. Las soluciones alcohólicas de álcalis cáusticos pardean porque se resinifican parcialmente por el aldehído que primeramente se forma y que actúa como reductor. El cloro forma acetaldehído y diversos otros productos intermedios clorurados. Descompuesto en tubos candentes, da H y muchos hidrocarburos y ácidos. Con sodio forma *etilato sódico* C₂H₅ONa, que es un polvo blanco.

El alcohol absoluto, importante para las síntesis orgánicas, es venenoso, e inyectado en la sangre produce rápidamente la muerte. Es un poderoso antiséptico, especialmente si se usa al 70 % por ser ésta la concentración a que más fácilmente se coagula el protoplasma y los albuminoides.

La combustión completa de 1 Kg de alcohol puro (C₂H₅OH + 6 O = = 2 CO₂ + 3 H₂O) desprende 7193 calorías y el alcohol al 96 % da unas 6750 calorías.

El alcohol puede reconocerse aún en vestigios (1:2000) por la *reacción de Lieben* del yodoformo (págs. 184 y 194). Esta reacción la dan también la acetona y el alcohol isopropílico y los aldehídos; *Buchner* (1905) prefiere calentar el líquido alcohólico con un poco de cloruro de paranitrobenzoilo, que separa los bellos cristales de éter etílico del ácido paranitrobenzoico NO₂.C₆H₄.CO₂C₂H₅, que funde a 57°. Puede aplicarse también la *reacción de Rimini*: se calienta el líquido en que se sospecha la existencia de alcohol etílico, con H₂SO₄ y una solución diluída de bicromato potásico: la coloración verde y el olor de aldehído acético son ya característicos, pero se precisa la reacción destilando algunas gotas, que se tratan con otras de solución de nitroprusiato sódico y una de piperidina; entonces, si existe aldehído etílico, se forma una hermosa coloración azul.

La *fabricación* del alcohol asumió el grado de gran industria química cuando fueron explicados científicamente los fenómenos que presiden a la transformación del almidón y del azúcar. La fermentación, conocida desde los tiempos más antiguos, se había mantenido hasta el siglo XIX siendo un fenómeno inexplicable; sólo ahora, merced especialmente a los trabajos de *Cagniard de Latour* y *Schwann*, de *Turpin*, de *Schöder*, de *Liebig*, de *Pasteur*, de *Nägeli*, de *Cohn*, de *De Bary*, y más recientemente, de *Düclaux*, de *Buchner*, etc., el fenómeno de la *fermentación* ha sido completamente explicado y racionalmente regulado.

En 1836, *Cagniard de Latour* y *Schwann* habían descubierto que la fermentación del vino y de la cerveza estaba estrechamente relacionada con la germinación de pequeños hongos microscópicos que se multiplicaban en aquellos mostos. *Turpin* había llegado a suponer que los hongos en cuestión se nutrían de azúcar, produciendo como resultado de su acción vital, alcohol y anhídrido carbónico. *Liebig* en 1838 sostuvo que la trans-

formación del azúcar era provocada por un movimiento especial intermolecular, debido a sustancias contenidas en el mismo fermento (hongo microscópico).

Pasteur en 1872 demostró que ciertos fermentos que viven a expensas del oxígeno del aire y pueden descomponer el azúcar en agua y anhídrido carbónico, cuando se introducen en los líquidos azucarados, no pudiendo asimilar ya el oxígeno del aire, lo extraen del azúcar, descomponiendo las moléculas de esta sustancia en alcohol y ácido carbónico. Aun cuando Nägeli en 1879 había tratado de conciliar las hipótesis de Liebig y de Pasteur, hasta hace pocos años todos los fenómenos fermentativos se habían interpretado exclusivamente tomando por base los conceptos enunciados por Pasteur. Los progresos en la industria de las fermentaciones se han sucedido paralelamente a los de la Bacteriología (1).

(1) **Bacteriología.** Es la ciencia que estudia morfológica y biológicamente los organismos vegetales más pequeños, unicelulares, que se desarrollan con rapidez prodigiosa, por *segmentación*. La célula está formada, como en los organismos superiores, por una *membrana* sutilísima, que permite todos los fenómenos osmóticos (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 112); encierra el *protoplasma*, en el cual no se observa núcleo central, pero se encuentran esparcidos gránulos (de almidón y de otras sustancias) gotículas de grasa, vacuolas que contienen jugo celular, a veces hasta cristallitos (p. ej. de azufre) y en algunas bacterias el protoplasma tiene disueltas diversas materias colorantes. La temperatura más favorable a su vitalidad varía según las especies entre 5 y 40°, pero todos viven una vida latente aun a temperatura más baja, aunque no se reproducen, y mueren ordinariamente a los 70° (excepción hecha de las esporas). No poseyendo clorofila, en general, deben nutrirse de sustancias orgánicas complejas, elaboradas ya por otros organismos, con tal que sean solubles o solubilizables (azúcares, sales amónicas orgánicas, compuestos amónicos, etc.) y en esto se distinguen netamente de los vegetales y se aproximan a los animales; entran casi siempre en los componentes de los alimentos de las bacterias, el fósforo, el azufre, el potasio y el calcio, y en ciertos casos el magnesio y el manganeso. Pueden tomar el *carbono* para su alimentación hasta del alcohol etílico al 4% (son capaces de tal asimilación 180 especies de bacterias) y del alcohol metílico al 4% (25 especies), y el *nitrógeno* hasta de las sales amónicas inorgánicas, de los nitratos, de la urea y aun del amoníaco libre, integrando siempre la alimentación con sustancias minerales como el sulfato monopotásico, el sulfato de magnesio, etc. (p. ej. el *Epicoccum purpurescens* para la formación de la materia purpúrea requiere la presencia de nitratos y de sales de magnesio, el *aspergillus niger* requiere sales de manganeso, etc.). Todas las bacterias viven bien y se reproducen rápidamente en los caldos de carne y en las gelatinas nutritivas. Toleran más fácilmente ambientes alcalinos que ambientes ácidos, y la luz *directa* del sol mata a muchas especies de bacterias, incluso algunas patógenas. Como resultado de su función vital, se forman a veces sustancias que matan a las mismas bacterias. Los diversos antisépticos tienen acción diferente sobre las distintas bacterias o sólo específica para algunas de ellas. La *reproducción* de las bacterias se verifica ordinariamente por *segmentación*, es decir, cuando la célula ha adquirido cierta longitud, forma en medio una pared delgada que la divide, para constituir dos células distintas, éstas a su vez se segmentan y así se explica que la reproducción de estos organismos sea a veces prodigiosa porque aumenta en progresión geométrica (1, 2, 4, 8, 16, 32... y pocos individuos pueden producir millones en pocas horas, explicándose así que las bacterias se encuentren tan difundidas). Cuando las condiciones de vida de las bacterias se hacen anormales y difíciles, muchas de ellas contraen el propio protoplasma para formar una masa más compacta (situada ora en el centro ora en la periferia de la célula, según la especie de bacterias) que constituye un ser aparte, la *espora*, bastante más resistente

Pero en estos últimos tiempos se han descubierto nuevos hechos que han sacudido profundamente la base fundamental de aquella teoría, según

al frío (hasta a -180°) y al calor (hasta $+130$ a 140°) y aun a los antisépticos, que la correspondiente célula bacteriana; las esporas pueden mantenerse vivas durante años enteros. Luego, en condiciones favorables, las esporas rompen la envoltura y dan células que, como la originaria, se reproducen por segmentación. Sólo algunas especies raras de bacterias están provistas de clorofila o de otras materias colorantes capaces de asimilar CO_2 bajo la acción de la luz solar.

Estos microorganismos, llamados *bacterias* o *esquizomicetos* o *microbios*, son los que producen las putrefacciones y las enfermedades infecciosas (cólera, carbunco, tífus, tuberculosis, viruela, difteria, etc.); según su forma, se distinguen: 1.º *DESMOBACTERIAS* (o *bacilos*, o *vibrones*, que tienen la forma de minúsculos bastoncitos); 2.º *ESFEROBACTERIAS* (*cocos* y *micrococos* de forma esférica que se llaman *diplococos* si están unidos dos a dos, *estafilococos* si están unidos en racimos y *estreptococos* si están unidos en filamentos); 3.º *ESPIROBACTERIAS* (*espirilos* de forma enroscada). De Bary, para dar una idea concreta de semejantes formas, las comparaba a un lápiz, a una bola de billar y a un sacacorchos.

Basándose Cohn sobre las diversas actividades y propiedades fisiológicas, dividió todas las especies de bacterias en tres grupos característicos: 1.º, las *zimógenas*, que producen todas las fermentaciones no alcohólicas; 2.º, las *cro-mógenas*, que producen materias colorantes varias (rojas, violetas, amarillas, etcétera); 3.º, las *patógenas*, productoras de enfermedades en el hombre o en los animales. Para reconocer a estas últimas (dada la dificultad de distinguir las morfológicamente al microscopio, porque especies distintas se presentan a veces en una misma forma y otras veces una misma especie se presenta en diferentes formas) se practican inoculaciones en la sangre, en conejos, ratones, caviar, etc., vivos, y se deduce el carácter patógeno de los efectos dañinos que se producen en aquellos animales al cabo de dos o tres días, y a veces al cabo de pocas horas.

El diámetro menor (anchura) de estas bacterias unicelulares, mide pocas décimas de *micra* (1 micra = $1 \mu = \frac{1}{1000}$ de mm) y sólo en casos raros llega a $1,7 \mu$; el diámetro mayor (longitud) es ordinariamente de algunas micras.

Si damos al nombre bacteria un sentido más lato y no nos limitamos a comprender en él a las *patógenas*, o a las *sapofitas* (no patógenas), o aun a las que presiden a todas las putrefacciones, y ensanchamos los límites de sus dominios, podremos lógicamente comprender en ellos otros dos grupos de seres semejantes, a saber: los *hifomicetos* (*mohos*) y los *blastomicetos* (*fermentos*).

Los *hifomicetos* forman grupos de filamentos ramificados (*micelios*) que con frecuencia se dividen en fragmentos semejantes a los bacilos, pero su diámetro menor (anchura) pasa siempre de 2 y aun de 5μ ; multiplicanse por esporas y se distinguen cuatro géneros, por el modo de formación de estas esporas (*conidias*): 1.º El género de los *aspergillus*, que forman en el extremo del filamento fructífero (*hifo esporífero*) un hinchamiento en forma de maza, enteramente cubierta por series de esporas adheridas mediante los *esterigmas* (minúsculos *corpóforos intermedios*). 2.º El género *mucor* (o *mucedíneas*) en el cual el hifo esporífero que parte de la madeja micelial lleva un *esporangio* (a modo de cápsula) donde se desarrollan las esporas. 3.º El género *oidium*, en el cual las esporas se forman directamente en el hifo esporífero sin que exista órgano especial de fructificación. 4.º El género *penicillium*, muy común, con hifos esporíferos ramificados en forma de pincel con esporas en serie. Por lo demás, los arpergilos y los *oidium* no son géneros propiamente dichos, sino formas particulares de esporificaciones de los géneros *eurotium* y *erysiphe* pertenecientes al orden de los *ascomicetos*.

Más importantes, por sus aplicaciones industriales, son entre estos organismos los *blastomicetos*, *fermentos* u hongos unicelulares que se multiplican ordinariamente por geminación, es decir, por medio de unos hinchamientos formados sobre las células, que luego se destacan, cuando han adquirido

la cual no era posible ninguna fermentación más que en presencia de ciertas especies de microorganismos *vivientes*. En realidad, se conocían ya algunas fermentaciones especiales producidas por *enzimas*, es decir, por substancias químicas de composición compleja, que nada tenían que ver con los microorganismos vivos: por ejemplo, la *diastasa* que transforma el almidón en maltosa: $2(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O = x C_{12}H_{22}O_{11}$ (1).

Büchner, en 1896 a 1900, logró demostrar con experimentos rigurosos, que algunas fermentaciones que anteriormente sólo podían ser provocadas por microorganismos vivos, se podían efectuar muy bien empleando el *extracto* de las mismas bacterias, que se obtenía exprimiendo a través de filtros de porcelana sin barnizar y a fuerte presión los líquidos de los fermentos, cuyas células habían sido previamente rasgadas por trituración con polvo de cuarzo. Del *saccharomyces cerevisiae* se extrae la *maltasa* (enzima difundida hasta en la cebada y en el maíz en germinación y contenida en el *saccharomyces octosporus*) que hidroliza la maltosa transformándola en glucosa; del fermento de la cerveza se obtiene la *invertasa* (o *invertina*) capaz de desdoblarse la sacarosa o azúcar de caña (que no es directamente fermentescible) en fructosa y glucosa (fermentescibles); de las células frescas de la levadura se ha preparado la *zimasa*, es decir, la enzima capaz de producir la fermentación alcohólica de algunos azúcares de seis átomos de carbono (glucosa, fructosa, etc.).

La acción de las enzimas no puede ser atribuida al protoplasma, vivo todavía, procedente de las células de los fermentos, porque el protoplasma se puede matar fácilmente en un baño de alcohol y éter y des-

cierto tamaño, formando nuevas células que viven independientes de la célula madre; pero los fermentos, en condiciones anormales de vida, se multiplican también por esporas, formándose en el interior de la célula ordinariamente cuatro núcleos que luego se revisten de membrana y dividen la célula madre en cuatro partes que forman cuatro nuevas células.

Las células de los fermentos tienen ordinariamente un tamaño superior a 5μ y los más importantes para la fermentación alcohólica forman la familia de los *sacaromicetos*.

La importancia extraordinaria y beneficiosa de las bacterias y fermentos en la Naturaleza (haciendo caso omiso de la acción patógena que algunos ejercen sobre ciertos organismos superiores) se manifiesta en su maravillosa actividad destructora de las excreciones y restos de todos los organismos superiores, convirtiendo a las substancias complejas de que están formados, en substancias cada vez más sencillas, hasta dar CO_2 , H_2O , NH_3 , NO_3H , es decir, las materias más sencillas que utilizan los vegetales para recomenzar el ciclo de la vida, ya que en la Naturaleza nada se aniquila, nada se crea, todo se transforma, y así la vida misma perdura.

(1) El *almidón* que se forma en las hojas verdes de los vegetales bajo la acción de la luz solar y de la *clorofila*, aun siendo una substancia insoluble y muy resistente a los diversos reactivos, durante la noche emigra de las hojas y pasa a acumularse en las semillas, en las raíces (tubérculos), en la médula, etc. Pero podemos sorprender al almidón en esta migración y podemos explicar cómo ha podido ser transportado de la savia a otras partes del vegetal. En las plantas se encuentran, en efecto, difundidas varias enzimas, y entre ellas la *diastasa* o *amilasa* que solubiliza al almidón transformándolo en azúcar soluble (maltosa) y por lo tanto transportable por los jugos, para ser regenerado, por un proceso inverso que no conocemos, al estado de almidón insoluble, en otras partes de la planta.

pués la acción de las enzimas se mantiene igualmente activa. La acción de los fermentos, más que al fenómeno biológico de la vida de aquellos organismos, es, en consecuencia, debida a las enzimas que éstos pueden producir.

Conócense hoy día numerosas enzimas que tienen gran importancia en muchas funciones vitales de los organismos vegetales y animales. No se sabe todavía ciertamente si las enzimas, con su grande y compleja molécula, son verdaderos albuminoides, porque hasta hoy día no se han podido obtener químicamente puras; todas contienen nitrógeno, pero a medida que se purifican las diastasas, la proporción de nitrógeno va disminuyendo, y hoy día algunos sostienen que la composición de cada enzima, en particular, se aproxima a la composición de la substancia que transforma, de suerte que, p. ej., la diastasa será quizás una substancia semejante al almidón y pobre en nitrógeno, y en cambio las enzimas que transforman a los albuminoides vendrán a ser quizás verdaderos albuminoides. La acción *proteolítica* (desdoblamiento de los albuminoides) y fermentativa se manifiesta sólo entre ciertos límites de temperatura (de 0° a 65°) y es también estorbada o paralizada por algunos venenos (p. ej. por indicios de ácido prúsico y por sales metálicas que obran sobre los albuminoides, como $HgCl_2$, etc., pero resisten mejor y a veces completamente a la acción de los antisépticos que matan a los fermentos, p. ej. el ácido salicílico, el ácido bórico, el éter, etc.). Las diversas diastasas o enzimas pueden dar alguna de las siguientes reacciones generales: *hidrataciones* (amilasa, sacarasa), *coagulaciones* (enzimas del cuajar), *desdoblamientos* (zimasa de la fermentación alcohólica), *oxidaciones* (la lacasa, que oxida la savia del árbol de la laca), etc. Las enzimas se comportan diversamente con respecto a los distintos estereoisómeros de ciertas substancias hidrolizables y fermentescibles (1).

(1) He aquí una lista de las más importantes enzimas, llamadas también genéricamente diastasas.

La **diastasa** (o *amilasa*): abunda en el *malta* (cereales en germinación) y se halla también en las plantas, en el páncreas, en la saliva, en el hígado, en la bilis, en la sangre, en los riñones, en las mucosas del estómago y de los intestinos; transforma el almidón en maltosa y dextrina.

- **maltasa**: transforma la maltosa en glucosa y se encuentra como la diastasa en el malta, en el *saccharomyces cerevisiae*, en las plantas y en los animales.
- **zimasa**: produce la fermentación alcohólica de la glucosa y está contenida en la levadura y en los fermentos alcohólicos (*saccharomyces*).
- **lactasa**: descompone el azúcar de leche.
- **meliblasa**: descompone la rafinosa en moléculas de azúcares más sencillos.
- **invertasa**: (o *zucrasa*, o *sacarasa*, o *invertina*): descompone la sacarosa en glucosa y levulosa y se obtiene del fermento de la cerveza.
- **citasa** o **celasa**: ataca y disuelve la celulosa.
- **maltodextrinasa**: fermenta las maltodextrinas.
- **dextrinasa**: fermenta las dextrinas.
- **peptasa**: preside las importantes funciones digestivas en el estómago y peptoniza los albuminoides.

Pero es aún más interesante el hecho de que durante una fermentación ordinaria, la cantidad de azúcar fermentado no dependa rigurosa-

La **triptasa**: hállase en el páncreas y contribuye a la peptonización y desdoblamiento de los albuminoides.

- **lipasa**: se encuentra también en el páncreas y solubiliza (saponifica) las grasas.
- **emulsina**: contenida también en las almendras amargas y capaz de desdoblar la amígdalina.
- **ptialina**: contenida en la saliva, inicia la digestión de los alimentos.
- **reductasa**: es capaz de producir fenómenos de reducción, pero especialmente en presencia de aldehídos, por lo cual estas enzimas se llaman también *aldehídicasatalasas* y decoloran el *reactivo de Schardinger* (mezcla de azul de metileno y formalina); la reductasa está difundida en el reino animal y en el vegetal y también existe en la *leche no hervida*. (Distínguese la leche hervida de la no hervida, por la falta de esta enzima, es decir, que la leche hervida no descompone al agua oxigenada ni decolora el guayaco.)

Las **oxidadasas**: forman un grupo de enzimas (*lacasa*, *tirosinasa*, *catalasa*, etc.) capaces de producir varios fenómenos de oxidación fijando oxígeno libre del aire y cediéndolo, en estado naciente, a las substancias oxidables. Hállanse muy difundidas en el reino vegetal, pero también se encuentran en el animal y su función oxidante puede compararse con la del negro de platino (catalizador). En efecto; la *catalasa*, que se halla en la sangre, es capaz de descomponer el agua oxigenada dando O naciente y agua (Löw 1901). Ahora se ha descubierto que las oxidadasas están formadas por una mezcla de *oxigenasas* y *peroxidadasas*. Euler y Bolin (1909) obtuvieron una lacasa del *medicago*, en estado químicamente puro, y resultó constituida por sales de calcio y pocas sales de hierro de oxiaácidos mono, bi y tribásicos, especialmente de los ácidos cítrico, málico, mesoxálico y glicólico.

Peroxidasas y oxigenasas. Ya Schönbein (1856) había observado que en algunos organismos vegetales y animales existen substancias análogas a los fermentos y capaces de *descomponer* catalíticamente al agua oxigenada poniendo en libertad el oxígeno, y también de *acelerar* catalíticamente aquella descomposición (es decir, la acción oxidante), de manera análoga a como lo realiza el sulfato ferroso. Löw (1901) demostró que la primera acción era debida a un fermento especial, la *catalasa* (*oxigenasa*). Linossier (1898) logró separar del pus un fermento exento de oxidasa (*oxigenasa*), pero capaz de *acelerar* la descomposición ya iniciada del H_2O_2 , y llamó a aquella substancia *peroxidasa*. A menudo se encuentran unidas las oxidadasas y las peroxidadasas y su separación se puede obtener calentando la mezcla a 70°, con lo cual se mata la oxidasa, o bien, como propuso Aso de Tokio (1902), disolviendo la peroxidasa en alcohol, donde es insoluble la oxidasa; o envenenando a esta última con fluoruro o fluosilicato de sodio. También existen plantas que sólo contienen peroxidadasas, como p. ej. las calabazas y la raíces de rábano (Bach y Chodat 1903 y 1906).

Las peroxidadasas son substancias nitrogenadas, pero no proteicas; calentadas con NaOH desprenden NH_3 , contienen siempre aproximadamente 6% de cenizas y en ellas 0,8 a 1,4% de aluminio y 0,2-0,6% de manganeso. Las peroxidadasas se dializan; las oxigenasas no se dializan. La acción específica de las peroxidadasas está precisamente en *activar* de un modo notable las reacciones oxidantes del H_2O_2 sobre las substancias orgánicas, p. ej. sobre el ácido gálico, sobre el pirogalol, etc.; y activan también la acción de los peróxidos que se forman en algunas substancias orgánicas por la acción del oxígeno del aire (p. ej., aceites etéreos, trementina, etc.).

Bertrand en 1897 emitió la siguiente hipótesis para explicar la acción de las oxidadasas: éstas serían compuestos manganosos proteicos hidrolizables, en los cuales el manganeso, en estado de óxido, sería el transmisor del oxígeno, es decir, fijaría un átomo de oxígeno de la molécula de oxígeno del aire y dejaría

mente de la cantidad de fermentos vivos ni de la cantidad de enzimas; por el contrario, se pueden descomponer notables cantidades de azúcar con porciones mínimas de fermentos o de enzimas (llamadas también *fermentos hidrolíticos*).

La acción de las enzimas y de los fermentos puede entonces más lógicamente compararse a la de los *catalizadores inorgánicos* (*Quím. inorg.*, tomo I, págs. 99 y 449), los cuales no hacen más que aumentar extraordinariamente la velocidad de reacción, y en nuestro caso, la descomposición del azúcar. Y que estos *catalizadores orgánicos* ejercen una acción verdaderamente semejante a la de los catalizadores inorgánicos, puede demostrarse también por otros hechos interesantísimos.

Duclaux logró provocar años atrás la fermentación alcohólica mediante álcalis diluidos. *Traube* en 1899 transformó azúcar en alcohol etílico por la simple presencia de platino muy dividido, a la temperatura de 160°;

en libertad al otro átomo, que actuaría como oxidante; el bióxido de manganeso formado sería luego nuevamente reducido por el radical ácido proteico, regenerándose así el primitivo compuesto manganoso proteico. Pero *Bach* y *Chodat* han hallado manganeso en las peroxidasas, a pesar de no ser éstas directamente oxidantes.

La acción oxidante de las peroxidasas es nula si no actúan en presencia de un peróxido. Las peroxidasas no azulean la tintura de guayaco, si es reciente, pero al cabo de algunas horas la azulean, por haberse formado en ella algún peróxido, también reconocible con una solución de almidón y yoduro potásico. Las peroxidasas aceleran la descomposición del H_2O_2 diluida, pero son muertas por ella si está concentrada; *J. Wolff*, en 1908, obtuvo las mismas reacciones de las peroxidasas con mínimas porciones de sulfato ferroso o de sulfato de cobre. La acción oxidante de las oxigenasas (que, no obstante, hasta ahora no se han podido obtener completamente exentas de peroxidasas, y en cambio éstas se obtienen fácilmente libres de oxigenasas) es débil y se activa fuertemente por adición de peroxidasas. Por otra parte, parece ser cierta la existencia de dos especies de peroxidasas: una que activa fuertemente las oxigenasas y débilmente la descomposición del H_2O_2 , y otra en cambio que se comporta a la inversa. El carácter de las mismas oxidasas está señalado especialmente por la acción específica de una u otra especie de peroxidasas. Efectivamente: *Bertrand* en 1896 había extraído de ciertas plantas (p. ej. de bulbos tiernos de patatas) una oxidasa que a diferencia de las demás no oxidaba a los fenoles y a las aminas aromáticas, y en cambio oxidaba y ennegrecía a la tirosina, no siendo esta última alterada por las oxidasas comunes, ni por H_2O_2 junto con una de las peroxidasas ordinarias. *Bach* (1906) logró separar la peroxidasa específica de la tirosinasa y demostró que sólo aquella peroxidasa es capaz de producir la oxidación de la tirosina, ya esté mezclada con la correspondiente oxigenasa, ya sólo en presencia de H_2O_2 . Por lo tanto, la acción de la tirosinasa es debida a la acción específica de su peroxidasa. *Bach* sostiene además que en los fenómenos de respiración de los organismos no entra la oxidación debida a oxidasas, porque ésta conduce a verdaderas condensaciones, a síntesis de productos más complejos: para los fenómenos respiratorios deben, por tanto, existir otros tipos de fermentos, desconocidos todavía, de acción opuesta, es decir, capaces de desdoblarse y quemar los materiales de reserva de los organismos (grasas, hidratos de carbono, etc.) que no son oxidados por las oxidasas.

Hoy día se trata de explicar la acción catalítica de las enzimas, atribuyéndola a las pequeñas cantidades de metales que contienen; así, la importante acción de la *hemoglobina* en la sangre (que en los pulmones fija el oxígeno inestablemente y lo transporta a todas las regiones del organismo) sería debida a las mínúsculas cantidades de hierro que contiene, y que provoca las reacciones analíticas y de desdoblamiento de las substancias nutritivas; y la acción sintetizante de las peroxidasas sería quizás debida al manganeso contenido en ellas, como

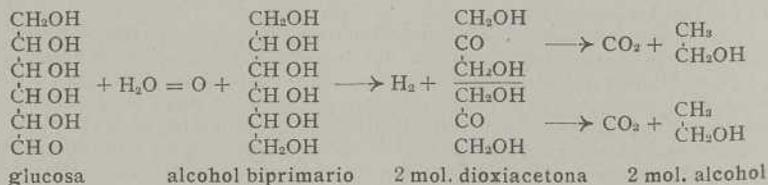
y *Schade* en 1906 transformó, sin el concurso de enzimas, una solución alcalina de glucosa, cuantitativamente, en aldehído acético y ácido fórmico: $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_4O$ (aldehído) + $2 CH_2O_2$ (ácido); y estos productos, en presencia de *rodio* como catalizador, los transformó cuantitativamente en CO_2 y alcohol (quizás el ácido fórmico da primero CO_2 y H_2 y el hidrógeno, en estado naciente, reduce el aldehído a alcohol) (1).

Pero aun hay más: de igual manera que en los equilibrios químicos (*Quim. inorg.*, t. I, pág. 92) la acción de los catalizadores en las reacciones reversibles está regulada por diversas condiciones de temperatura y de concentración de la masa, se ha podido reconocer lo mismo en las reacciones causadas por las enzimas; en efecto, cuando la diastasa ha transformado cierta cantidad (dependiente de la temperatura) de almidón en maltosa, el fenómeno hidrolítico cesa (es decir, ocurre el equilibrio de la reacción reversible almidón \rightleftharpoons maltosa); pero si por fermentación alcohólica se transforma una porción de maltosa en alcohol y CO_2 , el equilibrio queda turbado y la diastasa hidroliza una nueva porción de almidón. La misma diastasa a temperatura superior a 55° forma de preferencia dextrina, en vez de maltosa. Fenómeno análogo se observa en la fermentación de la *amigdalina* por medio de la emulsina. Hemos dicho ya que la maltasa transforma a la maltosa primero en glucosa, pero cuando se llega á una proporción determinada entre ambos productos, cesa la hidrólisis por haberse llegado al estado de equilibrio de la reacción reversible: $C_{12}H_{22}O_{11}$ (maltosa) + $H_2O \rightleftharpoons 2 (C_6H_{12}O_6)$ (glucosa) y la transformación sólo recomienza cuando por fermentación alcohólica se elimina la glucosa; *Emmerling* ha verificado la misma reacción en sentido inverso, aumentando la proporción de glucosa (en tal caso se produce la isomaltosa).

También por la acción de la maltasa sobre la *amigdalina*, *Emmerling* ha logrado producir la reacción inversa, y en la exposición de San Luis

la importante acción sintetizante de la clorofila de las plantas en la asimilación del CO_2 , se debería, según los estudios de *Willstätter*, al magnesio en ella contenido. Pero en 1910 logró *Bach* la preparación de oxidasas y peroxidasas activísimas, exentas de hierro y de manganeso y por lo tanto, la explicación de la actividad de estas enzimas deberá ser la consecuencia de ulteriores estudios.

(1) *Buchner* y *Meisenheimer* (1909) admiten que la acción de los fermentos desde el punto de vista químico, se explica por la adición, por parte del azúcar, de una molécula de agua, y por la substracción, por parte del fermento, de un átomo de oxígeno; y así resultaría como producto intermedio inestable un alcohol biprimario, el cual a su vez se descompondría en seguida en H_2 y dos moléculas de dioxiacetona; este último producto es capaz de desdoblarse en CO_2 y alcohol, mientras el H_2 continúa transformando nuevo azúcar en alcohol biprimario, y así sucesivamente. *Boysen* y *Jensen* (1909) comprobaron en la fermentación la reacción de la dioxiacetona; la descomposición de la glucosa se verificaría en consecuencia así:



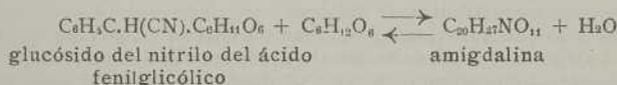
de 1904 presentó una hermosa muestra de amigdalina, obtenida sintéticamente por vía enzimática (1).

Con una misma enzima se puede producir, por tanto, procesos sintéticos y analíticos. *Cremer* obtuvo el *glucógeno* ($C_6 H_{10} O_5$) y de la levulosa ($C_6 H_{12} O_6$) mediante un extracto de levadura, y *Hanriot, Kastle y Loewenhart* prepararon, también sintéticamente, la monobutirina y el acetato de butilo por medio de la *lipasa*. Las enzimas producen también las llamadas *síntesis asimétricas*, es decir, dan compuestos con carbono asimétrico, *ópticamente activos* (1908).

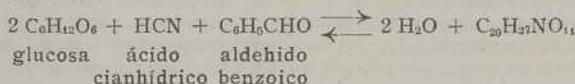
Finalmente, es interesante el hecho de que un mismo fermento vivo pueda contener diversas enzimas, y así, del *saccharomyces cerevisiae* se pueden fácilmente extraer la maltasa y la invertasa, y más difícilmente la zimasa (pulverizando los fermentos con polvo de cuarzo y exprimiendo el extracto a través de un filtro de porcelana, con fuerte presión).

Estos recientes descubrimientos sobre la reversibilidad de las reacciones producidas por las enzimas, tienen gran importancia, porque antes se creía que las enzimas, o en general los fermentos, eran sólo capaces de producir descomposiciones, es decir, procesos analíticos, pero no procesos sintéticos; y hoy, en cambio, está demostrada la analogía completa con los fermentos inorgánicos. Pero el descubrimiento adquiere aún mayor importancia cuando se atiende a que el mismo fenómeno vital, así en las simples células como en los organismos más complejos, puede reducirse a un fenómeno enzimático, es decir, que el cambio de materiales en los organismos (asimilación, desasimilación y crecimiento) se verifica por medio de esos catalizadores orgánicos que provocan la descomposición de los alimentos, preparando los diversos materiales complejos que forman el mismo orga-

(1) He aquí las reacciones:



o más completamente:



H. Franzen y *O. Steppuhn* (1911) han demostrado experimentalmente que en la transformación enzimática del azúcar en alcohol y ácido carbónico se forma, como producto intermedio, ácido fórmico, en armonía con la teoría de *Wohl* y *Schade*, según la cual en la fermentación del azúcar se pasa por diversos productos intermedios y especialmente ácido láctico, el cual a su vez se desdobla en aldehído acético y ácido fórmico, este último daría ácido carbónico e hidrógeno, y el hidrógeno naciente transformaría el aldehído acético en alcohol etílico (nota de la pág. 206).

Fenómenos semejantes fueron comprobados por *C. Neuberger* y *J. Kerb* (1913): en efecto, el ácido pirúvico $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ se transforma fácilmente y completamente por acción de los fermentos en CO_2 y aldehído acético con simultánea formación de alcohol etílico (facilitada ésta por la presencia de glicerina); el alcohol proviene probablemente del aldehído. También el aldehído butírico y el valerianico se transforman con fermentos por 85 % en los correspondientes alcoholes y análogamente el ácido α -cetobutírico da alcohol propílico.

nismo y desprendiendo al mismo tiempo la energía característica de la vitalidad, puesto que los fenómenos enzimáticos son siempre exotérmicos. Esta hipótesis puede substituir ventajosamente a la demasiado abstracta del biógeno (1), para explicar el fenómeno de la vida.

(1) **Hipótesis del biógeno, toxinas y génesis de la vida.** La base física y fisiológica de la vida reside especialmente en el *protoplasma*, substancia semifluida, casi siempre incolora, insoluble en el agua, refringente, que constituye la porción constante y esencial de la célula. El protoplasma está principalmente formado por substancias proteicas, pues se cree que las grasas y los hidratos de carbono no son componentes *activos*. Al protoplasma se atribuye la propiedad fundamental de la vitalidad, esto es, del trueque de materiales, pero ignoramos cómo sus componentes, las substancias proteicas, puedan tener tales propiedades y de qué agregación físico-química de los proteicos (los plastídulos o biomónadas se consideran como componentes morfológicos o unidades morfológicas del protoplasma) se derivan.

En los animales, una de las principales funciones de la *sangre* es la de atender a las necesidades respiratorias de los tejidos, en virtud de la *hemoglobina*, contenida en la de los vertebrados (además del *fibrinógeno*, de la *sueroalbumina* y de la *paraglobulina*, mientras que en los invertebrados existen el *equinocromo*, la *clorocruorina*, la *hemoeritrina*, la *hemocianina* — que contiene cobre — y la *pinnaglobina* — que contiene manganeso — y desempeñan el mismo papel que la hemoglobina; formada la hemoglobina por una substancia proteica unida a un compuesto ferruginoso, está encargada de absorber el oxígeno por la superficie respiratoria del organismo (piel, bronquios, pulmones), para conducirlo al interior de los tejidos.

Siendo debido el proceso vital en los organismos al recambio de materiales en las células llenas de protoplasmas, con la *hipótesis del biógeno* se supone que semejante recambio se debe a un compuesto muy complejo, instable, que reconstruyéndose y descomponiéndose continuamente, mantiene sin interrupción el expresado cambio. Muchos llamaron a dicho compuesto *albúmina viviente*, pero *Max Verworn* (1895 y 1902) cree impropio ese nombre y dice que no está demostrado que esa substancia sea un albuminoide, a pesar de tratarse de una substancia nitrogenada; quizás sean varias substancias unidas instablemente, para formar las que él llama *moléculas de biógeno*.

Se ha observado que los organismos, como sus porciones, pierden la vitalidad si se elimina el oxígeno, y muchos de ellos la recuperan (las ranas, hasta pasadas 25 horas) en presencia de oxígeno. De aquí se pueden desprender dos hipótesis: 1.^a, la molécula de biógeno se presenta instable y por lo tanto da origen a descomposiciones y recombinaciones, es decir, al proceso vital, porque se une transitoriamente al oxígeno; 2.^a, el oxígeno sirve sólo para oxidar o eliminar los productos de descomposición del biógeno (suponiéndolo instable por sí mismo) y cuando no hay oxígeno, esos productos de descomposición no se eliminan, y detienen la descomposición y recombinación del biógeno. *Max Verworn*, con experimentos practicados sobre ranas, ha demostrado que la 1.^a hipótesis es la más atendible.

Fundándose en que en el proceso vital, bajo la acción del oxígeno se elimina especialmente anhídrido carbónico, a menudo junto con ácido láctico, agua, etc., mientras que la eliminación de substancias nitrogenadas no aumenta, podría establecerse la hipótesis de que el biógeno se halla constituido por un núcleo bencénico con cadenas laterales de hidratos de carbono de carácter aldehídico y con un grupo nitrogenado transmisor del oxígeno, que fija el oxígeno del aire (como lo hacía el NO para dar NO₂ en las cámaras de plomo de las fábricas de H₂SO₄) y lo cede a la cadena lateral oxidándola (*hipótesis de las cadenas laterales de Ehrlich*, 1882-1902), formando CO₂, ácido láctico, H₂O, etc., que se eliminan, mientras el grupo nitrogenado y reducido queda unido al grupo bencénico; este último regenera, con nuevo alimento, la molécula del biógeno, que con oxígeno se descompone de nuevo, y así sucesivamente. Los alimentos digeridos llevan, con la sangre, nuevo material para la regeneración del biógeno (sin alimento se llega

Para distinguir si una acción determinada es producida por enzimas o por fermentos figurados, se pasa a presión el líquido por el filtro Chamber-

a la muerte) y el oxígeno provoca siempre el proceso antes citado. — El asiento del biógeno está en el protoplasma líquido de las células (no en el núcleo de las mismas) en el cual existen también las reservas de oxígeno en estado de combinaciones inestables aun no precisadas, pero capaces de cederlo en cuanto sea preciso; estos compuestos son más estables en frío que en caliente y son los utilizados en la función vital durante los ayunos prolongados. Estos materiales de reserva estarían probablemente preparados por la descomposición de los alimentos mediante las enzimas intracelulares, las cuales formarían el anillo de unión entre la substancia viva (biógeno) y la no viviente (los alimentos) transformando a ésta en aquélla.

A la hipótesis del biógeno se ha contrapuesto la hipótesis de las enzimas como factores del proceso vital, y dada la variada naturaleza de los fenómenos y de las transformaciones químicas que se verifican en el organismo viviente y por la variedad de los numerosos grupos químicos que forman la molécula de la proteína, es quizás poco prudente querer referir todos aquellos fenómenos a un compuesto único, el biógeno, cuando ya conocemos diversas enzimas que producen seguramente reacciones bien estudiadas y bien determinadas. De la acción de las variadas enzimas sobre el complejo proteico que forma el protoplasma de las células, resulta el multiforme fenómeno de la vitalidad. Y en ciertos casos se puede avanzar más todavía, es decir, es lícito admitir que muchos fenómenos sintéticos y analíticos de substancias orgánicas (p. ej. la fermentación del azúcar) ocurren también sin protoplasma, por acción única y directa de las enzimas privadas del protoplasma (pág. 202).

Más aún: por simples acciones catalíticas, se ha logrado hoy día producir la fecundación artificial (*partenogénesis artificial*); p. ej., tratando los huevos vírgenes de erizos de mar con soluciones de varios cloruros, pero especialmente con $MgCl_2$, Loeb (1899 y 1900) obtuvo el nacimiento de las larvas; Giard (1904) estudió la partenogénesis artificial en la estrella de mar (*asteria rubens*); Tikomiroff (1886 y 1902) y mejor Quajat en Padua (1905) obtuvieron una partenogénesis artificial parcial de los huevos vírgenes de mariposas del gusano de seda.

Interesantísimos sobre todo son luego los estudios de la *sueroterapia* que condujeron a inesperados triunfos, cuando en vez de limitar las observaciones a los microbios, se tomaron en consideración las substancias venenosas o beneficiosas que ellos elaboran y segregan. Estas *toxinas* y *antitoxinas*, segregadas por las bacterias o formadas en los organismos animales, parecen ser también enzimas que desarrollan su actividad en fenómenos de orden diverso y de naturaleza más compleja.

A partir de 1902 Arrhenius, primero en unión del paladín de la escuela alemana, Ehrlich, y en seguida con el paladín de la escuela danesa, Madsen, se dedicó al estudio y a la interpretación de este interesante capítulo de la *sueroterapia*, auxiliándose eficazmente con todas las modernas leyes de la Físico-química. Así consignó seguir y compulsar, por primera vez en esta ciencia, la formación y la acción de las toxinas y antitoxinas en los organismos animales, con fórmulas matemáticas empíricas, establecidas a priori, pero deducidas de experimentos anteriores, de suerte que no es improbable llegue pronto el momento en que de todas aquellas fórmulas empíricas, convenientemente coordinadas, surjan fórmulas racionales que conduzcan a nuevas e importantes leyes naturales y al triunfo de la sueroterapia, de la cual sacará la patología general grandes enseñanzas, dejándose entrever el día en que el hombre y los animales podrán ser inmunizados contra los ataques de las bacterias patógenas. Entonces, y sólo entonces, el hombre habrá vencido al microbio.

Inyectando en el organismo animal substancias más o menos venenosas (*toxinas*) se forman en la misma sangre los llamados *anticuerpos* (*antitoxinas*), pero esta formación es quizás incompleta en virtud de la ley de Guldberg y Waage sobre los equilibrios químicos (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 92).

Solamente de algunos venenos se conocen los correspondientes antitoxinas. Buscáronse en vano las de la *solanina* y *saponina* (1901) y de la *morfina* (*anti-*

land de porcelana porosa, que retiene las células de los fermentos, pero no las enzimas, y se observa luego si en el líquido filtrado se producen

morfina) (1903), practicando inoculaciones en conejos y en cavia, y en consecuencia, dichos tres venenos no se consideran como toxinas. De las semillas de ricino se extrae la *ricina*, toxina a la cual corresponde la *antirricina*; y también de las semillas del *abrus praecatorius* y de la *robinia pseudoacacia* se extrajeron los venenos *abrina* y *robina*, y se obtuvieron las correspondientes antitoxinas. Los animales producen también los anticuerpos de substancias no venenosas: así, en la sangre en que se han inyectado células cualesquiera, se producen más o menos rápidamente anticuerpos que destruyen especialmente a aquellas células. Hasta inyectando el *cuajar* (que coagula la leche) se obtiene un *anticuajar* capaz de impedir al cuajar que ejerza su acción coagulante.

De microbios patógenos se obtuvieron anticuerpos (mediante inoculaciones) contra la acción de ciertas enzimas proteolíticas: en 1893, *Hildebrand* descubrió un anticuerpo contra la *emulsina*; *Gessard* preparó (1901) un anticuerpo contra la *tirosinasa*; *H. Sachs* (1902) obtuvo del suero de un ganso inoculado con pepsina, una *antipepsina*; *A. Schütze* obtuvo (1904) la *antilactasa* practicando inoculaciones subcutáneas o intermusculares con lactasa del *kefir* y así preparó anticuerpos para la *cinarasa*, la *simasa*, la *ureasa* y contra el fermento de la fibrina y del páncreas.

Es difícil establecer un límite o diferenciación substancial entre enzimas o fermentos y toxinas y quizás sea sólo cuestión de tiempo lograr preparar para todas estas substancias activas los correspondientes anticuerpos.

Los anticuerpos se dividen en dos clases según se hayan obtenido con inoculaciones de soluciones homogéneas (toxinas), o bien de emulsiones de bacterias o células (glóbulos rojos de la sangre), etc. El anticuerpo que se forma por inoculación de soluciones homogéneas se combina con las toxinas de éstas, formando substancias inofensivas, que se llaman *antitoxinas* si son solubles, o *precipitinas* si son insolubles. Inyectando bacterias, se forman a veces anticuerpos capaces de *dissolver* a las mismas bacterias (de las cuales proceden) y entonces semejantes anticuerpos se denominan *lisinas* (*bacteriolisinas*). Pueden formarse también anticuerpos aglutinantes para las células inoculadas, es decir, formarse *aglutininas*, dependientes, no obstante, de la presencia de sales.

La colessterina y la lícitina del organismo forman a menudo parte de toxinas y de antitoxinas. La colessterina se comporta, p. ej., como una antitoxina contra la *tetanolisina* y otras lisinas. Según *Metschnikoff*, serían los *leucocitos* (glóbulos blancos) los productores de las antitoxinas, y aun cuando esto no se haya podido demostrar con rigor, *Wright* ha probado que ciertos anticuerpos (*opsonina*) sólo manifiestan su actividad contra las bacterias, en presencia de leucocitos.

Que *toxinas* y *antitoxinas* ejercen entre sí como una neutralización química, se supuso desde el descubrimiento de la primera antitoxina diftérica por *Behring* y *Kitasato* en 1890, y se sostuvo por la escuela alemana, con *Ehrlich* a la cabeza. En cambio, la escuela francesa (*Roux*, *Vaillard*, *Metschnikoff* y el mismo *Buchner*) sostiene, desde 1893, que las antitoxinas ejercen una acción fisiológica, *excitando* a los tejidos orgánicos a resistir en la lucha contra los ataques de los venenos (toxinas). Pero cuando *Ehrlich* demostró que la acción aglutinante de la *ricina* (toxina de las semillas de ricino) sobre los corpúsculos rojos de la sangre (eritrocitos, suspendidos en suero fisiológico, es decir, en solución de 0,90 % de NaCl) podía ser anulada por simple adición de *antirricina*, la mayor parte de investigadores abandonó la hipótesis fisiológica, y a lo mismo contribuyó el haber demostrado *Ehrlich* que para neutralizar la acción de una cantidad dada de toxina se precisa una cantidad proporcional de antitoxina. Y los más recientes estudios de *Ehrlich* acerca de la acción de los compuestos arsenicales sobre las toxinas han conducido a la curación de la *enfermedad del sueño* y probablemente a la de la *sífilis* (con el producto 606). En condiciones convenientes de temperatura, etc., se pueden regenerar de las antitoxinas las primitivas toxinas, en virtud de un proceso reversible (*Reacciones reversibles*, *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 93), como demostró experimentalmente *Morgenroth* (1905) disociando las antitoxinas con un poco de HCl, destruyendo el anticuerpo a 100° y volviendo

todavía los fenómenos enzimáticos; o bien se agrega al líquido en observación cloroformo, que impide toda manifestación de vida celular, pero no actúa sobre las enzimas.

Un líquido que contiene una enzima se tiñe de azul si se agrega una solución alcohólica de resina de guayaco, previamente adicionada de una gota de agua oxigenada.

Todas las diastasas (enzimas) son generalmente destruidas a la ebullición.

En estos últimos años se han hecho numerosos experimentos de fermentación con extractos filtrados de fermentos privados de células; se han estudiado de diversos modos los componentes de estos estratos; se intentó precipitar fraccionadamente varias enzimas (p. ej. con acetona o con hidróxido de hierro coloidal), pero algunos precipitados pierden mucho de su potencia fermentativa, y parece ser que para la máxima actividad es necesaria la presencia de las *coenzimas* que con la precipitación fraccionada son separadas de las enzimas. Según *Iwanhoff* (1910), parece que la fermentación alcohólica por medio de las zimasas ocurre en tres fases: primero se produce la despolimerización de la glucosa, luego por la acción de una coenzima soluble, la *sintasa*, se forma un compuesto fosforgánico (combinación del ácido fosfórico con una triosa resultante de aquella des-

así a obtener la primitiva toxina. Así ha debido ser rechazada la hipótesis de *Behring* (1890), de *Nernst* (1904) y de *Biltz*, *Much* y *Siebert* (1905) según la cual se admitía que las toxinas eran absorbidas por las antitoxinas coloidales y luego destruidas.

Las toxinas y las antitoxinas, a pesar de ser sustancias coloidales, se difunden ligeramente, y por lo tanto dan una presión osmótica, según la ley de *van 't Hoff*.

Las toxinas se difunden a través del agua y de la gelatina mucho más rápidamente que las antitoxinas, hasta el punto de que de una mezcla de las mismas se pueden separar racionalmente los componentes. La diferencia en la rapidez de difusión depende de la magnitud molecular (la hemoglobina, según *E. W. Reid*, tendría un peso molecular de 48000): las antitoxinas tendrían pesos moleculares de 10 a 100 veces mayores que los de las toxinas.

La *velocidad de reacción* de las diversas toxinas no depende de acciones catalíticas, como había supuesto *Morgenroth*, sino que depende, como demostraron *Arrhenius* y *Madsen*, de la temperatura, y está regida por una ley deducida de consideraciones termodinámicas, basada en la ley de *van 't Hoff* acerca de las soluciones.

Multitud de otros factores de la vitalidad de los organismos — digestión de los alimentos, asimilación del ácido carbónico en las plantas, desarrollo de los huevos, producción de alcohol por fermentación del azúcar, etc. — son debidos a enzimas o toxinas y antitoxinas, cuya acción está regida por las leyes de los equilibrios químicos y por la velocidad de reacción, no desligadas quizás de los fenómenos catalíticos o de reacciones semejantes o iguales a las imaginadas con la hipótesis del biógeno y de las cadenas laterales.

Los estudios sobre los *cristales líquidos*, de *O. Lehmann* y de *S. Leduc* (1896), según los cuales las soluciones de algunas sustancias pueden tomar en ciertas condiciones forma de cristales o de células, que crecen, se multiplican y se destruyen como si fuesen verdaderos organismos, conducen a una explicación ingeniosa de la transformación de las sustancias orgánicas en células organizadas. Estas hipótesis y lo que se ha dicho más arriba acerca de la síntesis de sustancias orgánicas partiendo de cuerpos procedentes del reino mineral, han sido admitidas por algunos biólogos como fundamento de una explicación del ciclo de transformaciones que ha sufrido la materia.

polimerización) (v. notas de las págs. 202 y 222), y finalmente por acción de la *alcoholasa* (coenzima de la zimasa poco soluble) el compuesto fosforánico desdoblándose engendra alcohol.

Desde 1899 se han ido haciendo varios ensayos para extraer las enzimas de los fermentos frescos (con 75 % de agua), mediante *plasmolisis* con soluciones de sales o de glicerina o en presencia de cloroformo, etc. (*J. Lintner, M. Hahn, De Meulmestre, P. Rinckleben van Laar*) durante 20-30 horas a 25°, pero se obtuvieron líquidos poco activos. *A. von Lebedew* (1912) obtuvo mejores resultados por simple *maceración* por dos horas a 35° o por 6 horas a 25°, y si al líquido así obtenido se agregan coenzimas concentradas en el vacío o fosfato bisódico, se obtiene una gran potencia de fermentación. El método de la maceración puede ser usado también con fermentos desecados a 15° (1).

No han sido pocas las tentativas para preparar químicamente enzimas fuera e independientemente de las células de los fermentos, pero hasta ahora sin gran éxito. Sin embargo, *A. D. Bar* (pat. amer. 1051061 pedida en 1909 y concedida en 1913) obtuvo una enzima de gran actividad catalítica mediante desdoblamiento molecular de sustancias albuminoides con álcalis y ácidos, tratando pepsina por 24 horas con amoníaco, y luego una vez eliminado éste, haciendo actuar por 5 días ácido acético; destilado el ácido acético se obtiene un polvo pardo higroscópico soluble en agua, insoluble en alcohol, éter, cloroformo y activísimo como enzima.

Hay ciertas sustancias que aumentan o exaltan la acción de ciertas enzimas; así, según *Hoyer, Tanaka, G. Falk y Hamlin* (1913), el zimógeno inactivo de la lipasa ricinoleica es transformado en enzima activa mediante sulfato de manganeso, pero otros varios oxidantes dan resultados negativos o casi tales.

(1) *Diamalta* o *diastafor*. De algunos años a esta parte ha adquirido gran importancia industrial la fabricación y el comercio de diastasas muy activas obtenidas en forma de extractos de malta de cebada (v. cerveza) más o menos concentrados, usados como alimentos concentrados y corroborantes en medicina contra las clorosis, las bronquitis, la tuberculosis incipiente, etc. (extracto de cebada de *Link*, de *Pietsch*, de *David*, de *Liebe*, de *Delaborde*, etc., y harina de malta para niños, etc.). Son de gran consumo industrial el *diamalta* o *diastafor* (o *diastatina* o *glicorzo*), extractos de cebada muy concentrados empleados en la industria textil para solubilizar el almidón y desapestar los tejidos (v. maquinaria para fibras textiles) y también se emplean mucho en la industria de la panificación, porque en la pasta de harina inician la descomposición del almidón preparando condiciones más favorables a la subsiguiente acción de la levadura, de suerte que la fermentación es más completa y más rápida aun con menor cantidad de levadura y el pan por la cocción se forma mejor y adquiere un hermoso color y un olor agradable.

Estos extractos contienen 60-70 % de azúcares reductores (por %, maltosa) y 5-7 % de sustancias nitrogenadas; sofisticanse a menudo con glucosa, dextrina, etc.

La cantidad de *diamalta* importada por Italia ha sido 1583 quintales en 1908 por 205790 liras, 2061 quintales en 1909, 1137 por 147810 liras en 1910 y 1 quintal en 1912. En 1910 se estableció una fábrica de *diamalta* en Italia, y la importación cesó gracias a una nueva tarifa arancelaria.

Preparación industrial del alcohol

Primeras materias. Como ya hemos dicho, las materias primas son las sustancias sacarinas o las sustancias amiláceas; estas últimas, por la acción de enzimas (diastasa y maltasa) se transforman en maltosa, glucosa, y después, por la acción de la zimasa contenida en las células de la levadura (género *saccharomyces*), el 95 % de la glucosa se transforma en alcohol y CO_2 con desarrollo de calor.

Las sustancias amiláceas se preparan del modo siguiente:

El *almidón* se obtiene de diversas materias primas económicas, a saber: del *maíz* (especialmente en Italia, Hungría, América); de la *patata* (Alemania, Francia, Inglaterra y Rusia: las tentativas realizadas para introducir en Italia el cultivo intensivo de la patata, han sido hasta ahora insignificantes); de los *cereales* en general (Rusia e Inglaterra); del *arroz* (Inglaterra, Japón, China, Italia).

Empléanse dos procedimientos prácticos: 1.º, la acción de los ácidos minerales diluidos en caliente; 2.º, la acción de ciertos fermentos hidrolíticos (enzimas, como la *diastasa* contenida en el *malta*.)

1.º *Transformación del almidón con ácidos diluidos.* En esta transformación, el almidón da casi cuantitativamente glucosa: $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (almidón) + $n \text{H}_2\text{O} = n \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glucosa); en este procedimiento industrial nos ocuparemos más extensamente en el capítulo especial de la *glucosa*.

2.º *Transformación del almidón mediante enzimas (maltaje).* Entre las enzimas, la que mejor se presta industrialmente es la *diastasa*. Esta se forma especialmente en el primer período de germinación de los cereales (maíz, cebada, etc.) y estas semillas germinadas forman el *malta*, que a 45-55º halla las condiciones más favorables para transformar notables cantidades de almidón en dextrina (amidodextrina, eritrodextrina, acrodextrina $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}]_x$) y en maltosa e isomaltosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Como hemos dicho en la pág. 206, esta reacción está regida por la ley sobre los equilibrios químicos y depende especialmente de la temperatura: entre 45 y 50º se forma de preferencia maltosa; hacia los 60º se forma de preferencia dextrina.

También hemos observado que la maltosa se transforma en glucosa por medio de la *maltasa*, que es también una enzima del *malta*, y que el equilibrio químico se puede evitar transformando la glucosa, a medida que se forma, en alcohol, por medio de la fermentación alcohólica producida por la *zimasa* de la levadura.

De los diversos *malta*s usados industrialmente, el de cebada es el más activo, luego vienen el de trigo y el de centeno, y sigue el de maíz, que es un tercio menos activo que el de cebada, pero por su bajo precio es todavía conveniente en la práctica, y en Italia es el usado de ordinario.

Más adelante, al estudiar la industria de la cerveza, nos ocuparemos extensamente en la preparación práctica del *malta*; cuanto pudiéramos decir respecto a la preparación del *malta* de maíz, difiere apenas de lo que se refiere al *malta* de cebada.

En cuanto al empleo del bióxido de cloro, propuesto por *Effront*, para

aumentar la potencia germinativa del maíz, véase *Quim. inorg.* tomo I, página 260.

Las sustancias amiláceas que forman la materia prima en la industria del alcohol (cereales, patatas, etc.) no pueden sufrir la acción de la diastasa, si primero no se transforma su almidón en una semisolución (engrudo o cola de almidón) tratándolo con agua o vapor a temperatura elevada, porque a partir de 50° los gránulos de almidón se hinchan y luego se rasgan y asimilan fácilmente el agua (fécula de patata a 65°, almidón de maíz a 75°, almidón de cebada a 80°). Las materias primas deben por lo tanto ser primero maceradas, trituradas o reducidas a harina y luego desleídas en agua caliente, para que puedan sufrir sucesivamente la saccharificación con el malta y finalmente la fermentación alcohólica.

He aquí la riqueza en sustancias amiláceas y extractivas de 100 Kg de diversas materias primas, con el rendimiento teórico en alcohol:

Trigo	65-68 Kg	substancias amiláceas y extractivas;	dan	32-44 Kg	alcohol
Maíz	62-67	»	»	»	» 31-33
Cebada	63-65	»	»	»	» 30-32
Centeno	66-69	»	»	»	» 34-35
Arroz	78-82	»	»	»	» 39-43
Sorgo o zahina	61-64	»	»	»	» 30-32
Patatas verdes	18-20	»	»	»	» 9-10
» secas .	68-70	»	»	»	» 34-35

En las patatas lavadas, la cantidad de fécula se deduce del peso específico (1).

En los cereales y en las patatas se puede determinar el contenido en fécula de la siguiente manera: 200 gr de patatas, o 75 gr de cereales triturados, se calientan en un matraz con 600 cm³ de agua y 10 cm³ de ácido clorhídrico (peso específico 1,2=4,7 gr HCl) durante 10 horas a 90°; se lleva el volumen a 1 litro, se neutralizan 3 1/2 gr de CHI con sosa cáustica (queda libre 1 gr HCl), se vierte todo en un matraz mayor, se agregan algunos gramos de levadura de cerveza, se abandona dos o tres días a 25°, y una vez terminada la fermentación se destila una mitad del líquido, y en la porción destilada se determina el alcohol mediante el peso específico.

(1) *Correspondencia entre el peso específico de las patatas y el tanto por ciento de fécula que contienen:*

Peso espec. de las patatas	% de fécula	Peso espec. de las patatas	% de fécula	Peso espec. de las patatas	% de fécula	Peso espec. de las patatas	% de fécula
1,070	11,5	1,088	15,6	1,106	19,4	1,125	23,5
1,072	11,9	1,090	16,0	1,108	19,9	1,127	24,0
1,074	12,5	1,092	16,4	1,110	20,3	1,129	24,5
1,077	13,1	1,094	16,9	1,113	20,9	1,134	25,5
1,079	13,7	1,097	17,5	1,115	21,4	1,139	26,5
1,081	14,1	1,099	17,9	1,118	22,0	1,144	27,6
1,083	14,5	1,101	18,4	1,120	22,5	1,149	28,7
1,085	14,9	1,103	18,8	1,122	22,9	1,150	28,9

(a 15 % de fécula corresponde 20,8 % de materia seca en las patatas; a 20 % de fécula, 25,8 % de materia seca; a 25 % de fécula, 30,8 % de materia seca).

A 63 litros de alcohol corresponden prácticamente 100 gr de almidón (1). Con este método se obtiene también el rendimiento en alcohol.

Las patatas se limpian de tierra y piedras con un lavador mecánico *Eckert* (figura 105) pasando primero por un tambor de rejilla *E*, giratorio, que separa las piedras, y con las palas *F* conduce las patatas a la cuba *A*, con agua corriente, donde son removidas y sacudidas por espátulas *C* fijadas a un árbol giratorio e inclinadas de modo que empujen progresivamente las patatas

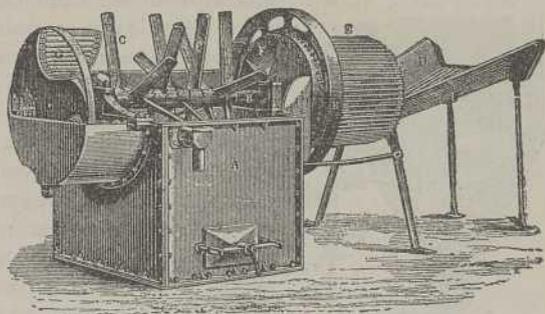


Fig. 105.

hacia el extremo opuesto de la cuba, donde un disco giratorio provisto de palas de parrilla *G* las recoge y separa de la cuba. Una noria las sube hasta la abertura de un autoclave cónico de *Henze* perfeccionado por *Pauksch* (fig. 106), de palastro, de volumen 2500 a 5000 litros, capaz

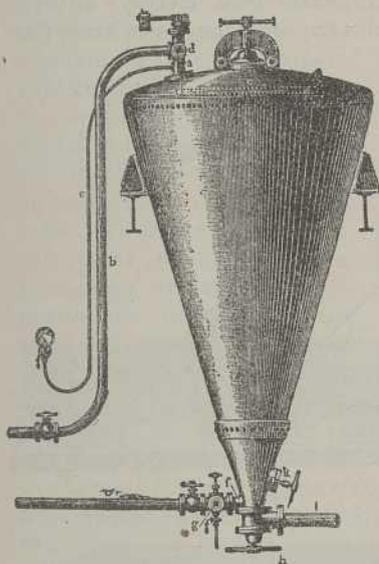


Fig. 106.

(1) *Witte* (1904) perfeccionó del siguiente modo el método de *Baumert* y *Bode* para determinar el almidón en cualquier harina de cereales: 1 a 2 gr de harina cernida y desleída en agua se calientan con 60 a 70 cm³ de agua a 4 atmósferas de presión (145°) en una *marmita de Lintner* u otro recipiente, durante dos horas, en baño de aceite. Una vez enfriado parcialmente, se vierte todo en un matraz y se hierve durante 10 minutos en presencia de algunos gránulos de zinc. Se deja enfriar, se eleva el volumen a 500 cm³, y se filtra a través de un disco delgado de amianto. A 50 cm³ del líquido filtrado se agregan 5 cm³ de sosa

cáustica al 10 %, cosa de 1 gr de amianto en rama y 100 cm³ de alcohol de 96 %; se agita bien y luego se deja posar y se decanta el líquido sobre un tubo de filtro de amianto (*Allihn*); el poso se vierte también sobre el filtro, con 40 cm³ de alcohol al 60 %, y se lava con otros 40 cm³ y en seguida con una mezcla de 25 cm³ de alcohol al 96 % + 10 cm³ de agua y 5 cm³ de HCl al 10 %; luego se lava otra vez con 40 cm³ de alcohol al 60 %, después con 25 cm³ de alcohol al 96 % y finalmente con un poco de éter. Se aspira, se deseca el tubo, con el almidón, a 120° en corriente de aire seco, durante 20 minutos; se enfría y se pesa. Encendiendo ahora el tubo en corriente de aire, el almidón arde, y pesando de nuevo, de la diferencia entre los dos pesos resulta la cantidad de fécula contenida en los 50 cm³ de solución, y multiplicando por 10 se tiene el almidón que contenía la harina pesada al principio.

de contener 1500 a 3000 Kg de patatas, donde se tratan durante una hora, y aun más, con vapor a la presión de $2\frac{1}{2}$ - $3\frac{1}{2}$ atmósferas. Estos aparatos sirven también para tratar el maíz y otros cereales y permiten obtener mostos más densos que cuando se trabajaba con vapor a 100° , facilitando la disolución de la fécula y determinando una ventaja para los fabricantes de las naciones donde se paga el impuesto de alcohol tomando por base el volumen de los mostos fermentados (o de los lagares de fermentación). El vapor se hace entrar por arriba, por el tubo *b*, y se distribuye uniformemente en el interior, cerca de la cubierta, con un tubo taladrado *c* (de puntos en la figura); en la parte inferior se deja abierta la espita *g* para descargar el agua de condensación, y cuando toda la masa está caliente, por dicha espita comienza a salir vapor, que desaloja todo el aire; entonces se cierra, y el vapor

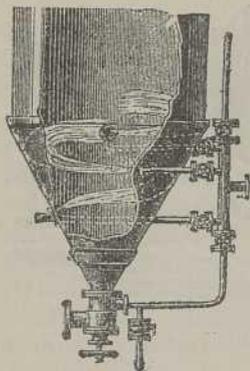


Fig. 107.

que continúa llegando por arriba, hace elevar pronto la presión hasta 3 atmósferas, indicadas por el manómetro *e*. Al cabo de 45 minutos de mantenerse tal presión y temperatura (135°), está terminada la cocción. Para patatas corrompidas o heladas, que por la acción del vapor se convierten muy rápidamente en una masa compacta, hay que elevar lentamente la temperatura y mantener la masa en agitación; a este fin se deja salir durante una hora el vapor por *g* antes de dejar elevar la presión, y luego se da también vapor por el tubo *b*. Una presión superior a tres atmósferas ennegrecería la masa, por caramelizar la maltosa. Para descargar el aparato, se mantiene a la presión máxima y se pone en comunicación con el tubo de descarga *i* abriendo la válvula *h*. En el fondo del cono, algo por encima de *k*, se encuentra un disco horizontal de parrilla con barras cortantes, y así toda la masa, por la acción del vapor, es exprimida y convertida en papilla a través de esa parrilla; el tubo *i* la dirige a los refrigerantes y luego a los lagares, donde unos

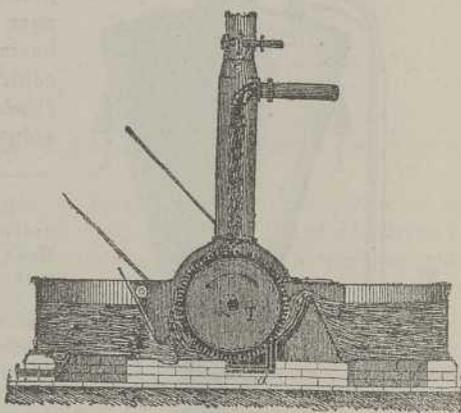


Fig. 108.

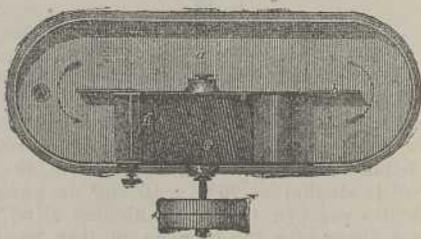


Fig. 109.

agitadores especiales completan el desleimiento homogéneo de la masa.

Para evitar peligros de explosión, los autoclaves de Henze deben ser inspeccionados una vez al año para ver si resisten a la presión, porque en algunos puntos corroídos podrían hallarse debilitados.

El tratamiento del maíz, del arroz y demás cereales se efectúa también en los aparatos Henze, pero con adición de 110-140 Kg de agua por 100 Kg de cereales, porque éstos contienen menos agua (15 %) que la patata (75 %) y sin esta agua no se obtendría el engrudo deseado, es decir, la fluidificación del almidón. El volumen del autoclave es de 350 litros por cada 100 Kg de maíz. Si en los autoclaves no se puede alcanzar fácilmente la presión de 5 atmósferas, en vez de emplear el maíz con los granos enteros, conviene triturarlo o molerlo toscamente y luego introducirlo en el autoclave, que ya contiene la cantidad requerida de agua hirviendo. Durante la cocción, el maíz debe removerse continuamente con chorros de vapor enviados por debajo a lo largo del autoclave o con un chorro de aire por el fondo, que tenga salida por la parte superior, de manera que comunique a la masa un movimiento vortiginoso (fig. 107). Raramente se usan agitadores mecánicos

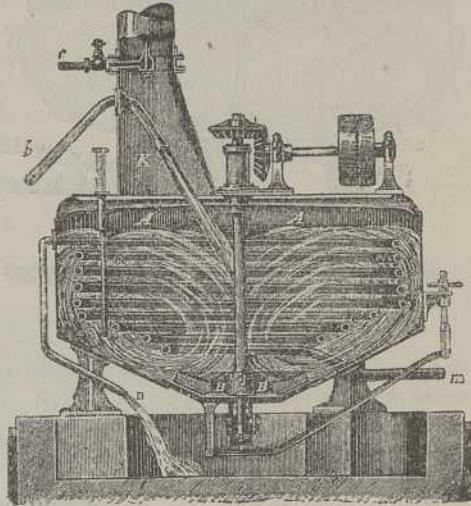


Fig. 110.

en el interior de los autoclaves. Al cabo de una hora de caldeo, la presión llega a 2 1/2 atmósferas y se hace elevar a 3 atmósferas durante otra hora. La masa se descarga de la manera descrita.

El maíz demasiado seco se macera en agua un día antes de la cocción.

El maíz contiene siempre un poco de azúcar ya formado (1,7-10 %) que debe tenerse en cuenta en el cálculo de los rendimientos y también para evitar una cocción demasiado prolongada, que daría un mosto oscuro, caramelizado y maleado por la descomposición simultánea de la grasa, abundante en el maíz.

La *sacarificación* se verifica con malta caliente (2,5-3 % del peso del maíz) y sobre la masa amilácea a la concentración de unos 14° Bé, y enfriada a unos 50°; si está demasiado fría se coagula y la diastasa actúa irregularmente; a 35-40° se produce fácilmente la fermentación láctea; si excede de 65-70°, la diastasa es alterada y vuelta inactiva con formación de dextrina en vez de maltosa. El engrudo procedente de los autoclaves Henze se enfría de diversos modos, p. ej. con el aparato de *Ellenberg* (sección en la figura 108; planta en la figura 109) dejándolo caer de lo alto de un tubo en una cuba semejante a las máquinas holandesas de las fábricas de papel, donde es agitado, enfriado y desleído con un tambor giratorio T,

de cuchillas, que durante el movimiento pasan rasantes a otras cuchillas

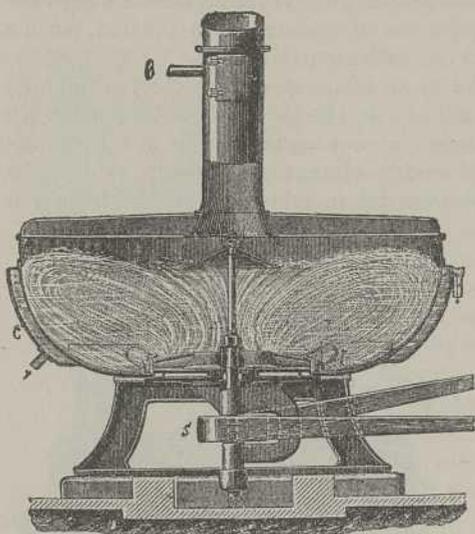


Fig. 111.

de llegada del engrudo existe un inyector Körting *e* que produce una intensa aspiración de aire, para facilitar el enfriamiento del engrudo mientras cae en la cuba.

Hoy día se usan de preferencia aparatos con agitadores centrifugos, en los cuales se produce el enfriamiento y la sacarificación. La figura 110 representa el aparato *Hentschel*. A la cuba *A* llega por el tubo *b* el engrudo de almidón caliente de los autoclaves *Henze*; el enfriamiento se produce con agua fría que penetra por *m* en un serpentín interior y sale por el tubo *n*; la masa se agita por medio de una especie de hélice *B* que gira por la acción de engranajes situados superiormente, fuera del aparato; el aire se aspira siempre por medio de un inyector Körting *r*. La figura 111 representa en sección el *lagar Pauksch*, en el cual el enfriamiento es determinado por el agua fría que circula por la camisa *C* que envuelve al recipiente, en el cual es agitado el líquido por cuatro paletas *p* que reciben un rápido movimiento de rotación mediante la polea *S* (300 vueltas por minuto) y moviéndose rasantes al fondo actúan además como moledoras. Empleáanse también baterías de autoclaves *Henze* unidas a un lagar único (figura 112).

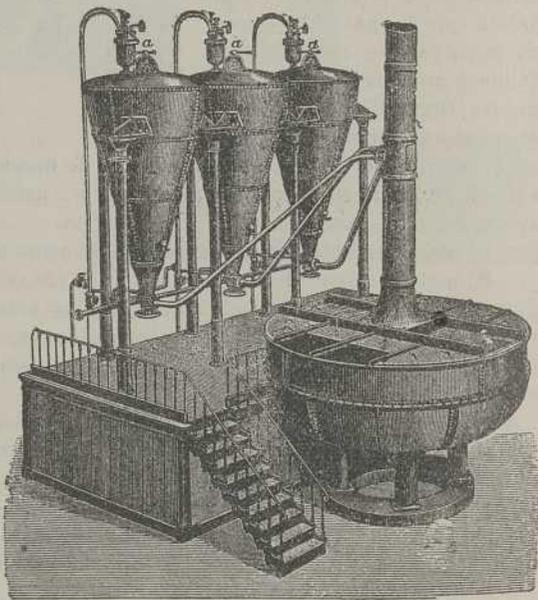


Fig. 112.

Como durante esta sacarificación, que puede durar hasta 3 y 4 horas

(está terminada cuando una muestra del líquido, ahora mucho más fluido, no da la coloración azul del almidón con tintura de yodo), la masa puede recibir gérmenes o bacterias extrañas que pueden tener influencia nociva sobre la fermentación alcohólica del mosto, se acostumbra calentar la masa durante algunos minutos a 70-75°, con objeto de matar aquellos gérmenes. Pero este proceder presenta el inconveniente de destruir también la diastasa que siempre puede auxiliar durante la fermentación, y de aumentar la cantidad de dextrina, menos ventajosa que la maltosa.

Pero con el procedimiento de *Effront* puede producirse actualmente la fermentación alcohólica en presencia de ácido fluorhídrico, que mata a las bacterias, pero no a los fermentos ya previamente adaptados a la acción del HF, y por lo tanto cabe practicar la sacarificación a la temperatura más favorable, 55°, sin calentar después a 75°.

Apenas terminada la sacarificación, los mostos deben enfriarse a unos 20° para poder iniciar después la fermentación alcohólica. Puede realizarse el enfriamiento en el mismo lagar, con refrigerantes montados en

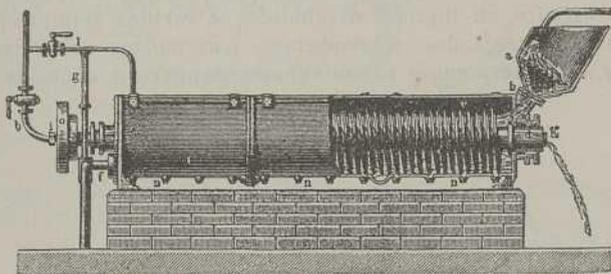


Fig. 113.

el interior (fig. 110), pero es mejor recurrir a aparatos especiales. La figura 113 representa un tipo de *refrigerante Hentschel*, horizontal. El árbol horizontal giratorio (40-50 vueltas por minuto) está formado por un tubo al cual está fijado un serpentín tupido por el que circula el agua fría que penetra por *h* y sale por *k*. El serpentín se mueve en un cilindro horizontal que recibe por *b* el mosto caliente; éste recorre el aparato en sentido contrario al de la corriente de agua, por medio del movimiento de los serpentines, de suerte que puede descargarse por el tubo *f* a la temperatura que se desee, aumentando o disminuyendo la velocidad del agua o del mosto, o rociando la superficie externa del cilindro mediante el tubo *l*. Con 700 cm³ de agua se enfría un litro de mosto de 60° a 16°.

Para separar del mosto los residuos sólidos, cortezas, películas, etc. (hollejo), se filtra en frío a través de los llamados *deshollejadores*, que pueden ser de diversas formas, fijos o giratorios. El tipo último de *Pauksch* está formado por una suerte de centrífuga (hidroextractor), con cestos de tela de cobre tupida, semejante a las centrífugas de las fábricas de azúcar.

En las fábricas de cerveza y de alcohol se usa mucho también el *deshollejador Hentschel* (figs. 114 y 115) formado por un simple tambor giratorio, de tela metálica arrollada en espiral, que recoge por debajo el mosto y conduce las cortezas, exprimidas, al centro y las expulsa en forma de

panes por una puerta de hojas de cierre automático; el líquido fluye por el fondo y pasa a las cubas de fermentación.

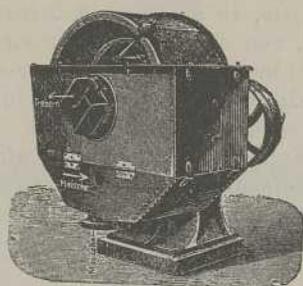


Fig. 114.

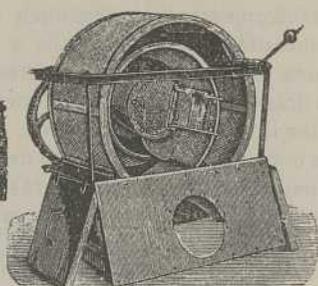
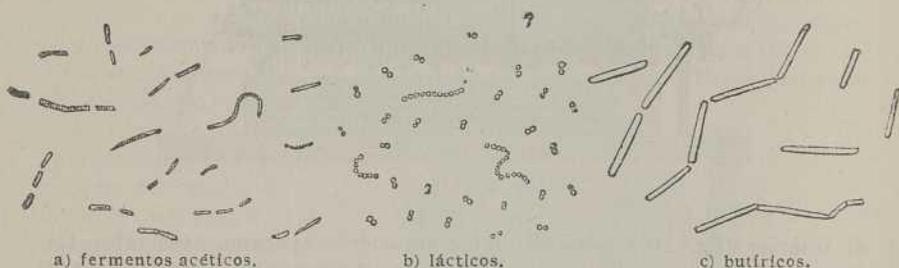


Fig. 115.

Fermentación alcohólica. Industrialmente la transformación de los mostos azucarados en líquidos alcohólicos se verifica siempre por medio de fermentos organizados (o levaduras). Los mostos expuestos al aire entre 15° y 30° ya fermentan espontáneamente, pero a causa de la diver-



a) fermentos acéticos.

b) lácticos.

c) butíricos.

Fig. 116.

sidad de bacterias existentes, se obtiene no sólo la fermentación alcohólica, sino también fermentaciones secundarias, nocivas, como la acética, la láctica, la butírica, etc. (fig. 116).

Después de los estudios de *Rees* y especialmente de *Hansen*, está generalmente admitido que el agente principal de la fermentación alcohólica

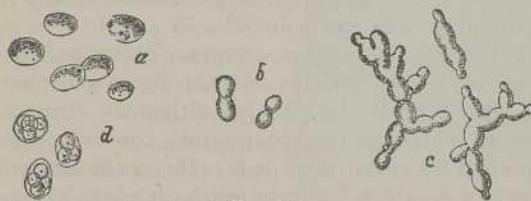


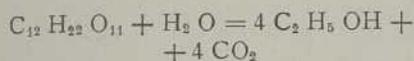
Fig. 117.

es el *saccharomyces cerevisiae* (fig. 117 a b c), hongo que se multiplica por geminación y presenta dimensiones y aspectos diversos según se desarrolle en la superficie o en el fondo de los mostos (figs. 118 y 119):

su tamaño es de $2\frac{1}{2}$ a 10 micromilímetros. La figura 120 representa una célula del fermento aumentada 4000 veces y muestra las granulaciones,

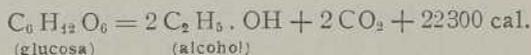
las vacuolas, el protoplasma, las paredes, etc. En las fábricas de alcohol se usa una mezcla de aquellas dos variedades de fermentos (altos y bajos) que aun siendo de la misma raza no son transformables unos en otros; con frecuencia se prefieren los fermentos altos, por ser más activos, mientras que en las fábricas de cerveza, donde la fermentación es lenta, se prefieren los de fermentación baja. Ulteriores indicaciones sobre los fermentos se encontrarán más adelante en el capítulo sobre la fermentación de la cerveza.

La descomposición final de la maltosa, con los fermentos, puede expresarse así:



pero en realidad, la maltosa y la dextrina procedentes del almidón son primero transformadas en glucosa por la acción de la maltasa contenida

en los mismos fermentos junto con la zimasa, la cual transforma el 95 % de la glucosa en alcohol y anhídrido carbónico, con desprendimiento de calor (si la glucosa se transformase completamente en H₂O y CO₂, el desarrollo de calor sería 7 veces mayor):



Los fermentos en general descomponen o fermentan los hidratos de carbono que contienen en las moléculas un número de átomos de carbono divisible por 3, pero muestran predilección por determinados estereoisómeros.

Una pequeña porción del azúcar sirve para el crecimiento y multiplicación de los fermentos (*Pasteur*), 3 % aproximadamente de azúcar es transformado en glicerina (1), 0,5 % aproxi-

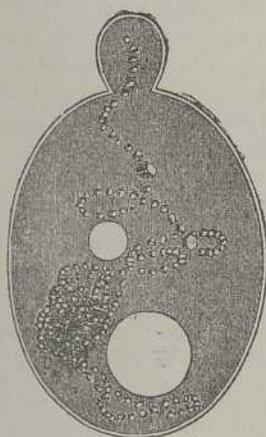


Fig. 120.



Fig. 118.

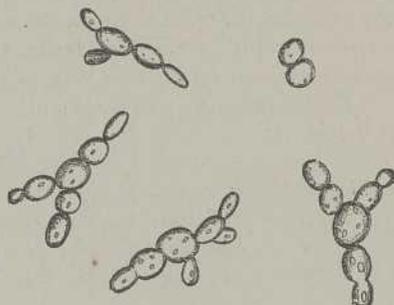


Fig. 119.

(1) La formación de la glicerina en la fermentación de los azúcares no está todavía muy clara; creíase que era un producto secundario directo de la descomposición del azúcar en alcohol y CO₂; o que procedía de la acción de la lipasa sobre las grasas y los aceites de las células de los fermentos; *Buchner* (1906) sostiene que la glicerina se forma del azúcar, pero por un proceso especial; en cambio *Reisch* (1907) no halló relación entre la producción de alcohol y la de glicerina, y por lo tanto no la cree producto de la fermentación sino más bien un producto de desasimilación de los

madamente en ácido succínico y el resto en alcoholes superiores que forman el aceite de flema (*fuselöl*), constituido preponderantemente por alcohol amílico ($C_5H_{11}OH$ *isobutilcarbinol*), un poco de alcohol insopropílico, alcoholes butílicos y vestigios de éteres. Así para el *fuselöl* como para el ácido succínico, *Ehrlich* ha demostrado (1909) que se forman por la descomposición de los aminoácidos que constituyen las células de los fermentos.

Para su nutrición, los fermentos, análogamente a las bacterias (página 200) toman carbono de los azúcares (maltosa, etc.) y en ciertas condiciones hasta alcohol metílico y etílico (al 4 %); el nitrógeno pueden tomarlo de las sales amónicas, de los aminoácidos, de los nitratos, de la urea y hasta del amoníaco libre. A veces los fermentos *asimilan* determinados azúcares (p. ej. la maltosa, la melibiosa y la rafinosa) sin necesidad de hidrólisis, es decir, sin hacerles fermentar, y otras veces no asimilan ciertos azúcares (p. ej. glucosa y sacarosa), pero los hacen fermentar.

El rendimiento teórico, en alcohol puro, de los diversos azúcares, es el siguiente:

100 gr de sacarosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	dan	51,11 gr	o	64,6 cm^3	de alcohol
» » » maltosa	$C_{12}H_{22}O_{11}$	»	51,11 »	»	64,6 »	»
» » » almidón	$(C_6H_{10}O_5)_x$	»	56,80 »	»	71,8 »	»
» » » glucosa	$C_6H_{12}O_6$	»	48,67 »	»	61,6 »	»

Pero algunos azúcares no fermentan directamente (sacarosa, lactosa, etc.) y por esto deben sufrir primero la inversión, es decir, transformarse en *exosas* fermentescibles; no obstante, los fermentos alcohólicos ordinarios (sacaromicetos) contienen también invertasa (además de zimasa) y por lo tanto pueden producir la inversión y en seguida la fermentación (1).

Las industrias fermentativas en general y las del espíritu en particular, han hecho notables progresos desde que se adoptó el uso de fermentos puros, cuya preparación constituye hoy día una industria especial de gran importancia; en ella se toman todas las precauciones para cultivar y seleccionar razas determinadas de fermentos, y todo esto debido especialmente al mérito de *Hansen*, de Copenhague, que con treinta años de estudios y experimentos demostró el alto valor práctico de la selec-

fermentos organizados. *Carracido* (1904), fundándose en sus propios experimentos, sostiene que la formación de glicerina es debida a la degradación o catabolismo de las materias albuminoideas, ya estén contenidas en el líquido de fermentación, ya en el mismo protoplasma de los fermentos; degradación que sería más intensa cuando por escasear el azúcar en el líquido de fermentación, el fermento sufriera quebranto de energía vital (*Effront*) o dificultad de nutrición (*Duclaux*). (Rev. de la R. A. de Ciencias de Madrid).

(1) Según *Boysen Jensen* (1909) la zimasa de los fermentos alcohólicos estaría constituida por dos enzimas: la *dextrasa* y la *dioxiacetona*; en efecto: la glucosa, en su desdoblamiento, formaría primero dos moléculas de dioxiacetona $CH_2OH - CO - CH_2OH$ (*triosa*) que en pequeña parte se pueden fijar perfectamente con clorhidrato de hidroxilamina o con acetato de metilfenilhidracina, en forma de hidrazonas; la dioxiacetona se desdobra luego a la dioxiacetona en $2 CO_2$ y $2 C_2H_5OH$. La dextrasa, por sí sola, daría directamente alcohol y CO_2 si a la solución de glucosa se agregara glicerina. La dioxiacetona, con la zimasa (que contiene la dioxiacetona) da alcohol y CO_2 , mientras que con oxidasa da sólo CO_2 .

ción de los fermentos. El primer cultivo puro se practica en la *cámara húmeda* de vidrio *c* (fig. 121) sobre un portaobjetos *d*; se esteriliza el conjunto a la llama o calentándolo en una estufa durante 2 horas a 150°.

En el fondo de la cubeta se pone agua esterilizada para mantener el ambiente húmedo y se mantiene en baño maría a 30-35°.

El cultivo bacterico se desarrolla en una gota de gelatina, *b*, pegada en la cara inferior del cubreobjetos *a*. También se preparan cultivos de fermentos puros en los matraces de Chamberland de 30 cm³ (fig. 122), llenos hasta la mitad de gelatina nutritiva y sustancias fermentescibles y provistos de un tapón de cristal lleno de algodón esterilizado.

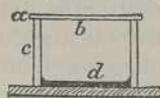


Fig. 121.

El fermento más o menos puro que se desea cultivar se introduce con un alambre de platino esterilizado en un matracito con agua esterilizada y se deslía, hasta que el agua se vuelve turbia. Obsérvase una gota de esta agua al microscopio para conocer la riqueza en células del fermento

en cuestión. Tómase luego una gota en un hilo de platino esterilizado en una llama y se introduce rápidamente en un matracito Chamberland con gelatina líquida a 35°. Así se siembra el fermento en dos o tres veces, se agita bien, y se observa una gota al microscopio, sobre una placa micrométrica (que también lleva líneas cruzadas) para ver si hay exceso o falta de células, con objeto de que las colonias que luego se formarán se desarrollen bastante separadas entre sí sin fundirse unas con otras. De esta gelatina sembrada se pone una o dos gotas en el cubreobjetos de la cámara húmeda, se mantiene debajo de una campana hasta



Fig. 122.

que la gelatina se ha solidificado, y luego se invierte sobre la cámara húmeda. En un termostato a 25°, ordinariamente en dos o tres días los fermentos se han desarrollado suficientemente y con el microscopio se busca si entre los cultivos existe uno o varios que sean puros, es decir, constituidos por células homogéneas de un fermento único. Halladas las colonias puras, se tocan en un hilo de platino esterilizado y éste se lleva rápidamente a un *matracito de Pasteur* de 125 cm³ con $\frac{2}{3}$ de gelatina y substancia fermentescible (fig. 123) introduciéndolo por el tubo lateral, del cual se separa momentáneamente el tubo de goma. Luego se vuelve a cerrar y se lleva el matraz a un termostato a 25-28°. En dos días la fermentación se halla en plena actividad. Cada uno de estos matraces representa un cultivo puro (si se han tomado todas las precauciones en la seminación). Pero se comprueban todos los cultivos, observando al microscopio una o varias gotas de cada matraz.

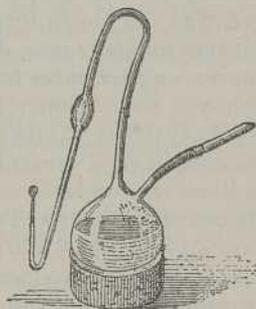


Fig. 123.

La preparación de levaduras o fermentos puros ha llegado a ser una importante industria especial, al servicio de los fabricantes de cerveza y de espíritu, quienes hacen seleccionar y conservar sus fermentos predilectos por institutos científicos especiales y les piden de vez en cuando cultivos en

matraces Pasteur, cuando la fermentación en los lagares de sus fábricas comienza a degenerar o a impurificarse. La figura 124 representa un aparato para la preparación industrial de fermentos seleccionados; el recipiente metálico *C* provisto de válvula de seguridad *g* y de un manómetro *r*, se llena por medio de la bomba *u* con aire filtrado a través del filtro de algodón *t* y comprimido a 3-4 atmósferas. El recipiente *A* se esteriliza previamente con vapor a presión que entra por *f*, mientras el aire es expulsado por el tubo *b*, cuyo extremo se introduce en una cubeta de mercurio que forma cierre hidráulico. Cerrada la espita *f*, se abre la *g* para dar entrada en *A* al aire todas las veces que sea preciso, filtrándolo siempre con algodón, en *d*. En el recipiente *A* se hace llegar mosto

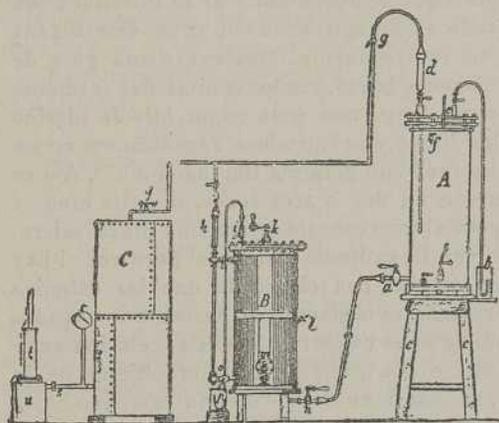


Fig. 124.

caliente, para fermentar; se lleva a la ebullición y luego se enfría con agua en lluvia que sale por un tubo anular *e* y baña exteriormente las paredes de *A*. El recipiente de fermentación *B* se esteriliza como el *A* y está también provisto de un filtro de algodón *h*, de un tubo de cierre hidráulico *ip*, para el escape del CO_2 , y de un tubo de vidrio *o*, a continuación del filtro, que indica el nivel interior del líquido. Lleva además un agitador vertical movido por la manivela *k*, para mezclar íntimamente el mosto y los fermentos que se introducen por la espita *l*. Tanto en *A* como en *B* se mantiene siempre una ligera presión para impedir que desde el exterior penetre aire impuro hasta por rendijas que eventualmente pueda presentar el aparato o durante la apertura p. ej. de la espita *m* de descarga del mosto fermentado. De esta manera, en *B* se puede trabajar durante un año y más, dejando en cada operación un residuo de fermentos que sirven para hacer fermentar el mosto en la operación siguiente, sin que nunca se impurifiquen. El mosto esterilizado y enfriado a 15° pasa de *A* a *B* por el tubo *an* y antes de que llegue al nivel *l* se introduce con precaución por esta llave el contenido de un matraz Pasteur (fermentos puros); luego se llena *B* hasta los $\frac{3}{4}$ con mosto procedente de *A* (unos 200 litros) y se mezcla con el agitador *k*. Terminada la fermentación (en 3 a 4 días con mostos para alcohol, o en 8 a 10 días con mostos para cerveza) se deja posar; se descarga por *m* el vino formado, aumentando la presión del aire (llámase *vino* en general a todo zumo sacarino fermentado) y cuando empieza a fluir turbio (por los fermentos en suspensión) se cierra *m* y se hacen llegar unos 30 litros del mosto de *A*, se agita, y se toman de *B* 30 litros de vino turbio, saturado de fermentos que sirven para provocar la fermentación de 40 hectolitros de mosto en los lagares de costumbre; se envían a *B* otros 30 litros de mosto, se agita de nuevo y se toman otros 30 litros de fermentos. Lo

que queda en *B* (la madre de los fermentos) sirve para la operación siguiente. Así se trabaja directamente en las grandes fábricas de cerveza y de alcohol; pero en las fábricas que comercian con fermentos, se prepara el mosto con cebada y centeno y la acción del malta se prolonga durante una hora a 60° y durante unas 24 horas a 40-44° para hacer desarrollar aproximadamente 1% de ácido láctico, que peptoniza los albuminoides formando un alimento excelente para los fermentos, que se completa con 10 gr de fosfato sódico o amónico por cada hectolitro de mosto. Luego se hace fermentar como hemos dicho a 18-20° y los fermentos, formados en gran cantidad, se lavan con agua por decantación, se exprimen con centrifugas o con filtroprensas y se amasan con 5-10% de fécula de patata, formando panes que se entregan al comercio con el nombre de *levaduras* o *fermentos comprimidos*. De 100 Kg de centeno se obtienen 16 Kg de levadura (1).

(1) **Industria de los fermentos.** En Alemania se producen anualmente más de 210 000 quintales y se exportan de 10 000 a 13 000 quintales; 5 fábricas produjeron en 1909 más de 110 000 quintales. Italia, en 1905, importó 1361 quintales; en 1908, 2918 quintales, por valor de 543 000 liras (comprendidos 2 000 quintales de diamalta o malta líquido); en 1910, 3616 por 452 000 liras; en 1912, 5817 por 523 530 liras; en 1914, 2101 quintales por 189 090 liras, y en 1916, 97 quintales. Algunas fábricas francesas exportan diariamente hasta 30 ó 40 quintales de fermentos comprimidos. En Austria, la ley de 18 de mayo de 1910 regula el comercio de los fermentos de cerveza, para prevenir adulteraciones y mezclas.

En 1 octubre 1912, el sindicato de los productores de fermentos en *Alemania* decidió rebajar el precio en 20 céntimos el Kg, o sea reduciéndolo a 1 peseta el Kg. La rebaja se debió a la baja del precio en los mercados mundiales de las materias primas (cebada, centeno, etc.), y tuvo por fin no dejar ganar y prosperar los fabricantes no sindicados.

Antes se toleraba la adición de 20% de fécula (pero declarándola), mas desde 1 octubre 1914 dejó de tolerarse toda adición (ley 21 mayo 1912).

Úsanse en Alemania los fermentos (una vez eliminados con repetidos lavados las substancias amargas y una vez desecados) como alimento concentrado para enfermos y como forraje concentrado para el ganado (en este caso no se elimina lo amargo). Para las gallinas y los gansos ponedores ha dado resultados igualmente buenos que el polvo de carne (para aumentar la producción de los huevos); en la alimentación humana pueden substituir el *plasmón* y la *somatosa* (porque contienen 2% de lecitina); también son útiles en la curación de la forunculo-sis, etc. El valor nutritivo es debido a las substancias proteicas muy asimilables que contienen, y éstas en la *somatosa* vienen a costar a más de 100 ptas. el Kg. En estado húmedo contienen 75-80% de agua, pero se pueden desecar con precaución, sin que pierdan las óptimas cualidades nutrientes; una muestra de estos fermentos desecados (*Hacosan*) dió al análisis los siguientes resultados: agua 1,5-3%, cenizas 8%, proteína bruta 54%, celulosa 1,5%, substancias extractivas no nitrogenadas 29%, lecitina 2,2%. Los fermentos secos se pueden obtener, por ejemplo, suspendiendo la levadura en agua, haciendo burbujear aire por 72 horas y entonces las materias proteicas son modificadas de modo que resisten a la desecación gradual; también se puede mezclar azúcar a la levadura comprimiéndola y desecándola a 50°.

En Alemania había hasta 1912 un gran exceso de fermentos no utilizados. Si en todas las industrias fermentativas se recogieran los fermentos inutilizados, se tendrían unas 70 000 t. Desde que los fermentos comprimidos brutos fueron aplicados como alimento concentrado para el ganado, la producción resultó insuficiente. La fábrica de alcohol y levaduras de Delft (*Hollandia*) produjo en 1912 más de 75 000 quintales de levaduras y más de 200 000 Hl de alcohol. Los principales consumidores son los panaderos.

Antes, con un rendimiento de 30 a 32% de alcohol sobre el peso del cereal

En Francia, y últimamente en Italia, las fábricas de espíritu preparan los cultivos puros de fermentos con el aparato de *Jacquemin* (fig. 125). El mosto peptonizado se prepara como se ha indicado; el aire esterilizado se comprime con la bomba A, pasando a través de un filtro F de algodón al

empleado, se obtenía 12-14% de fermentos. Hace algunos años que se ha logrado elevar notablemente la cantidad de fermentos (hasta 20%), disminuyendo el rendimiento en alcohol, provocando una fuerte aireación de los mostos durante la fermentación (30-40 m³ de aire por hora, por 100 Kg de cereal mosteado) porque el oxígeno facilita la multiplicación de los fermentos sin intensificar la fermentación, es decir, facilitar la asimilación y no la fermentación. Con el nuevo *procedimiento de Braasch* se puede elevar el rendimiento en fermentos hasta 40%, descendiendo el rendimiento en alcohol a 15% (en condiciones especiales del mercado, es más remunerativa la producción de fermentos que la de alcohol). El valor de los fermentos se calculaba en Alemania a unas 95-100 pesetas por quintal, y existían fábricas que llegan a producir 5000 a 10000 quintales anuales, mientras el alcohol se pagaba a 35 pesetas el hectolitro.

Con el *antiguo procedimiento de Viena* se provocaba la fermentación de los mostos a 10 ó 20 y más grados Balling mediante fermentos preparados con mostos ricos en ácido láctico (100 cm³ de este mosto de fermentos pueden requerir hasta 12-14 cm³ de NaOH normal para quedar saturados). Cuando la fermentación ha sido completa, se recogen los fermentos con palas, se conducen a cubas mediante canales, y con agua fría se rebaja su actividad; después de esto, se envía la masa de fermentos a tamices de seda oscilantes, con objeto de retener todas las cortezas o películas; los fermentos pasados por el tamiz se lavan dos o tres veces con agua y una vez sedimentados se envían mediante bombas a los filotroprensas para ser luego transformados en panes. En 1887-1890 todas las fábricas trabajaban según este procedimiento; hoy quedan pocas.

Con el *nuevo procedimiento de aireación Braasch* se parte de mostos límpidos y de malta verde (y no tostado). Los cereales destinados a la preparación del engudo primero, y de los mostos después, no se trituran, sino que se reblandecen en agua y luego se aplastan. El mosteamiento con malta verde se practica en ambientes ligeramente ácidos, por ácido sulfúrico; pero también se acostumbraba hacer actuar el fermento láctico (*Bacillus Delbrückii*) después de la diastasa y entre 40 y 50° durante algunas horas. Alcanzado el grado de acidez requerido, se interrumpe la acidificación calentando la masa a 68-70° (queda entre ácido sulfúrico y ácido láctico, pero excluido el CO₂, una cantidad correspondiente a 5 cm³ de sosa normal por 100 cm³ de mosto). La concentración del mosto era antiguamente de 12-14° Balling, pero hoy se prefiere la de 10° Balling. La temperatura de fermentación es de unos 25°. Si la acidez del mosto es inferior a 2 cm³ de sosa normal se obtienen fermentos en copos que se separan mal. Hoy día la separación de los fermentos se logra a la perfección mediante las centrifugas. La fermentación se inicia agregando al mosto 4-5% de fermentos sobre el peso del cereal elaborado y la fermentación se termina en 10-12 horas; el rendimiento de 40% de fermento sobre el peso del cereal aumenta también en la cantidad de fermento agregada (5%). Los fermentos o cultivos deben renovarse de vez en cuando.

El mosto fermentado da un vino alcohólico debilísimo (menos de 1% de alcohol) y por lo tanto se ocasionan mayores gastos de destilación y rectificación para llegar a obtener alcohol de 90-95%; tal alcohol es también de mala calidad y sólo sirve para ser desnaturalizado. El débil rendimiento en alcohol es debido en parte al arrastre de alcohol por la enorme cantidad de aire que se hace burbujear en los mostos y en parte a la destrucción de la maltosa por la acción de fermentos o enzimas que se producen con el exceso de aire. Se obtiene tanto más alcohol cuanto menos aire se emplea.

En la verificación de la pureza de los fermentos deben tenerse en cuenta los fermentos extraños, la cantidad de sustancias amiláceas (cuando no se agrega fécula no llegan a 4%) y la potencia fermentativa.

sublimado, en las baterías de vasijas G, de las cuales están vacías la primera y la tercera, S contiene ácido sulfúrico y n contiene solución de sosa; las vasijas vacías son de seguridad, en el caso de reflujos de los líquidos. El aire así esterilizado puede llegar, por tuberías apropiadas, a todos los recipientes de fermentación, B, B', C, C', D. En B se introduce hasta los dos tercios mosto peptonizado (20-30 litros) y se lleva a la ebullición durante algunos minutos mediante el tubo de vapor b; después se enfría haciendo burbujear en el mosto una intensa corriente de aire esterilizado y enfriando exteriormente el recipiente B mediante agua, en lluvia circular, que llega por el tubo e. A la temperatura de unos 20°, se introduce el contenido de un matraz Pasteur de fermentos puros, por medio del tubito a, y se deja fermentar durante 24 horas; entretanto, se prepara en B' otro mosto esterilizado y enfriado a 20°; de B se hace pasar a B' por el tubo t una pequeña cantidad de fermentos, y los restantes se descargan por el grifo de tres vías t, en el recipiente mayor C, en el cual se ha preparado también mosto esterilizado (250-300 litros). Cuando está avanzada la fermentación (después de una *atenuación* determinada), se descarga el mosto por el tubo r, en D, lleno de otro mosto esterilizado, y lo que queda en el fondo de C se impulsa, con aire comprimido, hacia el recipiente C', previamente predispuerto con mosto esterilizado.

Como puede verse, de esta suerte el trabajo resulta continuo y sólo se renuevan los fermentos una o dos veces al mes. De D pueden separarse fermentos para la compresión: o bien se utiliza el mosto en plena fermentación (5-6 hectolitros) para provocar la fermentación en las tinas industriales con mosto común.

Verificanse comercialmente los fermentos seleccionados, con su actividad fermentativa y determinando la concentración, contando al microscopio las células sobre vidrios micrométricos, teniendo también en cuenta los fermentos extraños.

Los fermentos comprimidos se conservan en panes durante algunos días, si están envueltos en papel y contenidos en cajas bien cerradas en un

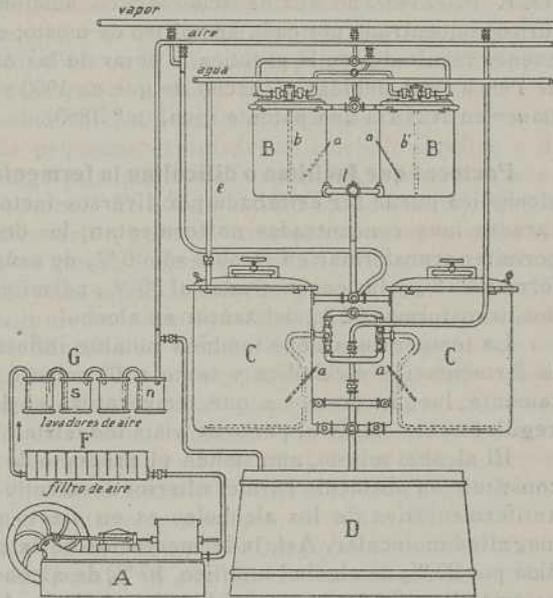


Fig. 125.

sitio fresco; de otra suerte, se cubren fácilmente de moho y resultan inservibles.

Cuando se tienen cantidades excesivas de fermentos, se desecan con un gasto de 1,25 pesetas por quintal, y se venden como un buen alimento para el ganado.

Para impedir que durante la preparación de los fermentos seleccionados tiendan a producirse fermentaciones secundarias, propone Bücheler (D. R. P. 123437) en vez de ácido láctico, adicionar 180 cm³ de ácido sulfúrico concentrado por cada hectolitro de mosto; el procedimiento ha dado buenos resultados en la práctica, a pesar de las oposiciones a la patente, de 1900 a 1909, debidas al hecho de que en 1900 ya se había obtenido por Bauer en Austria una patente igual (n.º 3885).

Factores que facilitan o dificultan la fermentación. La fermentación alcohólica puede ser estorbada por diversos factores. Las soluciones azucaradas muy concentradas no fermentan; las de 70 % de concentración permiten transformar en alcohol sólo 6 % de azúcar; las de 60 % transforman 25 % y las concentradas al 30 %, permiten, pero no sin dificultades, transformar 92 % del azúcar en alcohol.

La temperatura tiene también notable influencia sobre la marcha de la fermentación alcohólica y tanto a 0° como a 60° se detiene completamente; luego veremos a qué temperatura se desarrolla el proceso más regularmente, desde el punto de vista industrial.

El alcohol mismo, aun siendo el producto de la fermentación, puede constituir un obstáculo para el ulterior desarrollo de la misma. Esta acción antifementativa de los alcoholes es en cierto modo proporcional a su magnitud molecular. Así, la fermentación de la glucosa puede ser impedida por 20 % de alcohol metílico, 16 % de alcohol etílico, 10 % de alcohol propílico, 2,5 % de alcohol butílico, 1 % de alcohol amílico y 0,1 % de alcohol caprílico.

Las *substancias antisépticas* en general impiden la fermentación cuando se hallan presentes en concentración relativamente grande; y en cambio pueden favorecer la fermentación si se encuentran en soluciones muy diluídas (1).

Mas dependiendo la acción favorable de estas soluciones de la canti-

(1) Así, por ejemplo:

	A) <i>la solución más diluída que aun puede estorbar una fermentación es de:</i>	B) <i>la solución más concentrada que aun puede favorecer una fermentación es de:</i>
para el sublimado	1 : 20000	1 : 300000
• • permanganato potásico	1 : 10000	1 : 100000
• • bromo	1 : 4000	1 : 50000
• • timol	1 : 3000	1 : 20000
• • ácido salicílico	1 : 1000	1 : 6000
• • • fénico	1 : 200	1 : 1000
• • • sulfúrico	1 : 100	1 : 10000
• • • bórico	1 : 25	1 : 8000

dad de fermentos existentes y de la cantidad de substancia antiséptica disuelta, se pueden obtener aún resultados favorables con soluciones más concentradas que las indicadas en la columna B. Y no debe olvidarse que dichas concentraciones varían algo con la naturaleza de los fermentos. Por ejemplo, se ha encontrado (1910) que el *staphylococcus pyogenus aureus* resiste por 6 horas la acción de una solución al 2,7% de sublimado corrosivo.

También los ácidos orgánicos ejercen una acción desfavorable sobre la fermentación alcohólica (1), y entre ciertos límites, el ácido láctico, el ácido fórmico y el aldehído fórmico pueden desempeñar una acción favorable, porque impiden el desarrollo de otras bacterias nocivas y son bien tolerados por los fermentos alcohólicos expresamente adaptados a su acción. Con la adición de pequeñas cantidades de aldehído fórmico y de leche esterilizada (que luego da ácido láctico), se ha logrado aumentar en 2% el rendimiento en alcohol. E. Soncini (1910) ha demostrado que la marcha de las fermentaciones en general está estrechamente enlazada con el ambiente químico en que se desarrollan, y así, en un mosto azucarado (de bananas) se desarrolla espontáneamente primero la fermentación láctica y una vez alcanzado cierto límite de acidez láctica, ésta no aumenta más y en cambio puede iniciarse la fermentación alcohólica a la cual sucede en fin la fermentación acética, y después de ésta puede recomenzar la láctica. Sólo teniendo en cuenta todas estas condiciones, se puede confiar en la marcha regular de la fermentación alcohólica y un buen rendimiento de alcohol puro, porque en general los productos secundarios y dañosos de la fermentación (alcoholes superiores, como el amílico, etc.), son producidos por microorganismos extraños. El ácido carbónico que se forma en la fermentación puede dar presiones muy fuertes, hasta 12 atmósferas, si se trabaja en recipientes herméticamente cerrados, y entonces la misma acción de la levadura resulta estorbada y aun impedida.

Procedimiento práctico de fermentación. Para iniciar la fermentación de los mostos, preparados como se ha dicho antes, se siguen diversos métodos: algunos agregan al mosto una porción de mosto antiguo, ya fermentado en una operación anterior (se usa la llamada *madre*), mas esto no es racional, porque los fermentos de las *madres* de los mostos viejos se encuentran ya en condiciones desfavorables de desarrollo y están en parte impurificados por otros microorganismos que hallarán medio de desarro-

(1) He aquí la acción de algunos de los ácidos más comunes:

	<i>dosis que retrasa la fermentación alcohólica</i>	<i>dosis que detiene la fermentación alcohólica</i>
ácido acético	0,50 %	1,00 %
• fórmico	0,20 "	0,30 "
• propiónico	0,15 "	0,30 "
• valerianico	0,10 "	0,15 "
• butírico	0,05 "	0,10 "
• caprónico	—	0,05 "

llarse en los nuevos mostos. Es preferible la costumbre de algunas destilerías de iniciar la fermentación con levadura de las fábricas de cerveza, que es económica y bastante pura. Pero lo mejor de todo y más racional es el empleo de fermentos expresamente seleccionados con mostos de cultivo o comprimidos, como se entregan al comercio por algunos establecimientos o institutos especiales que dan toda suerte de garantías de la pureza de sus productos. Sólo así ha sido posible en estos últimos años elevar en 0,5 y aun en 1 % el rendimiento en alcohol de las destilerías, mejorando simultáneamente la calidad del producto.

Siempre es recomendable iniciar la fermentación de los mostos en cuanto se acaban de preparar y se tienen enfriados a 15°-20°, pues retardándola, pueden recibir gérmenes heterogéneos, que siempre existen en la atmósfera.

Para evitar en lo posible fermentaciones secundarias, se agregan con frecuencia a los mostos sustancias antisépticas, a las cuales se han adaptado previamente los fermentos alcohólicos seleccionados. Así se agregan pequeñas cantidades de bisulfito de calcio, o mejor, de fluoruro de amonio o de aluminio, de manera que los ácidos que se forman por las fermentaciones secundarias ponen en libertad ácido fluorhídrico, que destruye los microorganismos perjudiciales. Comúnmente, con el procedimiento de *Effront*, se acostumbra agregar directamente ácido fluorhídrico (*Química inorg.* tomo I, pág. 235) en la proporción de 5 y aun 10 gr por hectolitro de mosto (algunos fermentos resisten hasta a 100 gr de HF por hectolitro). Practicase a veces la adición de un fermento láctico seleccionado (*bacillus acidificans longissimus* o el *bacillus Delbrücki*) que también es favorable a la producción de alcohol puro.

El empleo de estos fermentos habituados a la acción del ácido fluorhídrico, hace posible producir previamente la sacarificación del almidón con la diastasa a la temperatura de 55-57°, produciendo así más maltosa, y si quedan vivos otros microorganismos nocivos, son éstos destruídos por el ácido fluorhídrico durante la fermentación.

Pero *Effront* ha logrado preparar fermentos capaces de hacer fermentar fácilmente hasta la dextrina; en tal caso la sacarificación de la diastasa se puede llevar a cabo con menos malta a 64-65° y así se matan los microorganismos nocivos. Todos los aparatos y recipientes que se han de poner en contacto con los mostos deben ser previamente lavados con soluciones diluídas de ácido fluorhídrico (100 gr en 25 litros de agua).

Por cada hectolitro de mosto se agregan poco a poco unos 30 gr de levadura comprimida desleída progresivamente en una cantidad creciente de mosto y mezclando bien en cuanto se inicia la fermentación.

La fermentación de los mostos se verifica en tres fases sucesivas.

1.º *fermentación preliminar*, en la cual la levadura se desarrolla y crece, y la temperatura más favorable es de 17° a 21°.

2.º *fermentación principal*: fermentan la maltosa y la glucosa, especialmente entre 26 y 30°;

3.º *fermentación secundaria*: fermentan las dextrinas, porque a medida que el mosto se calienta, la diastasa continúa sacarificando las dextrinas restantes, especialmente a 25-27°.

Las tinas, de 10 a 90 hectolitros de capacidad, están llenas hasta los

$\frac{2}{10}$ de mosto y provistas a menudo de agitadores. La temperatura se regula con serpentines convenientes, por los cuales fluye el agua fría (fig. 126) y tienen también otras variadas formas (v. *Cerveza*). En general, se da a estos refrigerantes una superficie de 0,3 a 0,4 m² por cada 10 hectolitros de mosto. En la tina se inicia la fermentación a 12-15° y al cabo de 2 a 3 horas la temperatura aumenta y la fermentación se hace tumultuosa. Entonces se agita el líquido para hacer desprender el CO₂, porque así disminuye la presión en la masa y la fermentación es más fácil; se enfría de manera que la temperatura no pase de 28 a 29°. Al cabo de dos días cesa la fermentación principal y se mantiene la temperatura de 25-26° durante otro día, y así la fermentación queda concluida.

Los mostos demasiado diluidos, o preparados con malta averiada o con granos impuros, dan una fermentación espumosa que hace rebosar el líquido de la tina y dificulta después la destilación. Evítase la *espuma* preparando mostos más concentrados, empleando buenos fermentos o en caso de absoluta necesidad agregando 100-200 cm³ de aceite a cada tina.

Con frecuencia se acostumbra añadir al mosto, antes de la fermentación, ácido fluorhídrico o fluoruro amónico (2 a 2,5 gr de fluoruro por HI de mosto o una cantidad menor de HF).

En algunas fábricas de alcohol modernas se hace fermentar el mosto en *tinas cubiertas* que han dado buenos resultados hasta en las fábricas de cerveza, porque se puede utilizar todo el ácido carbónico de la fermentación y el rendimiento en alcohol aumenta en 2-3 %, porque en parte se recupera el arrastrado por el CO₂ y retenido por los aparatos de loción del mismo gas.

Pérdidas y rendimientos. En la fermentación queda siempre un residuo de almidón (0,7-2 %) y dextrina (5-8 %) sin fermentar. En cada fermentación se forma 2-3 % de glicerina; una parte del azúcar sirve para alimentar los fermentos y una porción de alcohol se evapora (en conjunto 6-8 %).

En general, partiendo de 100 partes de almidón, se pierden en la fermentación, por diversos motivos, de 12 a 20 %, y trabajando mal, la pérdida puede elevarse a 28 %.

Si el almidón debiera transformarse *teóricamente* sólo en alcohol y CO₂, 100 Kg de almidón deberían dar 56,8 Kg de alcohol puro. Prácticamente, teniendo en cuenta aquellas pérdidas, en las mejores condiciones se obtienen 63,5 litros de alcohol, en condiciones buenas 60, en condiciones medias 58, y en condiciones malas 55 litros.

El promedio de almidón contenido en muchas materias primas usadas en las destilerías está indicado en la página 214; el del malta verde, de buena cebada, es de 38-42 % y el del malta tostado es de 65-70 %. Las destilerías italianas en 1883 obtenían 31,5 litros de alcohol por quintal de maíz, y según la estadística oficial en 1904-05 resultó ser el rendimiento

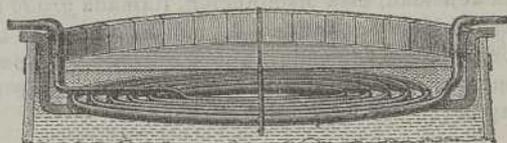


Fig. 126.

de 34 litros de alcohol absoluto por quintal de maíz y ahora oscila alrededor de 35,5 litros (1).

Para el cálculo de los rendimientos debe conocerse el análisis exacto de las materias primas: almidón y azúcar. En los mostos la riqueza en azúcar se deduce de la densidad, con el *sacarímetro Balling* modificado por *Brix*, que no es más que un densímetro para soluciones azucaradas; los grados *Brix* (o *Balling*) leídos a 20° (antes a 17°,5) indican directamente el tanto por ciento de azúcar en las soluciones. Pero en la densidad de los mostos influyen también sustancias no fermentescibles.

Durante la fermentación, a medida que aumenta el alcohol disminuye la densidad; esta disminución, llamada *grado de fermentación* o *atenuación*, es debida a la cantidad de azúcar que se ha transformado en alcohol. La densidad se determina antes, durante y después de la fermentación, sobre mosto filtrado, y si éste filtra mal, se diluye con *determinado* volumen de agua (2).

(1) De 90 Kg de maíz y 10 Kg de malta se pueden obtener 36 litros de alcohol puro; de los 100 Kg de patatas (con 18 % de almidón) con 1,8 Kg de malta se obtienen 12 litros de alcohol puro, y si el maíz cuesta a 20 ptas. el quintal y las patatas a 5,50 ptas., conviene emplear el maíz a pesar de que por cada 100 litros de alcohol el consumo de carbón es de 120 Kg para las patatas y de 150 Kg para el maíz, pero las vinazas del maíz tienen un valor casi triple (unas 17 ptas. por Hl de alcohol) del de las obtenidas por cada Hl de alcohol de las patatas. Los gastos por mano de obra, lubricantes, desinfectantes y gastos menores, se calculaban en Alemania, antes de la guerra europea, a 2,50 ptas. por Hl de alcohol.

(2) La densidad p antes de la fermentación es debida a x partes de azúcar + s partes de sustancias no fermentescibles; después de la fermentación, la densidad indica la magnitud s y entonces $p - s = x$; pero la atenuación así expresada no es absoluta por resultar s alterada por la presencia de alcohol y de anhídrido carbónico. Si se elimina el anhídrido carbónico por agitación o débil calefacción, se obtiene una densidad m que restada de p (es decir, determinando la diferencia $p - m$) forma la llamada *atenuación aparente* (aparente, porque aun existe alcohol), pero con un factor a conocido se puede calcular la cantidad de alcohol formado $A = (p - m) \times a$. El valor de a se determina de una vez para siempre practicando la destilación de una pequeña cantidad de mosto en fermentación, y entonces $a = \frac{A}{p - m}$; pero este valor no es una constante, porque varía con la naturaleza de los azúcares, con la concentración originaria p y con la fase de la fermentación (incipiente, tumultuosa o secundaria). De todas maneras, conociendo a se puede calcular la cantidad de alcohol que se puede obtener de un mosto *fermentado* de una densidad determinada.

La razón entre la *atenuación aparente* ($p - m$) y el grado sacarométrico originario p , da el grado de fermentación aparente (B). Si $p = 25^\circ$ y la densidad (m) del mosto vinoso es 3, tenemos $\frac{25 - 3}{25} = 0,88$ por valor de B o *grado de fermentación aparente*, lo cual indica que de cada unidad de sustancias azucaradas, 0,88 partes han desaparecido, es decir, han fermentado. Es claro que del grado de fermentación aparente (B) se puede pasar a la atenuación aparente, pues si $\frac{p - m}{p} = B$, será $p - m = B \times p$, y por el factor a antes señalado, podremos saber cuánto alcohol debe resultar de aquel grado dado de fermentación aparente.

La *atenuación real* se obtiene destilando los $\frac{2}{3}$ del mosto fermentado para separar el alcohol, regenerando el volumen primitivo y determinando la densidad n : entonces $p - n =$ atenuación real, pero como el residuo contiene siempre sustancias no fermentadas, para calcular el alcohol se puede determi-

Terminada la fermentación y comprobado el grado de atenuación, el vino resultante (con 9-11 % aproximadamente de alcohol) debe ser some-

nar un factor b , como se ha hecho con el factor a , es decir, destilando una vez una porción, y entonces se puede conocer siempre la cantidad de alcohol por la densidad del vino, porque $A' = (p - n) \times b$ y por lo tanto $b = \frac{A'}{p - n}$. Análogamente, el *grado de fermentación real* será $B' = \frac{p - n}{p}$ que expresa la fracción de cada parte de extracto (sustancia disuelta, sin alcohol) que fermenta realmente, y así el fabricante puede apreciar si la fermentación en marcha es normal, es decir, si la sustancia fermentescible fermenta normalmente, y puede establecer cotejos con fermentaciones anteriores, etc.

La atenuación aparente (por existir todavía alcohol) es siempre superior a la real (deducida separando primero el alcohol) y entonces la *diferencia de atenuaciones* D se obtiene restando una de otra: $(p - m) - (p - n) = D$. Este valor D , igual a $n - m$, será tanto mayor cuanto más hacia el fin de la fermentación se proceda; también aquí se pueden deducir las cantidades de alcohol ya formado, determinando experimentalmente un factor c , del modo acostumbrado, y entonces

ces $\frac{A}{n - m} = c$, o sea $A = (n - m) c$. Buscando, en cambio, la razón entre las

atenuaciones aparente y real $\frac{p - m}{p - n} = q$, se obtiene un *cociente de atenuaciones*

que varía con la concentración del líquido, pero se hace constante hacia el fin de la fermentación y expresa en cuánto es la fermentación aparente superior a la real y con esto se pueden hacer casi todos los cálculos sacarométricos, pues dividiendo b por q se obtendrá a , es decir, el factor del alcohol para la atenuación aparente, y dividiendo por q menos una unidad ($q - 1$) se obtendrá el factor para la diferencia de atenuaciones = c . El factor c se emplea para análisis de

líquidos de que no se conozca el valor p ; por otra parte $\frac{B}{q} = B'$ (*grado de fermentación real*).

TABLA DE FACTORES ALCOHÓLICOS EN LA FERMENTACIÓN DE LOS MOSTOS AZUCARADOS

Grados sacarométricos del mosto	Factores alcohólicos para la atenuación		Factores para la diferencia de atenuaciones	Cociente de atenuaciones	Valores de $\frac{c}{b}$
	aparente	real			
= p	= a	= b	= c	= q	
6	0,4073	0,4993	2,2095	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2184	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5130	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103
13	0,4206	0,5187	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5636	2,2803	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5640	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

tido a la destilación y rectificación, para obtener todo el alcohol y separarlo del agua, de los fermentos y de las demás sustancias sólidas y líquidas. Pero antes de describir los aparatos de destilación creemos conveniente señalar algunos procedimientos especiales de sacarificación y fermentación introducidos últimamente en la práctica.

Procedimiento Amyló (o de *Collette* o *Boidin*). Básase en los estudios de *Calmette*, *Collette*, *Boidin* y otros, que han descubierto que algunos *mucor* (mohos, pág. 201) aislados de fermentos impuros, chinos y japoneses, son capaces de ejercer simultáneamente la función de la diastasa y de la zimasa, es decir, de transformar directamente el almidón en alcohol, pasando a través de la maltosa y de la dextrina. De estos mohos, tiene importancia industrial el *amylomyces rouxii* descubierto por *Calmette* en 1892 y los *mucor B* y *C*, descubiertos por *Collette*, *Boidin* y *Mousain* (1). La

He aquí un cálculo práctico: si el grado sacarométrico de un mosto era $p = 16,2$ y después de la fermentación se tiene $m = 1$, y una vez hervido $n = 3,9$, aplicando uno cualquiera de los tres factores a , b , c , que se hallan en la tabla anterior, se obtiene para la *atenuación aparente*: $A = (p - m) a$, y como $p = 16,2$, y $a = 0,4267$, tendremos $A = 6,4858$ % de alcohol. — Calculando según la *atenuación real* $A = (p - n) b$, siendo $p = 16,2$, $n = 3,9$, $b = 0,5274$, resulta $A = 6,4870$ % de alcohol. — Calculando por la *diferencia de atenuaciones D*, $A = (n - m) c$ y siendo $c = 2,2350$, tendremos $A = 6,4815$ % de alcohol. Por consiguiente, el vino está constituido por 6,48 % de alcohol + 3,9 % de extracto no fermentado (n) + 89,62 de agua.

B. Wagner, *F. Schultze* y *J. Rüb* (1908) propusieron determinar la *atenuación* mediante el *refractómetro* de inmersión de *Zeiss*: se obtienen resultados exactos de un modo más rápido y con poco líquido (20 a 30 cm³). Agítase bien un poco de mosto para separar el CO₂, se filtra con embudo tapado, y se emplean 5 cm³ para determinar el grado refractométrico A a la temperatura de 17°,5; otros 20 cm³ se evaporan en cápsula de porcelana hasta mitad de volumen, para separar el alcohol; luego se regenera con agua el volumen primitivo de 20 cm³ y se determina el grado refractométrico B . A la diferencia $A - B = C$, se agrega 15 (grado refractométrico del agua) y con el valor E resultante se busca en la siguiente tabla el correspondiente grado alcohólico en volumen V (que se puede corregir si es caso con la densidad del mosto):

E : 16,2	17,5	18,8	20,1	21,4	22,8	24,2	25,6	27,1	28,6	30,1	31,7	33,3	34,9	36,4	38,0
V : 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

(1) En el grupo de los *hifomicetos* (mohos, pág. 201) y precisamente entre los *mucor* o *mucedíneas*, *Pasteur* había hallado algunas variedades (*Mucor racemosus*) capaces de transformar el azúcar en alcohol y CO₂, cuando viven sumergidas en el líquido, fuera del contacto del aire (como los fermentos); pero en presencia del aire, transforman, en cambio, directamente el azúcar en agua y CO₂. Estos organismos se llamaron *anaerobios facultativos* o *discrecionales*. En 1887, *Gayon* estudió otras variedades que se comportaban igualmente (*Mucor alternans*, *spinusus* y *circinelloides*) y *Prinsen Geerligts* estudió el *chlamydomucor orizae*, usado en Java para producir la fermentación de las melazas; en 1892, *Calmette* importó de China, estudió, y denominó *amylomyces rouxii*, el *mucor* aislado de los fermentos del arroz, usado por los chinos (que es más activo que el *koji japonés*) para preparar el espíritu; más tarde halló ese *mucor* en la gluma del arroz; *Takamine* en Tokio en 1894 estudió y aplicó industrialmente, para la sacarificación del arroz, el *aspergillus orizae* (separado del *koji japonés*, que es una mezcla de fermentos y mohos usada en el Japón para producir la fermentación alcohólica), pero no tuvo mucho éxito por su acción demasiado enérgica, y *Boidin*, *Collette* y *Mousain* estudiaron el *mucor B*, que es otro *mucor* separado del *koji japonés*, distinto del de *Takamine* y más importante, industrialmente

figura 127. A, B, C, D, E representa las formas de los dos primeros, observados al microscopio en diversas fases de desarrollo.

Collette y Boidin patentaron en 1897 (pat. ingl. núm. 19858) un procedimiento para utilizar industrialmente el *amylomyces rouxii* para fabricar

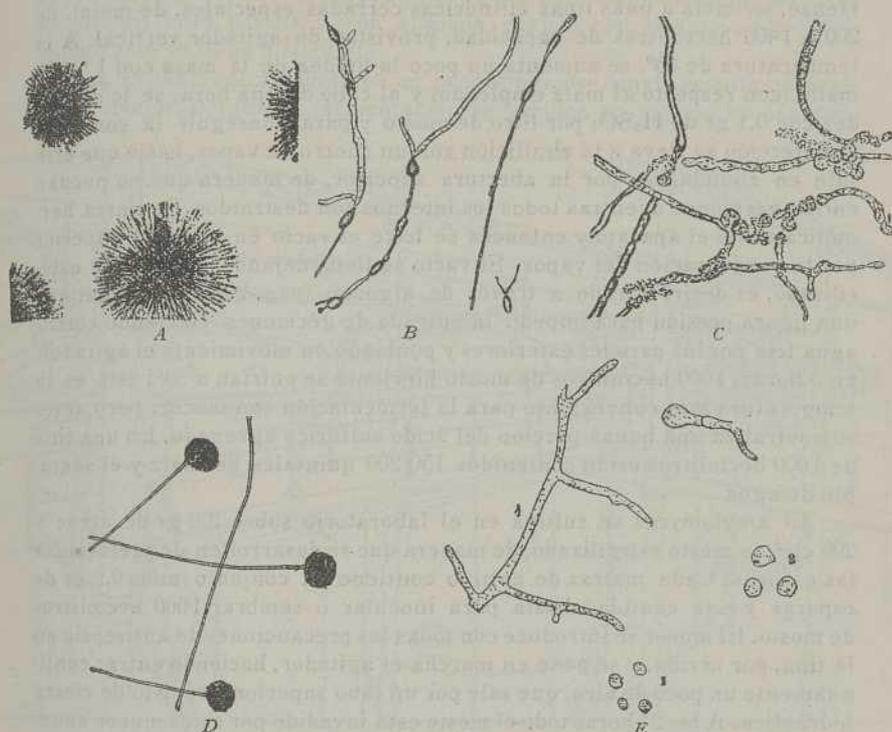


Fig. 127.—A, Colonias de *amylomyces rouxii* en mosto gelatinizado.—B, Conidias micélicas del *amylomyces rouxii* en cultivos aerobios.—C, Segmentación en gemas del micelio del *amylomyces* en cultivos anaerobios.—D, Hifos con esporangios del *mucor* β (1:100) en cultivo aerobio.—E, Micelio con esporas en diversos grados de desarrollo del *mucor* β en cultivo anaerobio: 1, esporas apenas aisladas; 2, esporas hinchadas a punto de germinar; 3, esporas germinadas; 4, micelio (1:600).

directamente alcohol del almidón de los cereales, etc., y en seguida utilizaron con ventaja el *mucor* β . Hoy día este procedimiento se emplea en gran

considerado; los mismos investigadores separaron también un *mucor* γ del arroz procedente del Tonkín que es industrialmente aun más ventajoso que el *mucor* β .

Estos mohos tienen la propiedad especial de sacarificar el almidón y de fermentar al mismo tiempo el azúcar formado. Su actividad sacarificante y fermentativa está empero influida por los ácidos que ellos mismos producen, y así, el *amylomyces rouxii*, que fué el primero usado industrialmente en 1898, fué luego abandonado porque transformaba demasiado azúcar en CO_2 y agua y la atenuación completa se obtenía solamente en mostos muy diluidos (7-8° Balling, que dan 4-4,5% de alcohol), a causa de la producción de 1,46 gr de ácidos por litro de mosto (a 16° Balling), mientras el *mucor* β produce sólo 0,75 gr de ácidos y puede fermentar mostos a 16-17° Balling (que dan 8-9% de alcohol) sin quemar completamente más que pequeñas cantidades de azúcar.

escala en diversas destilerías de Francia y Bélgica y hasta en Italia (en Savona).

Conviene trabajar con mostos completamente asépticos, y por lo tanto, preparado el engrudo del almidón del modo ordinario con los aparatos Henze, se envía a unas tinas cilíndricas cerradas especiales, de metal, de 200 a 1000 hectolitros de capacidad, provistas de agitador vertical. A la temperatura de 65°, se aumenta un poco la fluidez de la masa con 1 % de malta (con respecto al maíz empleado) y al cabo de una hora, se le da acidez con 0,1 gr de H₂SO₄ por litro de mosto y para conseguir la completa desinfección se lleva a la ebullición con un chorro de vapor, hasta que éste sale en abundancia por la abertura superior, de manera que no puedan entrar gérmenes mientras todos los internos son destruidos. Se cierra herméticamente el aparato y entonces se hace el vacío en la parte superior por la condensación del vapor. El vacío se llena dejando entrar aire esterilizado, es decir, filtrado a través de algodón (pág. 227), y se mantiene una ligera presión para impedir la entrada de gérmenes. Haciendo correr agua fría por las paredes exteriores y poniendo en movimiento el agitador, en 5 horas, 1000 hectolitros de mosto hirviendo se enfrían a 38°; ésta es la temperatura más conveniente para la fermentación con mucor, pero antes se neutraliza una buena porción del ácido sulfúrico agregado. En una tina de 1000 hectolitros están contenidos 150-200 quintales de maíz y el séxtuplo de agua.

El *amylomyces* se cultiva en el laboratorio sobre 100 gr de arroz y 200 cm³ de mosto esterilizado, de manera que se desarrollen de preferencia las esporas. Cada matraz de cultivo contiene en conjunto unos 0,5 gr de esporas y esta cantidad basta para inocular o sembrar 1000 hectolitros de mosto. El mucor se introduce con todas las precauciones de antisepsia en la tina, por arriba, y se pone en marcha el agitador, haciendo entrar continuamente un poco de aire, que sale por un tubo superior, provisto de cierre hidráulico. A las 24 horas todo el mosto está invadido por estos mucor abundantísimos. Enfríase entonces a 33° y para facilitar y completar más rápidamente la fermentación alcohólica producida por este mucor, se agrega también una pequeña cantidad de un fermento alcohólico ordinario, puro, (500 cm³ de cultivo en mosto) correspondiente a 3 ó 4 gr de fermentos comprimidos.

A los 3 o 4 días, la fermentación alcohólica es completa (el ácido carbónico sale por el cierre hidráulico, en lo alto de la tina). La figura 128 representa esquemáticamente una instalación con 5 grandes recipientes de fermentación.

Las ventajas generalmente reconocidas al procedimiento *Amyló* son la economía de malta, porque basta aproximadamente 1 %, mientras que

Calmette había estudiado más especialmente la propiedad sacarificante del *amylomyces rouxii*, pero *Boidin* y *Rolants* en 1897, y simultáneamente *Sanguinetti* (Instituto Pasteur 1897), descubrieron que el *amylomyces rouxii* era también capaz de transformar en alcohol el azúcar y la dextrina; más tarde hallaron que también el *mucor racemosus*, ya estudiado por Pasteur, se comportaba de modo análogo. El profesor *Saito*, de Tokio, en 1905 aisló el *rhizopus oligosporus* que se comporta como el *amylomyces rouxii*. También se obtienen buenos resultados prácticos con cultivos de *mucor Delemar*.

con otros procedimientos, para el maíz se necesita a veces 12 y 15 % de malta seco, difícil de conservar en países cálidos; y la reducción al mínimo de la cantidad de fermentos. También el rendimiento en alcohol está sensiblemente mejorado, porque de un quintal de maíz con 57-58 % de almidón se obtiene más de 37,5 litros de alcohol, es decir, 65 y a menudo 66 litros de alcohol puro por 100 Kg de almidón, cuando con el antiguo procedimiento sólo se llega a 60-61 %.

La calidad del alcohol con el procedimiento Amyló resulta naturalmente mejor, porque la fermentación se verifica en mostos no contami-

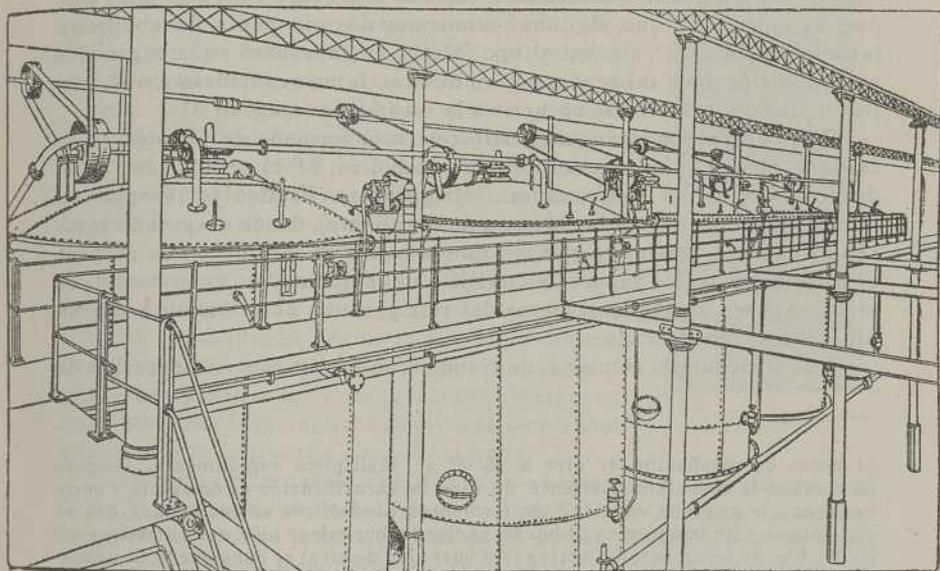


Fig. 128.

nados por otros gérmenes y en la rectificación se obtiene más alcohol *bon goût* (4 a 5 % más).

Finalmente, resulta una mayor facilidad de filtración de las *vinazas* (residuos de la destilación de los líquidos fermentados) porque contienen menos dextrina y no obstruyen así tan fácilmente los filtros prensas (1).

(1) En una destilería, en Alemania, se aplicó en 1911-1912 el proceso Amyló del siguiente modo: 350 Kg de maíz triturado se tratan durante una hora a 60° con 1000 litros de agua que contenga casi 3 litros de ácido clorhídrico exento de arsénico. Luego se vaporiza por 45 minutos con vapor a 4 atmósferas en los aparatos usuales (tipo Henze) dejando escapar el vapor por el grifo del aire; por 20 minutos se eleva la presión a 4 1/2 atmósferas y luego se descarga el vapor en otro aparato hasta reducir la presión a 2 atm. que se mantiene por 15 minutos. Finalmente con la misma presión se envía toda la masa agitada a la tina o lagar de fermentación, donde se hacen llegar sucesivamente otras dos porciones semejantes de producto vaporizado a 150 litros de agua hirviendo de loción. La masa hirviendo se mantiene agitada con una corriente de aire esterilizado, mientras por el exterior se enfría con una lluvia de agua hasta rebajar la temperatura a 40° y entonces se inocula un cultivo puro de *mucor Delemar* que al cabo de

Destilación de los líquidos fermentados. Para obtener una fermentación más completa, se parte, como ya dijimos, de mostos no muy concentrados, y así se llega a vinos con 9-10 % de alcohol etílico. Estos líquidos fermentados contienen también pequeñas cantidades de otras diversas sustancias, además de los detritos sólidos de cereales y fermentos, y de que nunca faltan residuos de dextrina y de almidón no fermentados, pequeñas cantidades de aldehidos y ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico, láctico, succínico, etc.), algunos alcoholes secundarios (amílico, propílico, butírico, glicerina), etc.

No era antiguamente cosa fácil separar el alcohol etílico de tales productos, a pesar de que algunos tenían muy distinto punto de ebullición (alcohol amílico 132°, alcohol etílico 78°,4) y ya expusimos en la página 198 que no se llegaba a tal separación ni aun con la más cuidadosa destilación fraccionada, y era preciso recurrir a la *rectificación* (pág. 5) (1).

Todo aparato moderno de destilación está formado de 4 partes: 1.º la caldera, en que se calienta el líquido alcohólico; 2.º el rectificador; 3.º el desflemador; 4.º el condensador (refrigerante). El líquido recogido en el desflemador vuelve a la columna (más caliente), donde desprende vapores alcohólicos más ricos que los que le han dado origen en la primera destilación, y así los vapores alcohólicos del desflemador, uniéndose a los otros vapores alcohólicos, antes del refrigerante, contribuyen a dar un alcohol más concentrado.

Los aparatos de columna, de trabajo continuo y con recuperación de

24 horas de insuflación de aire a 35-38° se multiplica rápidamente. Después de otras 36-42 horas sin corriente de aire la sacarificación es completa y basta agregar una pequeña cantidad de fermentos alcohólicos seleccionados (que se multiplican rápidamente en 24 horas haciendo burbujear aire esterilizado) y así en 5-6 días de fermentación activa (sin burbujeo de aire) se consigue una atenuación de 0,5° Balling. Si se usan las debidas precauciones no hay peligro de contaminación de la masa y las vinazas son óptimas para el ganado. El consumo de carbón por todo el proceso es de 9 quintales por 1400 Kg de maíz elaborado y el rendimiento llega a ser de 37,7 litros de alcohol puro por 100 Kg de maíz.

(1) Los primeros aparatos de destilación se remontan a la época de los árabes antiguos, los cuales los denominaron *alambiques*. Los alquimistas los perfeccionaron, especialmente en lo que respecta al refrigerante. Los aparatos de destilación simple, semejantes a los destinados a obtener agua destilada (*Química inorg.* tomo I, pág. 358) conducen a un espíritu excesivamente acuoso, llamado *flema*. *Argand* primero, y luego *Adam* (hacia el 1800) utilizaron el calor de los vapores acuosos del alcohol que destila, para calentar el líquido que después debía ser destilado. *Solimani* y *Berard* (1805) perfeccionaron los aparatos para obtener un destilado bastante rico en alcohol, en una sola operación. Antes del refrigerante, instalaban un aparato llamado *desflemador*, que condensaba parte del vapor de agua y parte de alcohol (*flema*) y así llegaban al refrigerante vapores de alcohol más concentrados. El primer tipo, bastante racional y completo, para la destilación fraccionada alcohólica, fué el construido por *Cellier-Blumenthal* (1815) con desflemadores y los primeros rectificadores rudimentarios; pero ya en 1813 *A. Baglioni* había instalado desflemadores semirectificadores directamente sobre la caldera.

El primer desflemador rectificante de columna fué ideado por *Derosne* y *Cail* en 1817, y en seguida se difundieron los aparatos *Pistorius* con sus platos desflemadores lenticulares, muy racionales, que permitían obtener directamente un alcohol de 60 a 75 %, y aun se emplean hoy en algunas pequeñas destilerías.

calor, fueron estudiados y aplicados por *Enea Coffey* (pat. ingl. 5974), pero mejor todavía por *Savalle* en 1867.

El funcionamiento de la columna de destilación y rectificación se puede comprender por la figura 129, que representa una porción de la misma, dividida en varias cámaras comunicantes entre sí por medio de tubos y superpuesta a la caldera. La mezcla de vapores de agua y de alcohol que procede de abajo, desprendida del vino en ebullición que contiene la caldera, sube por la columna, pasando de una a otra cámara por los tubos centrales, cada uno de los cuales está cubierto por una suerte de campana o vaso introducido por sus bordes en el líquido que cubre el suelo de la cámara, y por lo tanto dicha mezcla de vapores debe burbujear en cada cámara a través del líquido de condensación, acuoso y caliente, que desciende lentamente de lo alto de la columna por los tubos de vertedero, encargados de mantener en las cámaras el líquido a determinado nivel. A su contacto, la mezcla de vapores cede de preferencia al líquido el vapor de agua, y el líquido cede a la mezcla de vapores la parte de alcohol que todavía contiene, y así sucede que en lo alto de la columna llegan vapores de alcohol con poquísimo vapor de agua para pasar a los condensadores refrigerantes, y abajo se recoge agua, casi privada de alcohol, que constituye la *vinaza* o *vinote* o *borlanda*.

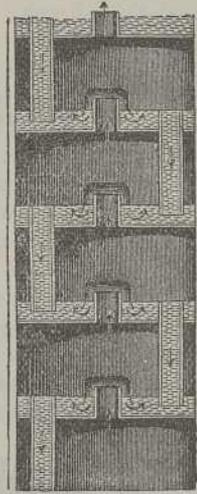


Fig. 129.

Con estas columnas de 20 ó 25 platos o cámaras, de una altura total de 8 a 10 m, se obtiene directamente, con una sola destilación y parcial rectificación, un alcohol impuro (flema) de 50 a 65 %, y éste se somete a una segunda destilación o rectificación, semejante a la anterior, y se llega así a una concentración del 90 y hasta 96 % de alcohol puro. Así se trabaja con frecuencia en Francia. De esta suerte cada aparato puede dar una gran producción.

Pero también existen, especialmente en Alemania, aparatos de columnas muy altas, hasta 14 y 18 m, con buenos desflemadores, que permiten obtener en una sola operación continua, pero más lentamente, alcohol de 90 % y hasta 96 %. Las columnas cilíndricas fueron ventajosamente substituídas por las cuadradas, que son menos fáciles de obstruir y se limpian y reparan con más sencillez; en vez de usar las costosas de cobre, se emplean actualmente

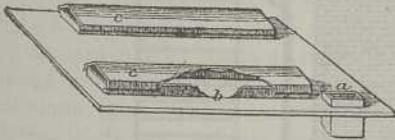


Fig. 130.

de fundición. La figura 130 representa un plato cuadrado de estas columnas Savalle; pueden verse las aberturas y los tubos bastante grandes para que no se obstruyan ni aun trabajando con mostos fermentados densos y ricos en detritos sólidos. El caldeo de la columna y del líquido no se practica con vapor directo para no producir una dilución inútil, sino con vapor indirecto, sirviéndose de un calentador tubular que luego des-

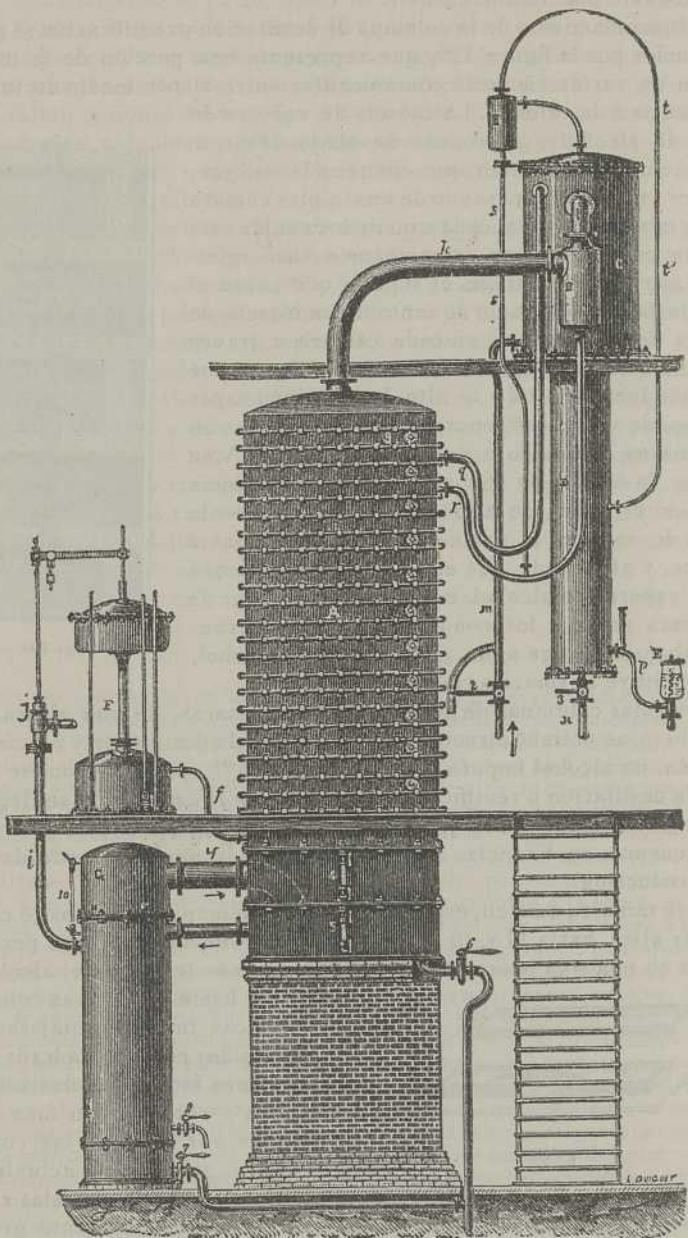


Fig. 131.

cribiremos. Para obtener una marcha regular y un grado constante en el alcohol, existe un regulador automático de vapor; y también está regulada la llegada del vino a los aparatos con objeto de que el grado y la producción del alcohol sean constantes. El calor de condensación de los vapores de alcohol es recuperado para calentar el vino y éste, antes de introducirse por la parte superior de la columna, pasa todavía a través de los calentadores tubulares, para utilizar también el calor de las vinazas agotadas, antes de abandonarlas.

La figura 131 representa el conjunto de un aparato destilador continuo de columna de Savalle. El vino que se va a destilar procede de grandes recipientes de nivel constante que se encuentran en los pisos superiores del establecimiento y llega a la base del *calientavino C* pasando por el tubo *m* provisto de una llave reguladora de cuadrante 2 y sale por arriba caliente, habiendo así servido para condensar los vapores de alcohol procedentes de la columna por el tubo *k*, después de haber separado en *B* un poco de flema, que vuelve a la columna por el tubo *r*. El vino, por medio del tubo *q*, penetra por el extremo de la columna y desciende lentamente, hallando a la corriente de vapores que asciende, y cediéndoles gradualmente el alcohol como antes se ha dicho (fig. 129). El alcohol condensado en el calientavino es enfriado en el refrigerante subyacente *D* en el cual circula agua fría. Si el vino que fluye por el calientavino se caldea hasta dar vapores, éstos pasan al pequeño desflemaador *H*, de donde el agua y el alcohol condensados llegan a la columna por los tubos *sr*, mientras los vapores de alcohol no condensados pasan por el tubo *l* al refrigerante junto con el otro alcohol. Cuando todos los platos de la columna están cubiertos de vino, por abajo se hace llegar el vapor de agua, procedente del agua de las vinazas ya agotadas, calentadas por medio de un haz de tubos del calentador *G*, por los cuales circula vapor a presión, procedente de una caldera o generador, y regulado, a la llegada, por la espita *j*, que a su vez está regida por el regulador automático *F*.

Cuando el alcohol destilado sale por la probeta *E*, se regula el acceso del vino, en 2, de manera que el grado alcohólico se mantenga constante. El vino recorre en la columna un trayecto de más de 125 m, presentando en conjunto una superficie de burbujeo de más de 200 m², y así, cada litro de vino, antes de agotarse, se ha puesto en contacto con una columna de vapores de 200 m de longitud. Pueden destilarse de esta manera más de 30000 Kg de vino diariamente, sin interrumpir el trabajo en varios meses.

La figura 132 da más detallada idea del *calentador tubular de Savalle*.

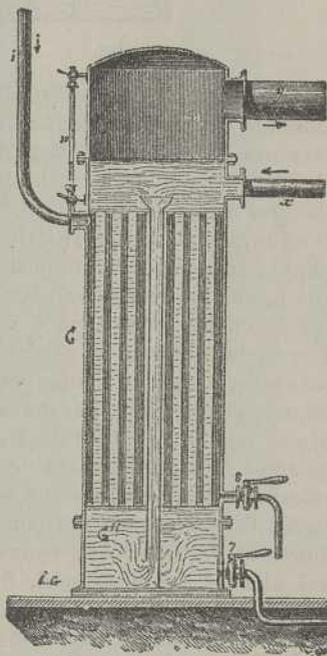


Fig. 132.

El vapor a presión de los generadores ordinarios llega por el tubo *i*, después de haber pasado por el regulador *F*, a un gran cilindro metálico *G*, envolviendo un haz de tubos que éste contiene y que ponen en comunicación la cámara superior *G'* del calentador, con la *G''*, llenas de vinazas

casi agotadas, procedentes de la parte inferior de la columna Savalle por medio del tubo *x*. Las vinazas, ya muy calientes, se llevan de este modo fácilmente a una ebullición tumultuosa, purgándolas así de los últimos vestigios de alcohol, que suben, junto con mucho vapor de agua, por la columna Savalle, en la cual penetran por el tubo *y*. Las vinazas agotadas se descargan continuamente por el tubo *z*, mientras por la llave *8* sale el vapor condensado que ha servido para calentarlas.

La figura 133 representa el regulador automático de la presión del vapor en la columna de destilación y rectificación. El vapor, para vencer todas las capas líquidas que se encuentran en los platos de la columna, debe

hallarse a cierta presión en el interior de la misma columna. Esta presión aumenta o disminuye según que aumente o disminuya la cantidad y la temperatura del vapor, y cuanto más vapor llega, tanto más diluido resulta el alcohol. Si la columna se halla en comunicación con el regulador de presión por medio del tubo *F* (o *f* en la fig. 131), cuando la presión aumenta, el agua de la cámara inferior *A* del regulador sube por el tubo *B* a la cámara superior y eleva un flotador *C*, que por medio de una palanca *D* puede cerrar en parte la llave o válvula *E* que envía el vapor al calentador *G*, y entonces, llegando menos vapor, disminuye la presión. Si después se verifica el caso inverso, es decir, si en la columna hay una presión menor que la establecida para la buena marcha de la destilación, y que por consiguiente aumente demasiado la concentración del alcohol (medida en *E*, figs. 131 y 134) en perjuicio de la producción, el agua de la cámara superior del regulador descende a la cámara inferior, la boya *C* baja de nivel y la llave de vapor *E* se abre. Con estos reguladores, sensibles a variaciones de una milésima de atmósfera, la destilación se mantiene automáticamente regular, sin gran vigilancia por parte del personal.

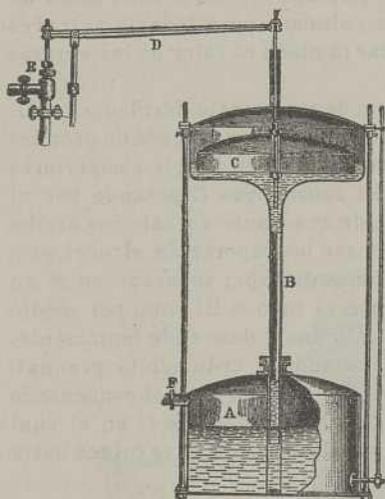


Fig. 133.

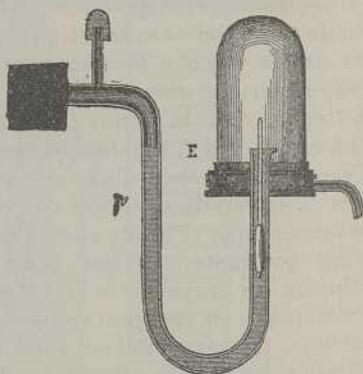


Fig. 134.

La constancia de concentración del alcohol destilado se verifica con la probeta *E* (fig. 134), donde existe un alcoholómetro provisto de termómetro, intercalado en el tubo de descarga del alcohol condensado, y que indica continuamente la concentración y la temperatura.

De los diversos aparatos de gran perfección (*Ilgès, Coffey, Pampe*; este último da espíritus muy finos destilando a presión reducida) usados en

Inglaterra, Alemania, Rusia, etc., que permiten obtener de un modo continuo y directamente alcohol a 90 o a 96 ‰, sin necesidad de rectificación y refinación especiales (cuando se han separado los primeros y los últimos productos de destilación, *cabeza y cola*), citaremos sólo, por brevedad, el aparato de los hermanos *Siemens*, que es muy empleado en Alemania (fig. 135). Dejaremos para la parte III (tomo II), capítulo de los aceites ligeros del alquitrán y del benzol, la descripción de un nuevo aparato de *Kubierschky* que se presta a la racional rectificación de las mezclas más variadas. La columna *Siemens* está formada de tres partes principales: el calentador (o precalentador o calentavino) *A*, la columna de destilación *B* y el rectificador *C*: el conjunto está formado por numerosos discos o aros de fundición, rica en grafito, superpuestos, enlazados con arandelas de cartón y mantenidos estrechamente unidos con tirantes de hierro de tornillo, que van de la base a la cúspide. En el interior existe una tupida superposición de pisos que se enlazan en espiral alrededor de un tubo *D* central, que llega hasta *f*, a la mitad de la altura; debiendo así los líquidos recorrer un largo trayecto, se obtiene gran producción con un volumen de torre relativamente reducido. El aparato es también económico, porque no precisa construirlo

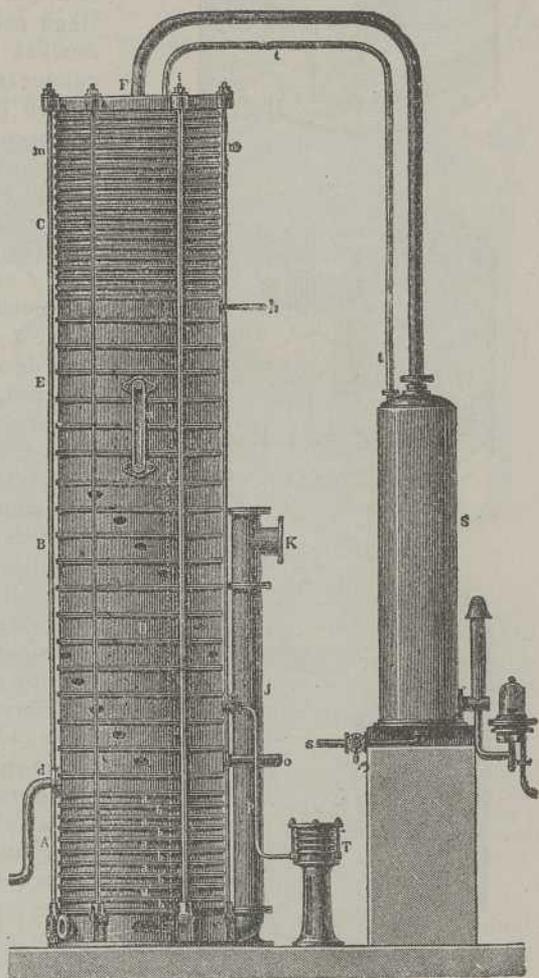


Fig. 135.

El aparato es también económico, porque no precisa construirlo

en cobre. El calentavino A (v. también fig. 136 A) contiene en las cámaras *a* o en las *b* las vinazas o borlandas calientes, que proceden de lo alto de la columna; estas cámaras calientes alternan con otras en las cuales circula el mosto o vino frío que se debe destilar, el cual llega por el tubo *d* por medio de bombas de fuerte presión y así comienza ya a calentarse descendiendo por los pisos en espiral, comprendidos entre los pisos calientes de las vinazas; junto al fondo, el vino caliente pasa, por una boca especial, al tubo central *D* y sube hasta el nivel superior *f* en el destilador *B* (que corresponde al espacio comprendido entre *d* y *E*). En éste el tubo central desemboca superiormente sobre pisos que descienden en espiral, y están todos agujereados (véase figura 136 B); mientras el vino descende por estos pisos, encuentra una corriente de vapor procedente del tubo *o*, que sube a lo largo del destilador *B*. De este modo el alcohol que se desprende del vino sube junto con el vapor de agua, atravesando los orificios de los pisos en espiral, hallando siempre nuevo vino y enriqueciéndose cada vez más en alcohol, como se ve en el detalle representado en la figura 136 B. Así se priva al vino de alcohol y llega a la parte inferior muy caliente en forma de vinaza que antes de dejar la columna atraviesa las cámaras del calentavino (ya señaladas, fig. 136 A) y luego se descarga continuamente por el tubo *JK* que tiene un nivel inferior a *f*. Los vapores alcohólicos mezclados con vapor de agua penetran en el compartimiento rectificador *E* (1) que está formado por discos simples y se halla lleno de vino,

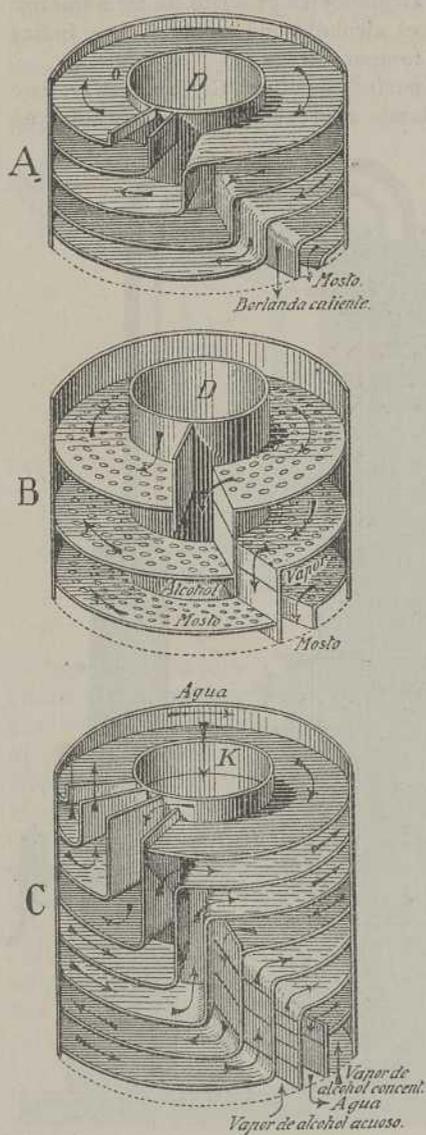


Fig. 136.

cos mezclados con vapor de agua penetran en el compartimiento rectificador *E* (1) que está formado por discos simples y se halla lleno de vino,

(1) Pampe (D. R. P. 199142 de 1908) propuso anteponer al compartimiento rectificador una turbina de vapor con paletas que girando rápidamente separaran de los vapores todas las gotículas o impurezas en suspensión y arrastradas.

observándose el nivel por ventanillas de vidrio especiales. Los vapores alcohólicos suben por el *rectificador C* (que más propiamente se debería llamar *fraccionador* o *desflemador*, pág. 238), también formado por cámaras en espiral, no taladradas (fig. 136 C) y por lo tanto no comunicantes entre sí, en las cuales circula alternativamente, en la una la mezcla ascendente de los vapores, y en la otra una corriente descendente de agua no muy fría, porque proviene de lo alto del refrigerante *S* (por medio del tubo *t*) y así se condensa preponderantemente el vapor de agua

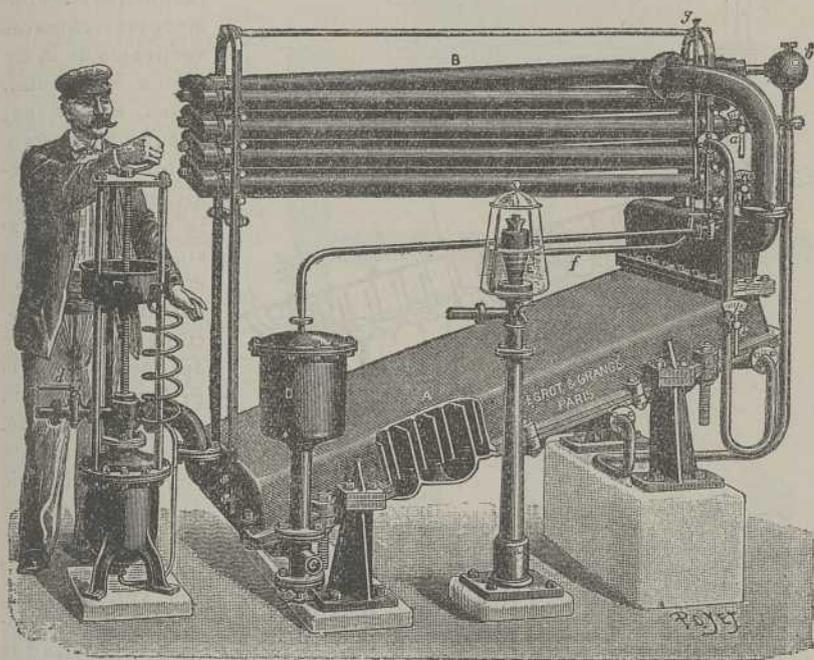


Fig. 137. — *A*, columna de destilación; *a*, llegada del vino al calentavino o refrigerante; *B*, condensador y calentavino; *b*, tubo del vino caliente; *C*, regulador del vapor, de régimen variable; *c*, salida de las vinazas agotadas; *D*, extractor de las vinazas calientes utilizadas para calentar el vino; *d*, llave de entrada del vapor en el regulador; *E*, probeta para medir el grado del alcohol; *e*, llave que regula la llegada del vino y por tanto la graduación del alcohol; *h*, entrada del agua en los refrigerantes en caso de ser conveniente.

y poco alcohol, que vuelve a caer en la columna de destilación, y gradualmente los vapores de alcohol van resultando más concentrados y pasan por el tubo *F* al refrigerante *S*, donde se condensan y enfrían con agua corriente, que entra por abajo por *s* y asciende por *t*. Una toma en la columna *B* por el tubo *p* permite comprobar con la probeta *T* si las vinazas están completamente purgadas de alcohol.

En algunos casos se ha observado que el alcohol procedente de estos aparatos de fundición absorbe indicios de hidrocarburos y de ácido sulfhídrico que se forman con la misma fundición y le comunican mal olor y sabor; esto depende quizás de la calidad de la fundición y hasta de que el aparato sea nuevo.

Citaremos finalmente las diversas tentativas de *Perrier*, en 1875, para transformar la columna vertical en una columna horizontal destilante y rectificante, con un árbol central giratorio, provisto de paletas distribuidas en hélice que transportan el mosto, por denso que sea, de uno a otro extremo, mientras la corriente de vapor, que va en sentido opuesto, se lleva todo el alcohol. El procedimiento fué perfeccionado por *Sorel* y

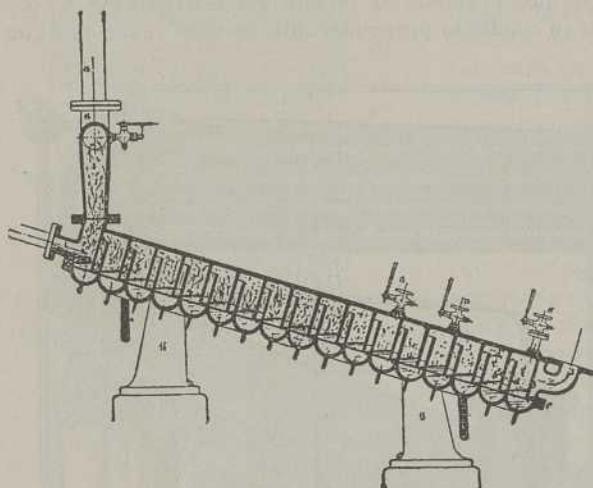


Fig. 138.

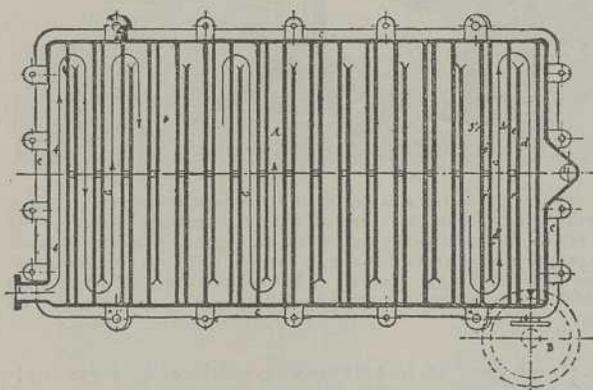


Fig. 139.

Ultimamente *Guillaume* corrigió diversos defectos de esas columnas conservando todas sus ventajas, sirviéndose de columnas inclinadas (construidas por *Égrot* de París), muy racionales y sencillas, que permiten usar también mostos muy densos sin peligros de obstrucción. En la figura 137 se ve el conjunto del aparato *Guillaume-Égrot* visto en perspectiva; y por las indicaciones correspondientes a las letras se comprende inmediatamente el funcionamiento del aparato. La sección representada en la figura 138 permite observar la disposición interna de la columna inclinada, y la figura 139 representa la planta de la misma columna, en la cual las flechas indican el trayecto horizontal, en ziszás, del líquido que viene de la parte superior de la columna mientras los vapores recorren un trayecto en ziszás vertical, subiendo la columna y burbujeando a través del

Savalle (1891) dando disposiciones más racionales a las numerosas cámaras verticales de la columna horizontal. Estos aparatos, aunque no desprovistos de inconvenientes, presentan la ventaja de ocasionar notables economías en los edificios y poner fácilmente al alcance del operario toda la grifería, dispuesta en un mismo piso.

Ultimamente *Guillaume* corrigió diversos defectos de esas columnas conservando todas sus ventajas, sirviéndose de columnas inclinadas (construidas por *Égrot* de París), muy racionales y sencillas, que permiten usar también mostos muy densos sin peligros de obstrucción. En la figura 137 se ve el

líquido en todas las cámaras formadas por numerosas paredes verticales. De vinos de 10° de alcohol se puede obtener alcohol de 90° con aparatos relativamente pequeños que destilan 30 000 litros de vino en 24 horas y aun más, y se pueden montar sobre carros transportables.

En las destilerías modernas, el consumo de vapor no debe exceder de 25 Kg (unos 3 Kg de carbón) por cada 100 Kg de vino, y el consumo de agua en los refrigerantes no debe exceder de 80 litros.

Rectificación del alcohol. El alcohol obtenido con los aparatos ordinarios Savalle no tiene la concentración ni la pureza suficiente para ser entregado al comercio, y también el de otros aparatos, obtenido de mostos que no han sido fermentados con levadura seleccionada, debe ser purgado por medio de la rectificación y si es caso refinación, de las más variadas impurezas que perjudican su color, su olor y su sabor. Estas impurezas pueden ser más volátiles que el alcohol (como los aldehídos y ciertos aceites etéreos) o menos volátiles (ácido acético, butírico, alcohol propílico, isopropílico, amílico, varios éteres, etc.) y se separan del *alcohol real* si en la destilación y rectificación se mantienen separadas las primeras porciones, que destilan más fácilmente (*alcohol de cabeza*), de las últimas porciones, que

son las menos volátiles (*alcohol de cola o fuselöl o aceite de fusel*, que tiene olor especialmente desagradable si procede de patatas, melazas, maíz, y en cambio lo tiene agradable si procede de vino de uva, de frutas, etc.).

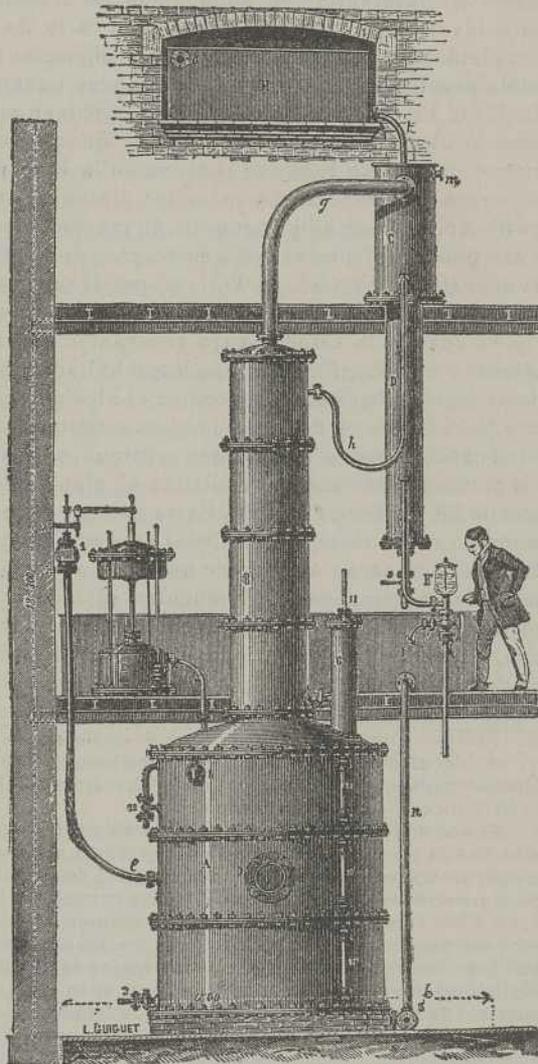


Fig. 140.

Los aparatos de rectificación se componen generalmente de una gran caldera de cobre o de hierro *A* (fig. 140) calentada por serpentín de vapor indirecto, sobre la cual se apoya la columna de rectificación, de cobre, *B*; sobre ésta o a su lado se encuentra un gran *desflemador* *C* que funciona como calentavino y cuya importancia no depende tanto de condensar los productos menos volátiles (agua, alcohol amílico, etc.) como de suministrar continuamente y en abundancia un líquido alcohólico conveniente para lavar los vapores que llegan a lo alto de la columna; por esto es completamente inútil instalar varios desflemadores, como erróneamente se había practicado. Los productos de cabeza tienen una concentración hasta de 94 %, hierven a menos de 85° y se recogen aparte; luego de 85° a 102° pasa el alcohol real y en la columna quedan los productos de cola que hierven a más de 102° y se recogen en la base porque cerrando el vapor se forma una depresión y todos los platos se vacían. Su cuantía varía a gusto del industrial y según la finura del alcohol que desea preparar, y así puede obtener el 20 % entre cabeza y cola y 80 % de alcohol «bon goût» extra, o bien 5 % y 95 % respectivamente.

En este aparato el trabajo no es continuo, pues hay que descargar de vez en cuando la caldera para recargarla con nuevo producto. Pero se intentó y en 1881 (*E. Barbet*) se logró hallar un procedimiento continuo, a pesar de las dificultades de separar el alcohol puro de un producto impuro que hierve antes y de otro que hierve después. Solucionóse el problema verificando la operación, aunque continua, en dos fases, separando primero los productos de cabeza, destilando el alcohol del líquido restante y reteniendo los productos de cola. Basta entonces substituir la caldera por una columna rectificante que recibe el producto impuro y destila los productos de cabeza, pasando el resto de un modo continuo a cierta altura de una segunda columna que se encuentra al lado y más baja; ésta destila y rectifica el alcohol puro y retiene en las cámaras más bajas el alcohol de cola, que se descarga continuamente y de él se obtiene luego el alcohol de flema o fuselöl (1).

(1) El alcohol de cola tiene composición variable: 14-24 % de agua, 15-45 % alcohol etílico, 6-14 % alcohol propílico normal, 10-25 % alcohol isobutílico, 10-40 % alcohol amílico de fermentación.

El aceite de flema o fuselöl se separa de este alcohol de cola mediante adición de una solución saturada de sal, y forma entonces un aceite de color más o menos amarillento, tiene olor desagradable de alcohol amílico y excita la tos; su peso específico es aprox. de 0,83 y hierve entre 80° y 134°, pero en preponderancia hacia 130°. Tiene composición varia y contiene en gran parte alcohol amílico (el proveniente de la fermentación de las melazas azucaradas es más rico en alcohol amílico), contiene además cantidades varias de alcohol propílico normal e isobutílico, de ácido caprónico, caprónico, caprínico, acético, butírico, de éteres compuestos, de furfurolo y de algunas bases, además de 8-10 % de alcohol etílico.

He aquí la composición de un fuselöl de patatas (*a*) y de otro de cereales (*b*): alcohol propílico norm.: *a* = 6,854 %, *b* = 3,69 %; alcohol isobutílico: *a* = 24,35 % *b* = 15,76 %; alcohol amílico: *a* = 68,76 %, *b* = 75,89 %; ácidos grasos: *a* = 0,011 %, *b* = 0,16 %; éteres de ácidos grasos: *a* = 0,02 %, *b* = 0,305 %; furfurolo, bases, etc.: *a* = 0,005 %, *b* = 0,021 % (*G. Boobey* 1913).

En Italia el fuselöl se puede comerciar sólo una vez desnaturalizado, para impedir que sea adicionado al alcohol de los licores, a causa de su gran poder tóxico.

En los rectificadores Savalle se consumen 45 Kg de carbón por hectolitro de alcohol puro rectificado. La rectificación continua produce una economía de casi 50 % de combustible, etc., relativamente al procedimiento discontinuo. En la rectificación se pierde de 1 a 2 % de alcohol y el gasto de la rectificación variaba antes de 1914, entre 3 y 3,50 pesetas por hectolitro. La casa Savalle sostiene que se obtiene una economía empleando aire frío en vez de agua en los refrigerantes de los condensadores.

Citaremos, por fin, el ingenioso aunque complejo aparato destilador y rectificador *Perrier*, que envía sucesivamente los vapores de alcohol, agua, alcoholes superiores y aldehidos a columnas llenas de perlas de vidrio y envueltas por una doble camisa en la cual se encuentra un líquido en ebullición a temperatura constante, comunicada a toda la torre. En una de éstas, que tiene, p. ej., la temperatura de 85-90°, se condensará sólo agua y los productos de cola; los vapores que pasan a una torre siguiente, que tiene la temperatura de 75°, abandonan todo el alcohol etílico (que aun puede ser rectificado en otra torre) y los vapores forman los productos de cabeza, que pasan a condensarse en otra torre.

Otras materias primas para la fabricación del alcohol. 1.º *Remolachas y melazas.* En Francia, especialmente, se consumen notables cantidades de remolachas para fabricar alcohol, en vez de extraer de ellas el azúcar. Esta aplicación no se practica en Alemania ni en Italia. Para esto se lavan las remolachas, se desmenuzan y se agota la pulpa obtenida, mediante presión, o maceración o difusión con agua. En el capítulo del azúcar describiremos un tratamiento semejante de las remolachas.

El alcohol obtenido de las remolachas es menos puro que el de patatas, es decir, contiene más alcohol propílico y butílico y menos alcohol amílico.

El *fuselöl* es actualmente muy solicitado para la fabricación del alcohol amílico que sirve para la preparación de aromas de fruta, para obtener éter nitroso y otros éteres, para gelatinizar las materias explosivas (nitrocelulosa); en estos últimos cinco años, el precio del *fuselöl* ha aumentado de 65 a 170 y aun a 195 pesetas el quintal.

Pasteur creía que el alcohol amílico (iso- y *d*-amílico) procedía de la acción de bacterias específicas sobre el azúcar, pero *F. Ehrlich* en estos últimos años dudó de que la molécula del azúcar de cadena lineal pudiese dar origen a un alcohol de cadena ramificada, y demostró después que en realidad se forma ese alcohol de las substancias proteicas del malta y de los correspondientes productos de descomposición nitrogenados que dan nitrógeno a los fermentos para las síntesis de sus substancias proteicas, engendrando simultáneamente alcohol amílico. En efecto: *Ehrlich* obtuvo por fermentación del azúcar puro una cantidad de *fuselöl* proporcional a la cantidad de *leucina* que había agregado al mosto y así llegó a la proporción de 7 % de *fuselöl* con respecto al alcohol formado (ordinariamente se produce 0,4-0,6 %) y logró también disminuir notablemente la formación del *fuselöl* mediante la adición de sales amónicas.

Los Estados Unidos de América importaron 21 000 quintales de *fuselöl* en 1910, y 27 400 en 1911 por 5 900 000 ptas. La producción en Alemania se ha evaluado en unos 10 000 quintales; en 1912 Alemania importó 1 237 quintales y exportó 1 973 quintales. El precio había sido bastante bajo; en 1901 costaba a menos de 70 pesetas el Kg, en 1905 a 175, en 1902 a 250 y en 1913 hasta a 360 pesetas.

Más importante es, sin embargo, la utilización de las *melazas de remolacha* (1).

La fermentación completa de las melazas ha presentado muchas dificultades, que actualmente han sido vencidas por completo. En otra época, una vez diluidas las melazas a 8-10° Bé (la dilución con agua se practica

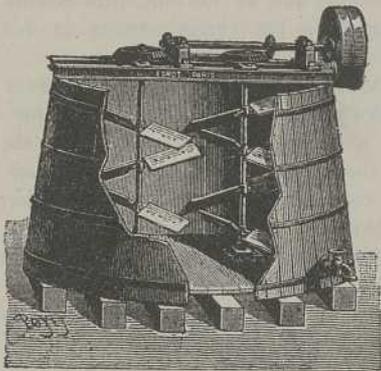


Fig. 141.

en cubas con agitadores, como la representada en la fig. 141), se acidificaban ligeramente con ácido sulfúrico (2,5 gr de H_2SO_4 libre por litro), porque las melazas presentan generalmente reacción alcalina; luego se hervían durante algunas horas en corriente de aire, para eliminar los ácidos volátiles puestos en libertad (incluso el ácido nítrico) y una vez enfriadas a 15° se iniciaba la fermentación alcohólica, con adición de líquidos ya en fermentación tumultuosa, saturando progresivamente con creta el exceso de ácidos que se iban formando. El alcohol que se pro-

ducía era difícil de purificar, porque contenía un aldehído y otros ácidos que hierven a temperatura muy baja. E. Legier (1913) substituyó ventajosamente el ácido sulfúrico por una menor cantidad de ácido clorhídrico, usando luego fermentos puros adaptados a mostos adicionados de pizcas de aldehído fórmico.

Pero hoy día el procedimiento se ha simplificado notablemente gracias

(1) Esto es, de las aguas madres, densas, viscosas, negruzcas, que quedan de las últimas cristalizaciones del azúcar, y de las cuales ya no cristaliza azúcar, a pesar de contenerlo en la proporción de 45 a 50 % (v. explicación en el capítulo del azúcar); tienen una densidad de 40°-45° Bé (74°-84° Balling). La composición de las melazas de remolacha es la siguiente: agua 16-20 %, azúcar 44-52 %, sustancias extractivas no nitrogenadas 10-15 % (buena parte de ellas pentosas), sustancias nitrogenadas 6,5-9,5 % (de las cuales, sólo $\frac{1}{2}$ son sustancias proteicas y el resto son aminoácidos), cenizas (descontado CO_2) 8,5-11 %. Para Italia semejante aprovechamiento de las melazas ha adquirido una notable importancia en estos últimos años, a causa del cambio del sistema de tasación del azúcar, por parte del gobierno, el cual en 1903 declaró exento de impuesto el azúcar que se extraía de las melazas por procedimientos especiales relativamente dispendiosos (v. *azúcar*), y en cambio hoy día carga igualmente a todo el azúcar producido y por lo tanto a los fabricantes les resulta más conveniente vender las melazas a las destilerías a 6-8 liras el quintal (precios de anteguerra), que esforzarse en extraer de ellas el azúcar con lo que al mismo tiempo dejaban de agravar la crisis de sobreproducción del azúcar, agudizada antes de la guerra.

En Alemania, en Bélgica y en parte en Francia se ha hallado más ventajoso y racional utilizar buena parte de las melazas como forraje para el ganado, después de haber impregnado con ellas ciertas materias porosas muy porosas (en Italia se fabricaba la *tumelina*, patentada por *Molinari*, y el *sanguemellassa* patentada por *L. Fino*; ahora se utilizan también los residuos de la tomatera desecados—*Squassi, Bono*—y otros varios residuos vegetales secos, como materias absorbentes). En Alemania se consumen más de 150000 quintales de *forrajes melazados*; en Italia produjéronse en 1908, 400000 quintales y en 1909 más de 480000 quintales.

a *Jacquemin* y *Effront*, quienes, por distintos procedimientos, han preparado razas de fermentos capaces de vivir activamente aun en mostos ricos en sales (nitratos, carbonatos, etc.), como los que forman las melazas de remolacha. Es digno de notarse que antes se atribuían las dificultades de la fermentación a la presencia de nitratos, y hoy día, en cambio, según los experimentos de *Fernbach* y *Langenberg* (1910), se admite que los nitratos, aun al 3 ‰, facilitan la fermentación.

a) Con el procedimiento *Jacquemin* se inicia la fermentación sobre poco mosto en aparatos especiales (pág. 226, fig. 125) y el mosto del último depósito, más grande (en el cual se pone también un poco de HF, habiéndose previamente adaptado—aclimatado— los fermentos a ese ácido), sirve para hacer fermentar una tina con 200 hectolitros de melazas diluidas en agua fría y no esterilizada, y a la cual se agregan también 8-10 Kg de hipoclorito de calcio para evitar en las primeras horas el desarrollo de gérmenes heterogéneos, sin perjudicar al verdadero fermento adaptado ya al cloro. Con el contenido de esta tina se puede producir la fermentación tumultuosa de otras dos tinas de 500 hectolitros de mosto diluido, no esterilizado, y así rápidamente (esta es la acción más específica de aquellos fermentos), en tres días, todas las melazas están fermentadas y no queda tiempo para el desarrollo de otros gérmenes extraños, productores de fermentaciones secundarias nocivas. Desde hace algunos años, se emplea este procedimiento en algunas grandes destilerías italianas.

b) El procedimiento de *Effront* es aún más sencillo: se funda en el empleo de razas de fermentos seleccionados, especiales, adaptados a los mostos de melazas, pero dotados de extraordinaria potencia y rapidez fermentativa y puestos en condiciones de poder triunfar fácilmente sobre las bacterias dañinas (mediante adición de resina) (1) y terminar la fermentación del azúcar antes de que estas últimas puedan dejar sentir su acción. Las melazas se diluyen sencillamente en agua fría y sin esterilizarlas se agregan los fermentos especiales de *Effront* y 1 Kg de colofonia por cada 10 hectolitros de mosto. En tres días la fermentación queda terminada. En

(1) *Effront* observó que la ley del más fuerte, que se verifica con tanta frecuencia en bacteriología, porque las bacterias más numerosas y más fuertes hacen imposible la vida de las más débiles, casi nunca se cumple en el caso de las fermentaciones alcohólicas, pues aun siendo las bacterias perjudiciales menos numerosas que los fermentos alcohólicos, no son éstos los victoriosos, y a menudo las bacterias acaban por detener las fermentaciones alcohólicas, aun cuando las condiciones sean propicias para estas últimas.

Effront dice que sucede así porque fermentos y bacterias tienen diverso peso específico, y viviendo, por lo tanto, en capas diferentes y relativamente lejanas unas de otras, no se ponen en el contacto íntimo necesario para que se manifieste la ley del más fuerte, que se cumple por la producción, por parte de diversos microorganismos, de algunas substancias venenosas o que hacen imposible la vida para los otros organismos. *Effront* propone por consiguiente adicionar a los mostos, al comenzar la fermentación, resina (colofonia) convenientemente emulsionada; ésta poseería la propiedad de coagular tan sólo las bacterias, y así adheridas unas a otras, resultarían más densas y se pondrían en contacto más íntimo con los fermentos alcohólicos, los cuales se hallarían entonces en condiciones más favorables para vencer a las bacterias, haciendo imposible su vida. Y no es la resina la causa de la muerte de las bacterias, porque *Effront* afirma que pudo preparar buenos cultivos de bacterias, aun en presencia de resina (comunicación personal).

1903, consumíase en Francia anualmente para este uso casi 1 millón de Kg de colofonia.

2.º *Alcohol de frutas.* No tiene mucha importancia industrial, pero en algunas regiones y en ciertos años asume un valor notable. En Italia, por ejemplo, se utilizan los higos secos, de poco valor comercial, las algarrobas, etc.; en otras naciones se emplean las ciruelas, las manzanas, las peras, etc. Estas frutas no dan siempre una fermentación regular y casi nunca una fermentación completa, por razones análogas a las señaladas para las melazas de remolacha. Por esto se debe recurrir a los mismos sistemas de fermentación de las melazas, es decir, a fermentos muy activos y rápidos y a ser posible adaptados a tales mostos especiales.

El alcohol que luego se obtiene de esos mostos tiene un olor característico, que recuerda su origen de las frutas.

3.º *Alcohol de sustancias leñosas.* Es este un procedimiento que despierta mucho interés de veinte años a esta parte. Varios investigadores habían intentado distintas veces la transformación de una parte de la madera (serrín, turba, etc.), mediante la acción de ácidos sobre la materia incrustante de la misma madera (*lignina*) y no sobre la celulosa, en azúcar fermentescible. El procedimiento fué aplicado en Chicago, en vasta escala industrial, utilizando las patentes de *A. Classen* (1899-1904 D. R. P. 130980 y 161644) (1) tratando 100 Kg de madera (con 25 % de humedad) con unos

(1) Ya *Braconnot* en 1820 había observado que tratando la madera y aun los tejidos de algodón con ácido sulfúrico se formaba azúcar. *Melsens*, más tarde, alcanzó un buen rendimiento tratando la celulosa con ácido sulfúrico diluido, en autoclaves, bajo presión. *Pettenkofer* en 1860, comprobó este procedimiento y demostró que por entonces la madera no podía competir con las patatas. *Basset* más tarde anunció un rendimiento de 32 % de alcohol con un tratamiento semejante de la madera. *Simonsen*, desde 1889, sometiendo la madera a presión de 9 atmósferas con ácido sulfúrico diluido, transformaba el 25 % en azúcar (con 78 % fermentescible) y obtenía un rendimiento práctico de 6.7 litros de alcohol puro pero una instalación industrial de 1908 no pudo sostenerse.

Reiferscheidt (1905) venció la dificultad de penetración de la madera con el líquido ácido (advertida también por *Classen*) embebiendo el serrín con $\frac{1}{2}$ en peso de ácido sulfúrico (p. esp. 1,65) y sometiendo la masa a la presión elevadísima de una prensa hidráulica; digerida después la masa simplemente en agua y filtrada, dió un líquido fermentescible con un rendimiento de $6\frac{1}{2}$ % de alcohol sobre el peso de madera de pino empleada (con 53 % de celulosa). Obtuvo el mismo rendimiento tratando la madera en autoclaves con 5 veces en peso de una solución al 1 % de ácido sulfúrico, a la presión de 8 atmósferas, durante un cuarto de hora. Confirmó que las pentosanas contenidas en la madera no fermentan, y con algodón puro obtuvo hasta 13 % de alcohol. Se ha propuesto también usar ác. sulfúrico conc. a 66° Bé en frío, y se asegura haber obtenido un rendimiento de más de 10 % de alcohol (?); también se hicieron ensayos calentando la madera con solución de cloruro de aluminio que a 100-105° se disocia produciendo HCl que reacciona sobre la celulosa transformándola en dextrina y después en dextrosa fermentescible.

Según *Th. Körner*, no beneficia la adición de oxidantes, ni aun la de ozono, como habían propuesto *Roth* y *Gentsen* (1905); y obtuvo los mejores rendimientos calentando serrín, paja, etc., con 0,5 % de ácido sulfúrico durante 2 horas en autoclaves a 6-8 atmósferas; sólo una pequeña porción del complejo molecular de la celulosa se transforma en azúcar fermentescible, y obtuvo 15-18 % de alcohol sobre el peso de celulosa contenido en la madera; sin adición de ácido sulfúrico, la hidrólisis da un rendimiento de casi $\frac{1}{4}$ en menos.

F. Ewen y *H. Tomlinson*, de Chicago (pat. amer. 938308 de 1909) tratan

100 Kg de solución acuosa de anhídrido sulfuroso y un poco de ácido sulfúrico en autoclaves con vapor a 6-7 atmósferas y a 150-165° durante 1 hora. Luego, con una corriente de aire, se expulsaba el exceso de SO₂ (que se recuperaba) se hervía con agua o se agotaba en difusores, se neutralizaba con carbonato de calcio y se sometía a fermentación como cualquier

400 Kg de serrín de madera, paja o tallos de diversos cereales (con 35 % de humedad) en autoclaves con 5 Kg de ácido sulfúrico de 60° Bé, diluido con 20 litros de agua, y después de la digestión completa y agitación se eleva en 15 minutos la temperatura de la masa a 135°-160° con vapor a presión; a la media hora, se baja rápidamente la temperatura a 100°, dando salida al vapor del autoclave; se separa después el ácido sulfúrico del modo ordinario y así 20-30 % del peso de la celulosa se transforma en azúcar fermentescible. Más tarde se substituyó parte del ácido sulfúrico por ácido sulfuroso (1 % del peso de la madera). El de *Eckström* (pat. no. ruega 17 634 de 1907) es un procedimiento análogo al anterior. *Willstätter* logró mejores resultados con ácido clorhídrico en frío.

En la América del Norte se aplicó el procedimiento Classen en grande y se tropezó con diversos inconvenientes: la duración del tratamiento de 2 t de madera era hasta de 6 horas, el consumo de ácido era grande, parte del azúcar se destruía y las reparaciones de los aparatos eran frecuentes. El procedimiento fué mejorado por *Ewen y Tomlinson* y fué aplicado por la Standard Alkohol Co. en una fábrica de Georgetown, en el Estado de Sud-Carolina, que luego pasó a la gran Sociedad E. J. Du Pont de Nemour; el tratamiento dura sólo 40 minutos con menor consumo de ácido; el autoclave es de acero revestido exteriormente de ladrillos refractarios y gira sobre sí mismo: cuando está lleno de serrín se hace penetrar el anhídrido sulfuroso (1 parte en peso por 100 de madera seca) y después el vapor hasta 7 atmósferas; a los 40 minutos se da salida, hacia vasijas de loción y de absorción, a los vapores de agua, de ácido acético, de terpenos y de SO₂, mientras el serrín que ha quedado en el autoclave se extrae con agua caliente; el extracto acuoso se neutraliza con cal, se filtra, se hace fermentar y se destila, y por rectificación se obtiene alcohol al 94 %, privado de alcoholes superiores y de alcohol metílico, y que sólo contiene vestigios de aldehidos y de furfural. Ese alcohol viene a costar menos de 15 céntimos por litro, al 90 %. De las diversas fabricas que intentaron fabricar alcohol de madera, en 1913 sólo funcionaba en los Estados Unidos la de Georgetown, que elaboraba 2000 quintales de serrín y desechos de madera, producidos por 3 grandes sierras de las cercanías. El rendimiento era bajo: 6000 litros diarios calculados anhidros (es decir aprox. 3 %); con el sistema Simonsen tampoco se pasó de 5 %. Pero el procedimiento fué todavía modificado, volviendo al sistema de Simonsen, pero usando menos agua y menos ácido, obteniendo una pasta de la cual se separaba el azúcar por difusión y se obtenía luego un líquido fermentado con 2,5 % de alcohol.

J. Ville y W. Mestresat (1910) afirman que mientras la celulosa resiste a la acción de las soluciones diluidas de ácido fluorhídrico (hasta 30 %) con soluciones concentradas al 50 % obtuvieron de 100 gr de celulosa 50 gr de glucosa.

Recientemente se ha hablado mucho (1906 y 1907) de un procedimiento para obtener alcohol partiendo de la turba, de una manera análoga a la expuesta para la madera. Las tentativas datan de 1870, y se tomaron diversas patentes en 1882 y 1891. Los ensayos más importantes se realizaron en Noruega en 1906, según el procedimiento *Reynaud* (de 1903) por el cual se tratan en caliente 300 Kg de turba con 700 de agua adicionada de 7 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé, a 3 atmósferas de presión; se obtienen 600 litros de un zumo que se hace fermentar con fermentos especiales, expresamente seleccionados, del *saccharomyces ellipsoideus*, para llegar a 25 litros de espíritu de arder, que vienen a costar, todo comprendido, a 48 céntimos el litro, esto es, el doble del obtenido de las sustancias amiláceas comunes. En 1905, el gobierno de Dinamarca estableció un premio para mejorar este procedimiento, pero el rendimiento no aumentó, y aunque varía algo al variar la calidad de la turba (6 a 8 %), el alcohol viene siempre a costar demasiado caro.

otro mosto. De 100 Kg de madera se decía que se obtenía un producto con 35,36 % de residuo sólido, 34,63 % de agua, 10,97 de azúcar reductor fermentescible, 3,21 % de azúcares reductores no fermentescibles (pentosas: xilosa, etc.), 0,35 % de ácido sulfúrico y 0,77 % de otros ácidos; y así se esperaba obtener unos 8 litros de alcohol mezclado con un poco de ácido acético y fórmico; los residuos eran en parte utilizables para las fábricas de papel. Los rendimientos, sin embargo, no correspondieron a las esperanzas. *H. Host* y *L. Wilkening* (1910) mejoraron el proceso *Flechsig* (1883) tratando primero 5 partes de celulosa con 50 partes de ácido sulfúrico al 72 % a la temperatura de 20° por 3 horas, diluyendo luego con agua para obtener ácido al 3 % y una solución clara que calentada en autoclave a 120° por 2 horas dió un rendimiento de dextrosa igual al 90 % del teórico y después de la fermentación la correspondiente cantidad de alcohol. En Francia (en St. Marcel d'Ardèche), Inglaterra y Estados Unidos de América (en Hadlock en el Estado de Washington, en Hattisburg en el Estado de Missouri, en Outaric del Canadá), en los últimos 20 años fué una de sucederse sin interrupción ensayos y fracasos, y la impresión era de que en muchos casos las empresas industriales tenían por base la especulación y la trampa, y por lo tanto el fracaso era inevitable.

Todas las clases de madera dan el mismo rendimiento en alcohol, salvo la encina, que da menos por su contenido en sustancias tánicas, que deben por lo tanto ser previamente eliminadas.

4.º *Alcohol de las aguas sulfíticas de desecho de las fábricas de papel.*—Según las patentes suecas de *J. H. Vallin* y de *Eckström*, se obtendría alcohol tratando las aguas sulfíticas, desecho de las fábricas de papel, con ácido sulfúrico en caliente, y sometiendo a fermentación el líquido glucósico formado; pero basta también neutralizar casi completamente estas aguas, todavía calientes, con cal, decantarlas y pasar el residuo por filtros prensas, enfriarlas sobre fajinas hasta 30°, agregar los fermentos, airear durante la fermentación (5-6 horas) y destilar el líquido alcohólico diluido obtenido (0,7-0,8 % de alcohol). De 10 m³ de agua se obtienen 60 litros de alcohol, calculado al 100 % (pero es alcohol de mala calidad, que debe ser destinado a la desnaturalización). Para una fábrica que produce 60 t de celulosa al día, es decir, 600 t de aguas sulfíticas de desecho, los gastos de instalación para recipientes, bombas, fajinas, aparatos de destilación, filtros prensas, etc., se pueden evaluar en unas 150 000 pesetas, y el alcohol diariamente producido (36 hectolitros) vendría a costar (comprendidos todos los gastos, pero excluidos los impuestos) 13-14 pesetas por hectolitro al 100 %. Obsérvese, no obstante, que las papeleras no resuelven todavía de esta manera la cuestión de la depuración de las aguas residuarias (que ensucian los ríos) porque una vez destilado el alcohol, las aguas contienen aún muchas sustancias orgánicas alterables.

En Suecia, en 1910, existían dos fábricas que preparaban alcohol de las aguas sulfíticas residuarias de las papeleras: la de *Billingfors* obtenía alcohol metílico (15 Kg por tonelada de pasta de madera) por el procedimiento *H. Bergstrom* y *H. Falh*; la otra fábrica, de *Skutskür*, preparaba alcohol etílico. Por cada tonelada de celulosa se obtenía de 8 a 9 t de líquidos sulfíticos de desecho que contienen en disolución o en suspensión hasta 12 % de sustancias orgánicas y dan alcohol que viene a costar a

menos de 15 céntimos por litro. Estos rendimientos y estos costes eran prácticamente confirmados en 1911 por la Spritfabrick Köpmanholmen, sin calcular las recuperaciones de cal y azufre de los residuos. En 1912 tres grandes fábricas de celulosa al *sulfito* de Suecia, trabajando con un método modificado por G. Ekström produjeron en un año conjuntamente 20000 Hl de alcohol calculado anhidro. De las fábricas de celulosa por el proceso al *sulfato* parece ser que se puede obtener *acetona*, un poco de alcohol metílico y también un poco de alcohol etílico, según un proceso *Rinman*, poco conocido, pero basado en la destilación seca del residuo seco de las aguas de desecho del proceso al *sulfato*. Durante la guerra europea, Suecia vendió a las naciones beligerantes mucho de este alcohol a precios elevados. Pero en tiempos normales, dada la masa enorme de líquido alcohólico debilísimo 0,7 ‰, por el gran coste de los aparatos y el fuerte consumo de combustible, semejante proceso sólo puede convenir en algunas naciones en que concurren condiciones excepcionalmente favorables.

5.º *Alcohol de vino, de heces, de orujo y de pasas*. En ciertos años de excesiva abundancia y de precios bajos de vino, y en general cuando se tienen vinos corrompidos (a 7-10 pesetas el hectolitro) conviene utilizarlos para extraer el alcohol, que es el preferido en la preparación de licores y aguardientes. La destilación no presenta ninguna dificultad y se practica como con cualquier otro mosto fermentado en las grandes destilerías, o bien con el aparato *Guillaume-Égrot* (pág. 245), montado sobre un carro y por lo tanto fácilmente transportable, poco engorroso y dispuesto para funcionar aun en lugares en que se dispone de poca agua, porque los refrigerantes y los condensadores funcionan como calentavino y se alimentan con el mismo vino que debe ser destilado. Produce directamente alcohol de 90 a 94 ‰. En España, el uso de aparatos portátiles está prohibido por la ley de 1908.

Como el vino, se tratan también las heces recientes o fondos de toneles que contienen de 4 a 6 ‰ de alcohol, y las *pasas* (1).

Para Italia tiene además gran importancia la destilación del orujo que contiene hasta 2 ¼ y 3 ½ ‰ de alcohol; si se destilara, podría dar anualmente unos 250000 hectolitros de alcohol puro (por una producción de 40 millones de hectolitros de vino).

Entre los variadísimos aparatos destinados a la destilación del orujo, describiremos los de *Villard-Rottner* y de *Égrot*, por ser los más comunes, y poco diferentes de los tipos más perfeccionados.

(1) En algunas naciones y en ciertas épocas aun en Italia, se utiliza la uva pasa para producir alcohol, especialmente la uva pasa que el gobierno griego recauda en especie de los viticultores y una vez desecada la entrega al comercio en los diversos mercados de Europa. Estas uvas se ponen primero en maceración en agua tibia, luego se estrujan y después se hacen fermentar del modo ordinario para obtener un *vino* que puede usarse como a tal para adicionar a otros vinos, o bien someterlo a la destilación para obtener alcohol. Hacia 1905-07, el gobierno italiano, para resolver la crisis meridional, concedió una importante rebaja en los impuestos sobre el alcohol obtenido de la uva. En cambio, los destiladores italianos comenzaron a importar grandes cantidades de uva griega (con 50,55 ‰ de azúcar) que podían obtener al precio de 16-17 liras el quintal puesta en fábrica, de suerte que la viticultura meridional no percibió la más ligera ventaja por la condonación gubernamental, que en consecuencia fué abolida.

El generador *K* (fig. 142) del aparato *Villard-Rottner* envía el vapor del domo *M* sucesivamente a las tres calderas *A*, penetrando por debajo y saliendo por arriba de una para entrar por debajo y salir por arriba de la siguiente. En estas calderas se encuentra el orujo junto con un volumen igual de agua. El vapor, rico en alcohol, pasa por el tubo *E* al desflemador *G* y después se condensa en el serpentín *I* dando una concentración poco superior a 50°. Cuando la primera caldera está agotada, se vacía y se llena de nuevo mientras el vapor pasa sólo por la segunda, y a su vez la primera caldera, cargada de nuevo, se convierte en tercera, mientras se vacía la segunda, y así el trabajo es continuo en dos

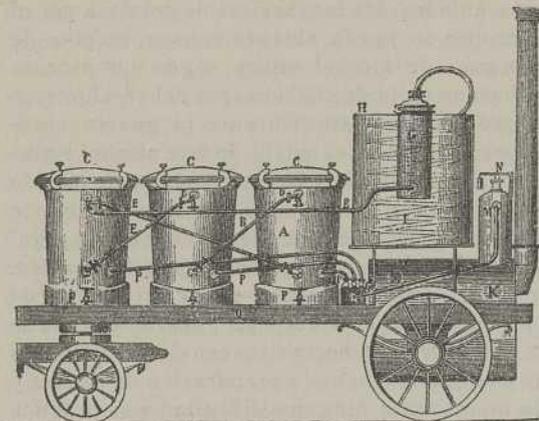


Fig. 142.

calderas. Las aguas calientes contenidas en las calderas se tratan por separado para extraer de ellas el *tártaro*.

El aparato *Égrot* (fig. 143) tiene las calderas *A* montadas sobre pernos que permiten volcarlas rápidamente. El vapor de la caldera *D* se lleva el alcohol del orujo en las 3 calderas dispuestas en serie, como en el caso anterior, de modo que dos de ellas están funcionando mientras la tercera se vacía y se carga de nuevo. Los vapores alcohólicos pasan al desflemador *B* y después al rectificador esférico *C*; *R* funciona como condensador, enfriado por el agua de la caja *K*. El alcohol condensado pasa por el tubo *m* a la probeta *M* y después a los toneles *t* a una concentración hasta de 55-60°.



Fig. 143.

Con el primer aparato, para elaborar 100 quintales de orujo, que dan unos 8 hectolitros de *aguardiente* a 51°, se consumen casi 13 quintales de carbón, mientras el aparato *Égrot* consume mucho menos en igualdad de rendimiento.

Los aguardientes así obtenidos, tienen casi siempre un sabor no muy agradable y a menudo se procede a su rectificación en los aparatos ordinarios (si están demasiado diluïdos se presentan opalescentes) y se dejan luego envejecer en barricas de roble para que adquieran un aroma apreciado. Este resultado se obtiene más rápidamente con la *pasteurización*.

es decir, haciendo pasar el aguardiente por un serpentín rodeado de agua a 60-65°, o bien haciendo burbujear una corriente de aire ozonizado (*envejecimiento artificial*).

Se da el nombre de *coñac* a los más finos aguardientes franceses, muy envejecidos.

Puede distinguirse el alcohol de cereales del de vino, por el hecho de que este último contiene siempre aldehidos (v. reacciones de *Rimini* y reactivo de *Schiff*).

6.º *Alcohol de maíz verde*. En los Estados Unidos de América se ha aplicado el *proceso Stewart* que consiste en recolectar de la planta del maíz la mazorca cuando los granos han adquirido una consistencia lechosa. La planta prosigue su desarrollo y se enriquece excepcionalmente en azúcar, y así de una Ha de terreno se pueden obtener 13000 Kg de azúcar de las plantas y unos 2000 litros de alcohol haciendo fermentar la masa lechosa de las semillas que contiene 20 % de materia fermentescible y deja hogazas de elevado valor alimenticio.

7.º *Alcohol del carburo de calcio (alcohol sintético)*. Ya de 1825 a 1828 *Hennel*, colaborador de *Faraday*, había obtenido ácido etilsulfúrico (*ácido sulfovinico*) del etileno contenido en el gas del alumbrado y en el gas de aceite y por descomposición de este ácido se obtiene alcohol. *Berthelot* en 1855 estudió más de cerca esa reacción y *P. Fritzsche* en 1897 y mejor todavía en 1912 estableció las mejores condiciones para obtener el máximo rendimiento de alcohol: $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5O \cdot SO_3H$ ácido etilsulfúrico que con el agua en caliente da C_2H_5OH y regenera el ácido sulfúrico: 100 Kg de ácido sulfúrico concentrado caliente absorben 14 Kg de etileno y luego se pueden obtener 18 Kg de alcohol calculado al 100 %. El etileno se puede obtener ya del gas de hulla ya del acetileno mediante reducción con hidrógeno, pero se debe poner en circulación una masa muy grande de ácido (450 Kg por Hl de alcohol) que no es enteramente recuperada y precisa reconcentrar. El acetileno puede dar también directamente alcohol (*Jai y Cò. Paris D. R. P. 149893 de 1902*) tratándolo con hidrógeno y oxígeno ozonizado a la temp. de 20°-55° y condensando con amoníaco el escaso aldehído formado.

En 1907 *Jonas, Desmonts y Deglotigny* (pat. franc. N. 360180) propusieron, como se ha dicho en la pág. 197, preparar alcohol disolviendo acetileno en una solución de nitrato mercurioso; calentando luego la masa hasta ebullición, el precipitado se descompone regenerando la sal de mercurio, mientras los vapores de aldehído acético se desprenden y con hidrógeno naciente engendrado por la amalgama de sodio, se transforman en alcohol. También la Sociedad *Griesheim-Elektron* y *N. Grünstein* (D. R. P. 250356, 253707, 261589, 267260 de 1910 a 1912 y pat. franc. 440658) lograron preparar con buenos rendimientos aldehído acético haciendo burbujear acetileno en una solución de nitrato de mercurio en ácido sulfúrico, manteniendo la temp. entre 15°-25°, y una atmósfera de acetileno en la superficie y superponiendo al líquido un disolvente del aldehído a medida que se forme, para impedir que se polimerice; esto se logra también provocando la separación disolviendo sulfato sódico en la masa o bien destilando alternativamente el aldehído formado. La transformación del aldehído en ácido acético o en alcohol parece que resulta fácil y con buenos rendimientos.

Poco antes de la guerra europea, la Sociedad de la Lonza, en el Vallés (Suiza) instaló una fábrica para producir en grande ácido acético y anhídrido acético partiendo del acetileno, con proceso análogo al de la Griesheim-Elektron y trató de producir también alcohol sintético. La casa *Dreyfuss*, de Basilea, logró también obtener ácido acético, anhídrido acético y alcohol del acetileno y durante la guerra europea hizo tres grandiosas instalaciones; una en Italia, una en Francia y una en Inglaterra, pero fueron tres fracasos porque parece que debía de tratarse de una gran especulación hecha por banqueros sin escrúpulos e industriales... Esta trampa de más de 100 millones tuvo un eco doloroso y clamoroso a principios de 1918 en el Parlamento inglés.

El alcohol de los cereales, antes de la guerra europea costaba a unas 35 ptas. el quintal y el del acetileno vendría a costar por lo menos a unas 55 ptas., porque requiere 200 Kg de carburo de calcio y 50 m³ de hidrógeno, sin contar el ácido sulfúrico y el catalizador en parte perdidos, y los derechos de las patentes y la amortización de tan colosales instalaciones.

Refinación y depuración del alcohol. Una vez adoptados los procedimientos de fermentación racionales, con fermentos seleccionados, y una vez aplicados los rectificadores más perfectos, la calidad del *alcohol real* resultó bastante mejorada, y generalmente bastante pura para el comercio ordinario. Pero cuando se hubo reconocido que los daños del *alcoholismo* se agravan por la presencia en los alcoholes comerciales para licores, etc., de aun pequeñísimas cantidades de aldehídos y de alcohol amílico, se comprendió la necesidad de recurrir a veces a una *purificación* y *refinación* especial de los alcoholes rectificados, para darles también un vago olor etéreo, muy apreciado. De las numerosas y variadas sustancias propuestas para la depuración, merecen ser mencionadas sólo el carbón de madera en fragmentos calcinados y enfriados fuera del contacto del aire, dispuestos en altos cilindros de hierro, enlazados en batería, por los cuales se hace pasar el alcohol, y cuando el carbón se vuelve inactivo, se regenera con vapor recalentado a 600°. La acción del carbón es oxidante, eterificante y decolorante, pero no fija al alcohol amílico. Se aplica también el tratamiento con aceites grasos (que retienen los aldehídos) y subsiguiente destilación, y algunos usan, para purificar el alcohol, carbonatos alcalinos y alcalino-térreos. El tratamiento con oxidantes: corriente de aire ozonizado, o permanganato potásico, bicromatos, ácido nítrico, cloruro de cal, etc., tiene el inconveniente de formar ácido y éter acético. Por esto prefiere *Naudin* reducir los aldehídos con hidrógeno naciente formado en el seno mismo del líquido alcohólico con un par zinc-cobre.

R. Pictet imaginó un procedimiento completamente distinto: basándose en las variaciones (a diversas temperaturas) de la tensión máxima de los vapores de líquidos volátiles, comprobó que en una mezcla de agua y otras sustancias y alcohol, los vapores que se obtienen son tanto más ricos en alcohol cuanto más baja es la temperatura a que se calienta la mezcla. *Pictet* la hace hervir a 50-60° practicando el vacío, y luego rectifica los vapores en una columna, a la temperatura de -30° o -40°, obtenida con

máquinas de anhídrido sulfuroso. Los aparatos son algo complicados, pero dan un alcohol puro, bien refinado (1).

(1) **Ensayos de la pureza del alcohol.** Para conocer si en el alcohol llamado *absoluto* existen vestigios de agua, se practican los ensayos relatados en la página 198.

Si un alcohol es purísimo, 10 cm³ adicionados de 1 cm³ de agua y de 1 cm³ de solución de permanganato potásico (1 %) deben conservar el color rojo durante 20 minutos, o por lo menos durante 5 minutos, para que el alcohol pueda llamarse puro, y éste no debe enturbiarse al diluirse en agua, ni debe presentar reacción ácida, ni alcalina (con fenolftaleína), ni debe alterarse con solución amoniacal de nitrato de plata. Para descubrir la presencia de aldehidos se diluye en agua, se destilan algunas gotas y se realiza la reacción de *Rimini* (pág. 199), y para los aldehidos en general se usa el *reactivo de Schiff* (solución de fucsina decolorada con ácido sulfuroso: 0,5 gramos de fucsina disuelta en 500 cm³ de agua y decolorada con 10 cm³ de solución de bisulfito sódico de peso específico 1,26 y 10 cm³ de HCl concentrado); algunos cm³ de este reactivo se coloran en rojo agitándolos con algunas gotas de alcohol que contengan vestigios de aldehidos.

Más importante es el ensayo comercial cuantitativo del *fuselöl*. Cualitativamente, se descubren vestigios de *fuselöl* con la reacción de *Kamarowski*, es decir, con aldehido salicílico y ácido sulfúrico; esta reacción colorimétrica, con las modificaciones de *H. Kreis* (1907), da por comparación resultados cuantitativos bastante aceptables. Para comprobaciones comerciales de la pureza del alcohol se emplea el *aparato de Röse*, modificado por *Hersfeld* y *Windisch* (figura 144); se funda en la propiedad que presenta el cloroformo de disolver los alcoholes superiores, y muy poco el alcohol etílico, aumentando de volumen. Se empieza por diluir el alcohol en examen (cuyo grado es conocido) hasta la concentración de 30 % en volumen a 15°, o mejor al peso específico de 0,96557 a 15°,5 (v. tabla en la pág. 263); si el alcohol que se examina es de grado inferior a 30 %, por ejemplo *v*, se debe agregar la cantidad de

alcohol absoluto dada en cm³ por la fórmula $\frac{10}{7} (30 - v)$. El tubo

Röse (que debe limpiarse con álcalis, ácidos, agua, alcohol, éter, y secarse bien) lleva en la parte inferior un ensanchamiento cilíndrico, de una capacidad de 20 cm³ hasta la primera señal, luego el tubo graduado, de 18 cm³ de longitud y capacidad de 2,5 cm³, dividido en centésimas de cm³; y termina por arriba en otro ensanchamiento piriforme, de capacidad de unos 200 cm³, cerrado por un tapón esmerilado; el tubo se pone primero en agua a 15°, y luego se introduce, con un embudo de cuello largo para que llegue hasta el ensanchamiento inferior, 20 cm³ de cloroformo purísimo a 15°; se agregan 100 cm³ del alcohol previamente diluido al 30 %, y a la temperatura de 15° y 1 cm³ de ácido sulfúrico de peso específico 1,2857 (= 38 % H₂SO₄); se cierra con el tapón, se invierte el tubo de manera que todo el líquido pase a la pera, se agita fuertemente durante 1 minuto con 150 sacudidas, se pone el tubo, otra vez derecho, en el baño de agua a 15°, y se deja en él durante ¼ de hora después de haber comunicado al líquido un movimiento rotatorio para recoger las gotitas de cloroformo adheridas a las paredes. Entonces se lee cuánto ha aumentado el volumen del cloroformo, comparándolo con el aumento que ha experimentado en un segundo aparato para la prueba en blanco, donde se ha puesto alcohol purísimo de la misma concentración. Si no se practica la prueba en blanco, se debe tener en cuenta que el aumento de volumen del cloroformo es debido, hasta aproximadamente 1,64 cm³, al alcohol etílico disuelto en el cloroformo, y el resto al *fuselöl*; y a cada 0,01 de aumento indicado en el tubo del aparato, corresponde 0,006634 % en volumen de *fuselöl*. Para un alcohol rico en *fuselöl*, que hubiese dado en el aparato un volumen final de cloroformo de 22,14 cm³, se resta 1,64 y queda 20,50; luego con respecto al volumen primitivo de cloroformo, se obtiene

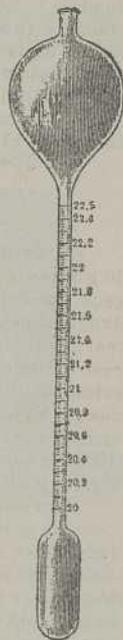


Fig. 144.

Contadores o medidores de alcohol. Son instrumentos importantes porque en casi todas las naciones la fabricación del alcohol está sujeta a impuestos que se aplican sobre la cantidad de alcohol producido, pasado a través de un contador sellado, que indica automáticamente la correspondiente cantidad de alcohol puro (100%). El contador *Siemens* es el más usado (figs. 145 y 146) y recuerda en cierto modo a los contadores de gas (página 81): el alcohol que llega lateralmente por el tubo *l* se descarga en

un aumento de 0,50 y se llega al % (*f*) de fuselöl en volumen, referido al alcohol primitivo (y no al diluido al 30%), por la siguiente fórmula: $f = \frac{(c-b)(100+a)}{150}$

donde *b* indica la corrección debida al cloroformo (1,64), *c* indica el aumento de volumen (no corregido) del cloroformo al final de la operación, y *a* indica los cm³ de agua o de alcohol absoluto agregados a 100 cm³ del espíritu primitivo para diluirlo al 30%. *Ejemplo:* Si se procede al ensayo de un alcohol de 80%, a 100 cm³ del mismo conviene añadir 171,05 cm³ de agua para diluirlo al 30%. Si luego 100 cm³ de éste, en el tubo Röse, una vez agitado convenientemente, aumentan el volumen del cloroformo hasta 21,94, la fórmula da:

$$f = \frac{(1,94 - 1,64)(100 + 171,05)}{150} = 0,54\% \text{ de fuselöl.}$$

El *furfurol* se determina en 40 cm³ de alcohol destilado, al que se agregan 10 gotas de anilina incolora y 2 cm³ de ácido acético; si a los 20-30 minutos aparece una coloración rosada, existe *furfurol*. La investigación de pequeñas cantidades de *benzol* en el alcohol *desnaturalizado* se practica en el aparato de Röse (para más de 1% de *benzol*) o mejor diluyendo 100 cm³ de alcohol hasta 24,7% en peso y sometiéndolo luego a destilación, hasta recoger en un matraz bien frío los primeros 10 cm³ destilados, los cuales se diluyen con agua, en una probeta graduada, hasta 20,25 cm³; entonces se separa el *benzol* y puede leerse su volumen; a éste se agrega 0,3% como error constante. Este método de *Holde* y *Winterfeld* (1908) se basa en que diluyendo el alcohol con agua aumenta mucho la tensión del *benzol* y disminuye la del alcohol.

Para descubrir si el alcohol etílico contiene *alcohol metílico*, se trata 1 cm³ con 1 cm³ de solución de ácido crómico y con 5 cm³ de agua; luego se destila con cuidado hasta reducir el volumen a ½ cm³; lo destilado se condensa en un largo tubo, sin refrigerante, se recoge en un tubo de ensayo, se lava el tubo con 2 cm³ de agua destilada y en el tubo de ensayo se dejan caer 1 gota de cloruro férrico, y 2 gotas de solución de albúmina, se agita, y se añaden con cuidado 5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. Si en la zona que separa los dos líquidos se forma en seguida un anillo violeta, el alcohol primitivo contenía más de 5% de alcohol metílico; si la coloración aparece al cabo de un minuto, la proporción de alcohol metílico estaba comprendida entre 1 y 5%; y si aparece al cabo de 2 ó más minutos, el alcohol contenía menos de 1% de alcohol metílico (*A. Vorisek*, 1909).

He aquí otro procedimiento para investigar el *alcohol metílico* en el alcohol etílico: En un tubo de ensayo se ponen 0,1 cm³ del alcohol en examen, se adicionan 5 cm³ de permanganato potásico al 1%, y 0,2 cm³ (y no más) de H₂SO₄ concentrado y purísimo; se agita, y al cabo de 2 ó 3 minutos de reposo se adiciona 1 cm³ de ácido oxálico al 8%; se agita, y cuando la mezcla ha tomado una coloración pardo-amarillenta, se agrega 1 cm³ de H₂SO₄ concentrado y la decoloración se completa en pocos segundos. A la mezcla se adicionan 5 cm³ de *bisulfito de rosanilina*, se agita y se deja en reposo; si sólo existe alcohol etílico, se obtiene una coloración entre verdosa y violeta intensa, que desaparece en pocos minutos; en presencia de alcohol que contenga aunque sólo sea 1% de alcohol metílico, la coloración violeta, más o menos pálida, persiste durante varias horas.

Para más detalles referentes al análisis de los alcoholes, véase *Villavecchia*, Química general y aplicada a la industria.

la parte central, interna, del tambor *B*, en el espacio *D* dividido longitudinalmente en tres pequeñas cámaras provistas de aberturas r^1 , r^2 , r^3 ; cuando la cámara pequeña está llena hasta la mitad, se vierte en la cámara grande subyacente (p. ej. *I*), de una capacidad de 4 litros. Cuando también la cámara *I* está llena de alcohol, el nivel del líquido sube hasta llegar a la cámara *D*, y entonces, por la abertura r^2 , el alcohol que sigue llegando se vierte en *II*, desequilibrando el tambor *B* y obligándole a girar en el sentido de la flecha, descargando al mismo tiempo los 4 primeros litros en la cuba *C* que comunica con los recipientes de depósito mediante el tubo *G*. Ahora la cámara *II* se encuentra en la posición abandonada por la *I* y se repiten los hechos expuestos. El contador de vueltas está aplicado al eje del tambor y unido a un movimiento de relojería, registrador automático. Al mismo tiempo, en el cilindro *A*, que precede al tambor, el alcohol que lo atraviesa eleva más o menos al flotador *P*, según sea más o menos acuoso, y un resorte *Q* por medio de la palanca *T*, hace mover el índice *S*, cuya punta registra la riqueza alcohólica sobre una tira de papel que se mueve a lo largo de una curva *X* bien calculada. Para que el alcohol de diversa concentración se mezcle bien, evitando errores en el flotador, se conduce a *E*, donde existen dos tubos: el uno recoge el alcohol más ligero, que sube por *a*, luego baja por *c* y desemboca por un tubo taladrado *e* en la parte inferior del vaso *A*, mientras el alcohol más denso sube de preferencia por *b* y se conduce a lo alto por el tubo taladrado *d*, para que la mezcla sea rápida y completa. El registro es también independiente de la temperatura del alcohol, porque si ésta cambia, también cambia por dilatación (calculada) el volumen del flotador.

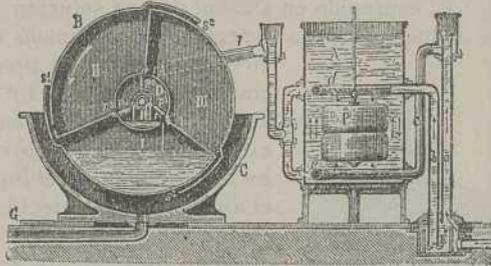


Fig. 145.

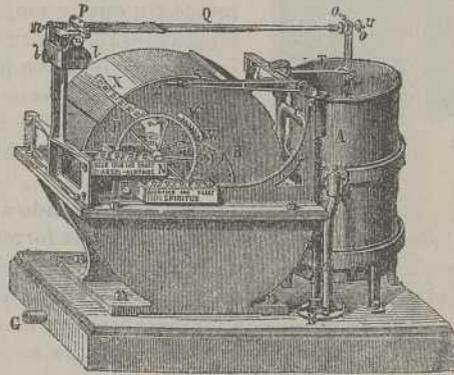


Fig. 146.

Alcoholimetría y ensayos del alcohol. Generalmente en la práctica el alcohol se vende al volumen y no al peso, y 1 litro de alcohol absoluto pesa 0,7937 kilogramos, y 1 kilogramo de alcohol ocupa 1,2694 litros. Comercialmente se da la concentración del alcohol en *litros-grados*; así tratándose de 100 litros de alcohol al 2‰, se dice que contiene 200 litros-grados

Alcoholimetría y ensayos del alcohol. Generalmente en la práctica el alcohol se vende al volumen y no al peso, y 1 litro de alcohol absoluto pesa 0,7937 kilogramos, y 1 kilogramo de alcohol ocupa 1,2694 litros. Comercialmente se da la concentración del alcohol en *litros-grados*; así tratándose de 100 litros de alcohol al 2‰, se dice que contiene 200 litros-grados

(100×2), o bien 100 litros de alcohol al 50 % indican 5000 litros-grados, que son también los correspondientes a 1000 litros de alcohol al 5 %; así también, a 75,48 litros de alcohol al 100 % corresponden 7548 litros-grados. La Administración cobra los impuestos sobre el alcohol tomando por base los litros de alcohol absoluto.

El contenido en alcohol de una solución acuosa-alcohólica cualquiera se deduce del peso específico determinado con la *balanza de Westphal* o directamente con el *alcohómetro Gay-Lussac* en Francia y en España (a 15°) o con el *alcohómetro oficial de Tralles* en Italia y en Alemania (a $15^\circ,56$) que dan el tanto por ciento en volumen de alcohol contenido en 100 volúmenes del líquido acuoso. La lectura sobre el alcohómetro se efectúa en el punto de enrase de la espiga con el menisco inferior, que se observa bien mirando ligeramente por debajo de la superficie del líquido (figura 147); para no cometer errores de lectura, se debe cuidar de introducir en el líquido el aerómetro sin que se moje toda la espiga graduada (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 109). Para conocer el tanto por ciento en peso contenido en 100 volúmenes, se multiplica el tanto por ciento en volumen por 0,7937 (peso específico del alcohol absoluto) y se divide por el peso específico hallado, del alcohol examinado. (Véase la tabla.)

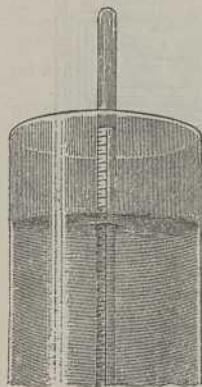


Fig. 147.

Para corregir el grado determinado a temperatura distinta de 15° para el alcohómetro Gay-Lussac, se usa la fórmula bastante exacta de *Francoeur*: $x = c \pm 0,39 t$, en la cual x indica el número de grados Gay-Lussac a 15° , c el número de grados del alcohómetro a la temperatura no normal y t el número de grados de temperatura, en más o en menos de 15° ; úsase en esa fórmula el signo $+$ si la temperatura es inferior a 15° , y el signo $-$ si la temperatura es superior a 15° . Un alcohol que indica 72° en el alcohómetro Gay-Lussac a la temperatura de 28° , tendrá: $x = 72 - 0,39 \times 13 = 72 - 5,07 = 66^\circ,93$, es decir, la graduación correspondiente a 15° será $66^\circ,93$ Gay-Lussac.

Cuando se trata de líquidos alcohólicos diluidos y de composición compleja (vino, cerveza, licores, etc.), el grado alcohólico no se puede deducir del peso específico, pero si se toma un volumen determinado, p. ej. 100 cm^3 , y se destila del modo acostumbrado (pág. 3) y con aparatos análogos al de *Salleron* (fig. 148) hasta recoger aproximadamente 70 cm^3 de porción destilada, en la cual está contenido todo el alcohol, y se regenera con agua destilada el volumen primitivo de 100 cm^3 ; determinando el peso específico de este líquido a 15° se puede deducir el alcohol contenido con las tablas ordinarias o con el alcohómetro. Para evitar la formación de

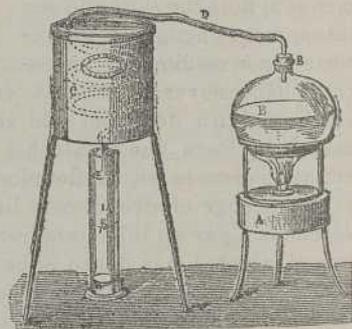


Fig. 148.

TABLA DE WINDISCH PARA CALCULAR EL GRADO ALCOHÓLICO
DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE ALCOHOL

Peso especif. a 15° C.	gr de alcoh. en 100 gr de solución	cm ³ de alcoh. en 100 cm ³ de solución	gr alcoh. en 100 cm ³ de solución	Peso especif. a 15° C.	gr de alcoh. en 100 gr de solución	cm ³ de alcoh. en 100 cm ³ de solución	gr alcoh. en 100 cm ³ de solución
0,9999	0,05	0,07	0,05	0,9550	31,66	38,06	30,21
0,9992	0,42	0,53	0,42	0,9535	32,55	39,07	31,01
0,9985	0,80	1,00	0,80	0,9520	33,42	40,06	31,79
0,9978	1,17	1,48	1,17	0,9505	34,28	41,02	32,55
0,9970	1,61	2,02	1,60	0,9490	35,11	41,95	33,30
0,9963	2,00	2,51	1,99	0,9470	36,21	43,17	34,26
0,9956	2,39	3,00	2,38	0,9455	37,01	44,06	34,96
0,9949	2,79	3,49	2,77	0,9440	37,80	44,93	35,66
0,9442	3,19	4,00	3,17	0,9420	38,84	46,07	36,56
0,9935	3,60	4,51	3,58	0,9405	39,61	46,90	37,22
0,9928	4,02	5,03	3,99	0,9385	40,62	47,99	38,09
0,9922	4,39	5,48	4,35	0,9365	41,61	49,06	38,93
0,9915	4,81	6,01	4,77	0,9345	42,59	50,11	39,76
0,9909	5,19	6,47	5,14	0,9330	43,31	50,88	40,38
0,9902	5,63	7,02	5,57	0,9305	44,51	52,14	41,38
0,9896	6,02	7,50	5,95	0,9290	45,22	52,89	41,97
0,9889	6,48	8,07	6,40	0,9265	46,39	54,12	42,95
0,9884	6,81	8,48	6,73	0,9245	47,32	55,08	43,71
0,9877	7,29	9,06	7,19	0,9225	48,24	56,03	44,47
0,9872	7,63	9,48	7,53	0,9205	49,16	56,97	45,21
0,9866	8,05	10,00	7,91	0,9180	50,29	58,13	46,13
0,9860	8,48	10,52	8,35	0,9160	51,20	59,05	46,86
0,9854	8,91	11,05	8,77	0,9140	52,09	59,95	47,57
0,9849	9,28	11,50	9,13	0,9115	53,21	61,06	48,46
0,9843	9,72	12,05	9,56	0,9095	54,10	61,45	49,16
0,9838	10,10	12,50	9,92	0,9070	55,20	63,04	50,03
0,9832	10,55	13,06	10,36	0,9050	56,09	63,91	50,71
0,9827	10,94	13,53	10,74	0,9025	57,18	64,98	51,56
0,9822	11,33	14,01	11,12	0,9000	58,27	66,03	52,40
0,9817	11,72	14,48	11,49	0,8975	59,36	67,08	53,23
0,9811	12,20	15,07	11,96	0,8955	60,23	67,91	53,89
0,9807	12,52	15,46	12,27	0,8930	61,31	68,94	54,61
0,9801	13,00	16,04	12,73	0,8905	62,39	69,95	55,51
0,9796	13,41	16,54	13,13	0,8880	63,47	70,96	56,31
0,9791	13,82	17,04	13,52	0,8855	64,54	71,96	57,10
0,9786	14,23	17,54	13,92	0,8830	65,61	72,94	57,88
0,9781	14,65	18,04	14,31	0,8805	66,67	73,92	58,66
0,9776	15,06	18,54	14,71	0,8775	67,95	75,07	59,57
0,9771	15,48	19,04	15,11	0,8750	69,01	76,02	60,33
0,9766	15,90	19,55	15,51	0,8725	70,06	76,97	61,08
0,9761	16,32	20,05	15,91	0,8695	71,33	78,08	61,97
0,9756	16,73	20,55	16,31	0,8670	72,37	79,00	62,69
0,9751	17,15	21,06	16,71	0,8640	73,63	80,09	63,56
0,9747	17,49	21,46	17,03	0,8615	74,67	80,99	64,27
0,9741	17,98	22,06	17,50	0,8585	75,91	82,05	65,11
0,9736	18,40	22,55	17,90	0,8555	77,15	83,10	65,94
0,9731	18,81	23,05	18,29	0,8530	78,17	83,96	66,63
0,9726	19,22	23,54	18,68	0,8500	79,40	84,97	67,43
0,9721	19,63	24,02	19,07	0,8470	80,62	85,97	68,23
0,9716	20,04	24,51	19,45	0,8440	81,83	86,95	69,00
0,9710	20,52	25,08	19,91	0,8405	83,23	88,08	69,90
0,9705	20,92	25,56	20,28	0,8365	84,42	89,02	70,65
0,9695	21,71	26,50	21,03	0,8340	85,80	90,00	71,50
0,9685	22,49	27,42	21,76	0,8310	86,97	90,99	72,21
0,9675	23,25	28,32	22,47	0,8275	88,31	92,01	73,02
0,9665	24,00	29,20	23,17	0,8240	89,64	93,00	73,80
0,9655	24,78	30,06	23,86	0,8200	91,13	94,09	74,66
0,9645	25,45	30,91	24,53	0,8165	92,41	95,00	75,39
0,9630	26,51	32,14	25,50	0,8125	93,85	96,00	76,19
0,9620	27,19	32,93	26,13	0,8090	95,34	97,08	77,04
0,9605	28,19	34,10	27,06	0,8040	96,79	97,99	77,76
0,9590	29,17	35,22	27,95	0,7990	98,46	99,05	78,61
0,9580	29,81	35,95	28,53	0,7925	100,00	100,00	79,36
0,9565	30,74	37,02	29,38				

También se usan las tablas de *Hehner*, de *Hass*, de *Tralles-Brix*, de *Gay-Lussac*, etc., que difieren muy poco de la de *Windisch* (a lo más 0,1-0,2 %).

Los grados alcohólicos no expresados en la tabla se deducen fácilmente y con suficiente aproximación, buscando el promedio de los dos grados o densidades, superior e inferior, más próximos al hallado para el líquido estudiado.

espuma durante la destilación de la cerveza o del vino, se agrega una pizca de tanino o algunas gotas de aceite (1).

(1) En algunos casos se determina el alcohol del vino o de los licores con el *vaporímetro* de *Geissler*, que se funda en la medición de la tensión de los vapores de aquellos líquidos, calentados a 100°, la

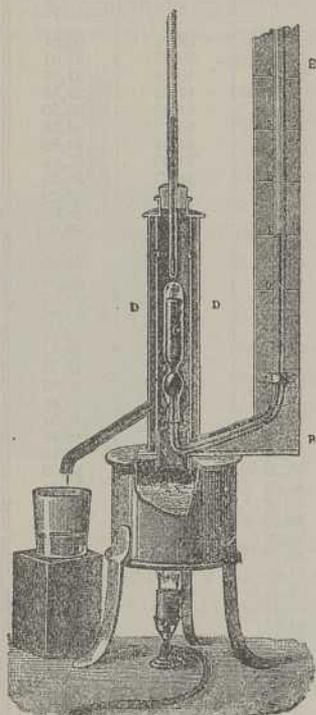


Fig. 149.

cual será tanto mayor cuanto más alcohol contenga el líquido. De la tensión — medida en un tubo barométrico en *U, B* (fig. 149), sobre uno de cuyos extremos está fijada la ampolla *O* que contiene mercurio y el líquido alcohólico, envuelta en *D* por vapor de agua, procedente de la caldera *A* — se deduce por tablas especiales la riqueza en alcohol. Diversas causas pueden influir sobre la exactitud de este aparato (CO_2 disuelto, sales disueltas, etc.) y por lo tanto es muy poco usado. Más frecuente es en cambio el empleo del *ebulliómetro* o *ebullioscopio*, ideado ya en 1823 por *Groningen*, perfeccionado por *Tabarié* (1833), *Brossard-Vidal* (1842), *Malligand* (1874), *Salleron* (1880) y *Amagat* (1885). La forma más comúnmente usada es la de *Malligand* (figura 150) y su uso se funda en que los líquidos alcohólicos diversamente concentrados poseen diversos puntos de ebullición. Se desatornilla primero la tapa del recipiente *F*, que lleva un termómetro *T* doblado en ángulo recto y un tubo envuelto por el refrigerante *R*; se vierte agua en *F*, hasta la señal inferior marcada en el interior, se atornilla de nuevo la tapa (el depósito del termómetro no llega a tocar al agua) y se enciende la lámpara *L*, bajo la chimenea *S* que está atravesada por un tubo de la-

tón que comunica por un lado por *a* y por el otro por *a'* con la parte inferior del recipiente cónico: *a'* está un poco más elevado que *a*: con el calor de la lámpara se produce una circulación del líquido en el recipiente y en el tubo en el sentido de *a* a *a'*. En la escala horizontal del termómetro se sigue la marcha del mercurio, y cuando éste se detiene, porque el agua hierve y los vapores poseen una temperatura constante, aflojando el tornillo *E* se hace correr una regla que lleva la escala, de manera que el cero corresponda al extremo de la columna del mercurio del termómetro, y se fija la escala en esta posición, que indica el punto de ebullición del agua a la presión atmosférica del momento de la operación. Se vuelve entonces a separar la tapa, se vierte el agua, se lava con el vino o el líquido alcohólico (que ha de contener, no obstante, menos de 15 % de alcohol) y luego se vierte el vino en el depósito hasta la marca anular superior, de manera que el depósito del termómetro se sumerja en el líquido, y se atornilla otra vez la tapa. En el refrigerante se pone agua fría para condensar los vapores del alcohol. Se calienta con la

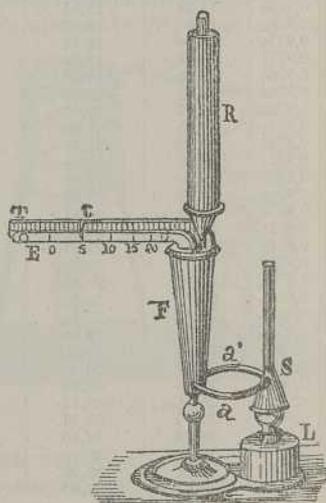


Fig. 150.

Usos y desnaturalización del alcohol. Los usos del alcohol son variadísimos y la extensión de su empleo está todavía algo limitada por el coste que a menudo es excesivo, porque casi todos los Estados gravan este producto con cuantiosos impuestos, aplicados especialmente al alcohol destinado a las bebidas alcohólicas. Para no dificultar el desarrollo de las industrias que emplean el alcohol como disolvente, como reactivo o como materia prima para la producción de energía calorífica y luminosa, después de no pocas dudas y con muchas cautelas, los diversos Estados se decidieron uno tras otro a conceder al alcohol para uso industrial la exención casi total de la tasa fiscal, previniéndose, con la adición de diversos y adecuados desnaturalizantes, contra el abuso de emplear semejante alcohol en bebidas alcohólicas.

En Italia (desde 1903) la tasa de fabricación fué reducida a 15 liras por Hl de alcohol al 100 % (desnaturalizado) y en cambio la tasa ordinaria era de 200 liras por Hl (pero con abono del 25 y 40 % si era fabricado por

llama *L* hasta que el termómetro indica una temperatura constante; este punto se señala con el índice *C* que indica sobre la escala directamente el grado alcohólico o tanto por ciento en volumen. Los vinos dulces y licores conviene diluirlos primero exactamente con un volumen igual de agua, duplicando después los resultados obtenidos con el aparato.

Recientemente, *Bosia* ha propuesto un aparato ingenioso y sencillo, construido por la Agencia Enológica Italiana de Milán, para determinar el grado alcohólico de los vinos y espíritus en tres o cuatro minutos: el *capilarímetro Bosia* da resultados bastante exactos.

Para pasar de un alcohol concentrado a un alcohol más diluido, de grado determinado, se utilizan tablas que indican la cantidad de agua que debe agregarse a 100 vol. del alcohol concentrado.

REDUCCIÓN DEL GRADO DE UN ALCOHOL

Concen- tración deseada	ALCOHOL dado a									
	95 % de vol.	90 % de vol.	85 % de vol.	80 % de vol.	75 % de vol.	70 % de vol.	65 % de vol.	60 % de vol.	55 % de vol.	50 % de vol.
90 %	6,4									
85 %	13,3	6,56								
80 %	21,9	13,79	6,83							
75 %	29,5	21,89	14,48	7,20						
70 %	39,1	31,10	23,14	15,35	7,64					
65 %	50,2	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60 %	63,0	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55 %	78,0	67,87	57,90	48,07	38,82	28,63	19,02	9,47		
50 %	95,9	84,71	73,90	73,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45 %	117,5	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	48,09	34,46	22,90	11,41
40 %	144,4	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35 %	178,7	163,28	148,01	132,88	107,80	102,84	87,93	70,08	58,31	43,58
30 %	221,4	206,22	188,57	171,05	153,53	136,34	118,94	101,71	84,54	67,45
25 %	287,0	266,12	245,15	224,30	203,61	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20 %	381,8	335,80	309,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15 %	539,5	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10 %	859,0	804,50	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,50	460,19	399,85

cm³ de agua que debe agregarse a 100 cm³ del alcohol más concentrado.

Por ejemplo, si se desea diluir un alcohol de 90 % a 50 % en vol., a 100 cm³ del primero se debe agregar 84,71 cm³ de agua.

Esta tabla se ha deducido de la fórmula $x = 100 \left(\frac{S' \times v}{V'} - S \right)$ en la cual *v* indica el grado alcohólico del alcohol más concentrado, y *S* el peso específico del mismo, mientras *S'* y *V'* indican el peso específico y el grado alcohométrico que se desea obtener, y *x* expresa la cantidad de agua que se debe agregar.

cooperativas con vinazas o con vino). Pero la desnaturalización era sólo concedida para la fabricación de éter, de colodión, de fulminato de mercurio, de barnices, de papeles fotográficos, de seda artificial y de alcohol para combustible y alumbrado. En 1905 también se abolió en Italia la tasa de 15 liras para el alcohol desnaturalizado, cualquiera que fuera su origen (de cereales, de vinazas, etc.), pero quedó el gasto del desnaturalizante, que a veces llega a 3 liras y más por 3% aprox. de desnaturalizante general formado por metileno, acetona, piridina y benzol.

Los desnaturalizantes varían de nación a nación (1), pero están siempre formados por sustancias hediondas, coloradas o de mal sabor, que no se puedan separar luego del alcohol por ninguno de los medios comunes (destilación, etc.) pero sin perjudicar el empleo industrial a que el alcohol está destinado. Según los usos debe variar en parte el desnaturalizante. Cada nación tiene establecido un desnaturalizante general (para el alcohol destinado a la combustión, a motores, etc.) y desnaturalizantes especiales. Como colorantes se agregan en Alemania pizcas de violeta en cristales (clorhidrato de exametil-p-rosanilina). El alcohol destinado a las fábricas de éter, de colodión y de seda artificial, se desnaturaliza con adición de éter y a veces de un poco de acetona; para los barnices, en Italia se desnaturaliza con 2% de metileno, 2% de aceites ligeros de acetona y

(1) Desnaturalizantes legales en diversos estados:

ESTADOS	DESNATURALIZANTES				
	Metileno bruto	Piridina bruta	Acetona	Benzol	Bencina bruta
Francia	7,5 %	—	2,5 %	—	0,5 %
Alemania	1,5 %	0,5 %	0,5 %	—	—
» para motores	0,75 %	0,25 %	0,25 %	2,0 %	—
Austria	3,75 %	0,50 %	1,25 %	—	—
» para motores	0,50 %	indicios	indicios	2,5 %	—
Rusia	10,0 %	0,5 %	5,0 %	—	—
Suiza	5,0 %	0,32 %	2,2 %	—	—

En los *Estados Unidos de América* se desnaturaliza con alcohol metílico y piridina, y para usos especiales se adiciona éter, yoduro de cadmio, yoduro de amonio, etc. En los Estados Unidos la desnaturalización no se autorizó hasta 1907.

En *Francia* la desnaturalización del alcohol viene a costar 9 francos, más 2,20 francos de tasa fija por Hl, y el gobierno la compensa con una prima de 9 francos por Hl. En *Alemania* cuesta sólo 2,50 ptas., porque se pone mucho menos desnaturalizante, aunque suficiente para el fin propuesto. En *Italia* la desnaturalización es quizás excesiva y demasiado cara.

En *España*, el desnaturalizante que habrá de emplearse para desnaturalizar el alcohol que se destine al alumbrado, la calefacción o la fuerza motriz, se compondrá, en proporciones iguales, de metileno con el 30% de acetona y de bencina. Dicha mezcla se incorporará al alcohol a razón de 4 litros de desnaturalizante por hectolitro de alcohol. También podrá emplearse para los mismos usos el metileno, con el 30% de acetona, incorporado este desnaturalizante a razón de 3 litros por hectolitro de alcohol. En este caso los interesados podrán agregar por su cuenta la cantidad de bencina que tengan por conveniente.

Para la desnaturalización del alcohol que se destine a otros usos industriales, podrán emplearse los desnaturalizantes que en cada caso propongan los fabricantes, si resulta comprobada la eficacia práctica del desnaturalizante para impedir que el alcohol pueda regenerarse para la bebida.

La aprobación de estos desnaturalizantes se hará siempre de Real orden que se publicará en la *Gaceta de Madrid*. (Art. 55 del *Reglamento para la administración y cobranza de la Renta de alcohol*, de 10 de diciembre de 1908).

estuviese demasiado caro (lo que no sucederá en muchos años), se podría usar como carburante el éter etílico, aunque su precio fuese superior en 7-8 % al del alcohol: el éter permitiría tener disuelto hasta el mismo petróleo de lámpara. Una buena mezcla para motores designada en Francia con las letras F. H. A. está formada por 65 % de alcohol al 95 %, 10 % de éter, y 25 % de hidrocarburos (benzol o bencina de petróleo; esta última facilita la evaporación del alcohol a baja temperatura y el éter coadyuva a la puesta en marcha de los motores fríos); esa mezcla tiene un poder calorífico de 5850 calorías, en vez de las más de 10000 correspondientes a la bencina (1).

En los Estados Unidos de América el ing. de *Keghel* ha preparado un alcohol carburado destilando 60 Kg de alcohol al 93 % en presencia de 23 Kg de alquitrán de madera o de mazut y 17 Kg de hulla, con adición acaso de pequeñas cantidades de substancias pídricas; el alcohol que destila arrastra consigo algunos hidrocarburos del alquitrán o mazut y extrae otros del carbón, obteniéndose así unos 66 Kg de alcohol carburado al 90 % ya desnaturalizado y teñido de amarillo verdoso, y que es redestilado previa neutralización con ácido fosfórico.

El alcohol desnaturalizado al 90 % costaba en 1911 en Italia a 58 pesetas el quintal, mientras en Alemania en 1909 costaba aprox. la mitad, o sea 32 ptas. el Hl (desde 1909 con el nuevo impuesto costó a 60 ptas.), en Austria a 33, en Suiza a 30 al detalle para alcohol de 90°, en Bélgica a 32, en Francia a 40 ptas. el Hl (2).

En España el alcohol desnaturalizado está sometido por la ley de 1908 y R. D. de 25 diciembre 1909, al impuesto de 7,50 ptas. por Hl de volumen real, sin que esta clase de alcohol pueda ser gravada con cuota alguna de consumos ni arbitrio especial por parte de los Ayuntamientos y Diputaciones.

Estadística y régimen fiscal. El gran desarrollo de la industria del alcohol ha sido posible en todas las naciones cuando se comprendió que sin perjudicar al fisco en la recaudación de los fuertes impuestos que gravaban el alcohol destinado a las bebidas alcohólicas, podían ser destinadas enormes cantidades de alcohol a numerosas industrias, aunque no estuviesen gravadas por los impuestos ordinarios, y cuando se comprendió que

(1) Un automóvil de 1200 Kg en un trayecto de 174 Km ha consumido 11,3 litros de alcohol con una velocidad de 30 Km por hora; en las mismas condiciones, el consumo de bencina hubiera sido de 10 litros. Para un automóvil de 8 caballos se consumen 350 gr de alcohol por caballo-hora, o bien 500 gr de bencina. La compañía parisién de ómnibus ha adoptado el alcohol, mezclado con 50 % de benzol, para los automóviles y en general para los motores de explosión, los cuales dan un buen rendimiento térmico (34 %). Una lámpara doméstica de 25 bujías, con manguito Auer, consume unos 2,36 gr de alcohol por bujía-hora. Hoy día se ha propuesto también el *alcoholeno*, que es una mezcla de alcohol y éter y desde algunos puntos de vista presenta ciertas ventajas sobre el alcohol y otras mezclas. En España está prohibida la importación, circulación y venta de las mezclas de alcohol y éter (art. 17 de la ley del 10 de diciembre de 1908).

(2) Cuando después de la guerra europea se habló del monopolio del alcohol por el Estado en Italia y en Francia, los productores aconsejaron a los gobiernos la rebaja del precio del alcohol para motores hasta 25 ptas. el Hl, para facilitar el amplio empleo en fuerza motriz, luz y calor, y compensando si acaso las pérdidas aumentando aún más el precio del alcohol para licores y bebidas alcohólicas.

la industria química de una nación en la que no se concedían esas innovaciones se encontraba en condiciones de evidente inferioridad con respecto a las naciones en que el alcohol (previa desnaturalización) podía tenerse exento de tasas.

He aquí algunos datos estadísticos sobre la producción, importación, y exportación del alcohol en las diversas naciones (en millares de Hl, calculado anhidro):

		1905-906	1908-909	1909-910	1910-911	1911-912	1912-913	1913-914	1914-915
Alemania	<i>pr.</i>	4020	4263	3647	3473	3451	3750	—	—
	<i>exp.</i>	194	10	12	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Austria Hung.	<i>pr.</i>	2700	2650	1765	2086	1804	1989	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Rusia	<i>pr.</i>	4500	—	—	—	—	5580	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
E. Unidos de A.	<i>pr.</i>	2900	2700	—	—	—	3650	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Francia	<i>pr.</i>	2700	2428	2392	2182	2967	2596	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Inglaterra	<i>pr.</i>	1284	—	1500	—	—	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	15300	—	—	—	—	—	—
Holanda	<i>pr.</i>	351	—	—	—	—	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Bélgica	<i>pr.</i>	389	—	—	—	—	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Suecia	<i>pr.</i>	200	220	—	—	402	451	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	12	—	—	—	—	—	—
Noruega	<i>pr.</i>	43,7	—	—	11,3	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	7,3	—	—	30,5	—	—	—	—
	<i>pr.</i>	293	800 (1)	419	297	260	349	372	398
Italia	<i>exp.</i>	25	59	71	95	—	220	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>pr.</i>	154	—	—	155	—	—	—	—
Dinamarca	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>pr.</i>	—	—	—	54	57	53	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	130	112	129	—	—
Suiza	<i>pr.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
Turquía	<i>pr.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	175	—	—	—	—	—	—
Bulgaria	<i>pr.</i>	—	—	—	27	45	—	—	—
	<i>exp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
	<i>imp.</i>	—	—	—	—	—	—	—	—
En el mundo	—	21000	—	—	—	—	—	—	—

(1) Esta excepcional producción correspondió al famoso año del *coñac* (nota de la pág. 271). La producción en 1878 era de 80000 Hl, en 1888 de 165000 Hl y en 1898-99 de 187000 Hl.

Por cada 100 litros de alcohol consumido como bebidas y licores, se consumen para uso industrial 54 litros en Alemania, 19 en Austria, 18 en Francia y 14 en Inglaterra. Esto pone también en evidencia los países en que el *alcoholismo* (véase más adelante) causa los daños más graves.

El movimiento de importación del alcohol en *Italia* ha sido el siguiente:

		1905	1908	1910	1911	1913	1915	1917
Espíritu en toneles	imp. Hl	2508	822	641	647	624	133	9853
	exp. »	19688	31756	38604	2067	4476	137715	485
Coñac, toneles y botellas	imp. » aprox.	1330	1460	1500	1200	1175	265	690
	exp. »	940	300	4250	1420	715	5600	170
Espíritu dulcif. y aromat. toneles, botellas.	imp. » »	3145	2940	3974	2480	2420	980	555
	exp. » »	18540	38540	16815	33600	25600	22300	6690

El alcohol producido en *Italia* se obtuvo de las siguientes *materias primas* (1):

		cereales	melazas	remolachas	vino	vinazas	fruta, etc.
1904-905	Hl	90000	72600	—	59000	83000	1725
1908 909	»	—	—	—	—	128883	—
1910-911	»	64934	154195	8857	16436	46698	5520
1911-912	»	59865	125538	9653	1251	57848	6330
1912-913	»	112143	141609	22942	2941	62341	7155
1913-914	»	561390	175784	31075	10281	88062	10246
1914-915	»	129994	177496	13214	10849	72622	10785

(1) En 1913 existían en *Italia* 2699 destilerías, entre grandes y pequeñas; 26 de 1.^a categoría (las que usan sustancias amiláceas, melazas, remolachas y uvas pasas), y 2673 de 2.^a categoría, en las cuales se emplean fruta, vino, orujos, miel, etc.

En 1904-05 se consumieron en las fábricas de alcohol 234000 quintales de maíz, 6000 de dátil y 17000 entre cebada, centeno, alforfón y arroz; y además 280000 quintales de melaza de azúcar y 53000 quintales de otras materias. A lo cual debe añadirse 575000 hectolitros de vino, 2600000 quintales de orujos y 13700 quintales de fruta.

Con estas cifras en confrontación con la producción de alcohol señalada antes, se puede calcular de un modo aproximado el consumo de tales materias primas en los años sucesivos.

En *Italia*, en 1908-1909 se elaboraron 3680000 quintales de vinazas que contenían 3-4 % de crémor y aprox. 4 % de alcohol; pero la producción de vinazas en *Italia* era por término medio de 8 millones de quintales.

En *Italia* hay tres azucareras que fabrican también alcohol (en 1911-12 unos 75000 Hl de melazas) y hay una fábrica en Cavarzere (Véneto) que obtiene alcohol directamente de las remolachas (4000 Hl en 1911-12). En 1911-12 las fábricas de la Sociedad Destilerías Italianas (en Milán, Savona, Padua, etc.) produjeron 25000 Hl de alcohol de cereales; la destilería Corradini de Livorno produjo 10000 Hl también de cereales y 8000 Hl fueron producidos por la casa Schiapparelli de Turín.

En los *Estados Unidos de América* las fábricas de espíritu consumieron 12700000 quintales de maíz en 1912 y casi 1 millón de quintales de melazas (más de 50000 quintales de melazas para ron).

En los *Estados Unidos*, en 1912-13, existían 398 (en 1911-12 había 417) destilerías de cereales, 22 (18) de melazas y 450 (386 en 1911-12) destilerías de fruta, y se consumieron 11 millones de Hl (en 1911-12 unos 12 millones) de cereales, que dieron casi 6 millones de Hl de aguardiente, 2300000 Hl de melazas que dieron

En Italia, la *tasa* de fabricación del alcohol era de 26 liras por Hl al 100 % en 1871; de 100 liras en 1883; de 150 liras en 1885; de 180 liras en 1887, a las cuales se añadieron 60 liras de impuesto de venta en 1888 (por lo tanto, el consumidor pagaba 2,40 liras de impuestos por litro): el impuesto sobre la venta fué abolido en 1904. Se bonifica el 90 % del impuesto para el alcohol exportado (agregado al Marsala, al Vermouth, a los licores, etc.). En 1903 se libró de todo impuesto el alcohol procedente de la destilación del vino o del orujo destinado a la industria, y para atenuar la crisis agrícola se llegó a ofrecer en vano una prima bastante considerable a los destiladores de vino y de orujo (1). En 1911 se elevó el

1 millón de Hl de aguardiente. Otros 130000 Hl de melazas se usaron para producir 103000 Hl de ron; además se produjeron 300000 Hl de aguardientes de fruta.

En *Alemania* el 80 % del alcohol proviene de las *patatas*, cuyo cultivo ocupa 3300000 Ha, sobre una superficie total cultivada en general de 26 millones de Ha.

En 1911-12 sobre una producción de 3451000 Hl de espíritu se emplearon 1856626 t de patatas (el año anterior 2520000 t), 508737 t de cereales, 49100 t de otras substancias amiláceas, 82360 t de melazas, 193701 t de residuos de cerveza, 336000 t de fruta, 324000 t de vino y orujos y 35600 t de fermentos y residuos de fermentaciones (véase más adelante la nota sobre la producción del alcohol en Alemania, a propósito del impuesto de fabricación).

En 1912 se emplearon en Alemania 150000 Hl de alcohol para fabricar vinagre, 3300 para acetato de plomo, 36500 Hl para celuloide, 5500 para pegamoide, 32500 para éter; 2100 para gelatinas fotográficas, 8350 en la industria de las materias colorantes, 225 para cloroformo, 208 para yodoformo, 4200 para lacas coloradas y 32000 Hl para lacas varias, 2650 para jabones sólidos, etc., 5041 Hl para instituciones científicas.

En *Hungría*, en 1910, se consumió 1 millón de Hl de alcohol y en las destilerías están ocupados 4500 obreros.

En *Austria* el 60 % del alcohol se obtiene de las patatas, y aprox. la mitad de la producción austriaca se debe a Galitzia, donde en 1911 existían hasta 900 destilerías. En 1912 unos 29000 Hl de alcohol fueron convertidos en vinagre.

En *Francia* el alcohol gozaba de un arancel protector de 70 francos por Hl (antes de la guerra europea). En 1910 la producción de 2182074 del alcohol llamado *industrial* procedía por 21,6 % de cereales, por 23,5 % de melazas y por 54,9 % directamente de remolachas; a esto debe agregarse una producción de 420000 Hl de *alcohol comestible* obtenido del vino. En los años precedentes las proporciones habían sido las siguientes:

Año		de amiláceas	de melazas	de remolacha	de vino	de sidra	Total
1877	Hl	163204	642709	272883	157570	9468	1308881
1885	"	567768	728523	465451	23240	20908	1864514
1897	"	484637	734819	798484	83719	26579	2208140
1901	"	269074	1006933	578628	330966	115220	2437964
1904	"	330710	626722	992149	88509	—	2181362
1908	"	362500	448000	1260000	468000	—	aprox. 2600000

En 1911 se obtuvieron de las remolachas 1073628 Hl de alcohol, y 1014690 Hl en 1912 a causa de la menor cosecha de remolachas; de las melazas en 1911 se obtuvieron 510400 Hl y en 1912, 465123 Hl.

En *Rusia* el 50 % del alcohol se obtiene de las patatas, las cuales crecen muy bien con aquel clima y en aquellos terrenos, especialmente si son convenientemente abonados; el contenido medio en almidón de las patatas rusas es de 18 %, pero oscila entre 11 y 22 %.

(1) En medio de esta volubilisima legislación fiscal italiana, merece ser conocido un importante episodio.

En la época de 1906 a 1909, la ley concedía un abono de 10 %, anual del impuesto total sobre el alcohol que se depositaba, bajo la inspección de la hacienda, para envejecer y transformar en *coñac*; este abono estaba justificado por el *duelaje* natural que sufre el alcohol en los toneles porosos de madera. Ocurrió entonces

impuesto a 270 liras por Hl de alcohol anhidro a 15°,56. en 1914 llegó a 330 liras y en 1919 se elevó a 500 liras.

También en las otras naciones el régimen fiscal del alcohol ha experimentado en estos últimos años algunas modificaciones, destinadas especialmente a aumentar los réditos fiscales de los diversos Estados (1).

un hecho raro: Italia se convirtió súbitamente en la nación más productora de coñac y el erario experimentó en pocos años una pérdida de más de 70 millones de liras, porque no sólo con la madera el alcohol no experimenta una pérdida anual de 10%, sino que los fabricantes se apresuraron a substituir los toneles de madera por otros de hierro o de cemento, con objeto de no tener pérdida alguna de alcohol, y resultarles así, al cabo de 10 años, todo el alcohol exento de impuestos; pero la ignorancia oficial llegó hasta el punto de bonificar a los fabricantes $\frac{1}{10}$ del impuesto cada año sobre una cantidad proporcional de alcohol no consignada en los depósitos. Cuando al cabo de algunos años fué desenmascarado el colosal engaño y el erario ya había perdido todos aquellos millones, todo el alcohol para coñac fué abandonado al gobierno, porque la correspondiente cantidad, no depositada, había ya sido vendida por los interesados sin pagar el impuesto de fabricación.

(1) Francia	Ptas. 220,—	1913	Ptas. 399457806
Alemania	» 154,37	1912	» 253640304
Inglaterra	» 711,—	1913	» 464885883
Austria-Hungria	» 94,50	1911	» 111934338
Bélgica	» 400,—	1912	» 54491920
Italia	» 270,—	1911	» 41452000
España	» 55,—	1913	» 18493927
Países Bajos	» 374,95	1911	» 82491600
Suecia	» 145,—	1913	» 32224800
Noruega	» 333,60	1913	» 7200000
Estados Unidos	» 245,36	1911	» 804551528
Suiza	monopolio	1912	» 7249125
Rusia	monopolio	1911	» 1587545296 (neto)
		o sea en total	» 2088352477

En *Italia* el impuesto sobre el alcohol ha dado al gobierno las siguientes sumas:

	1906	1907	1908	1909	1910	1912	1914
L.	38900108	30151326	14397564	23858000	38669215	47937807	32886440

En *España* el impuesto sobre el alcohol rindió a la Hacienda las siguientes cantidades en el último trienio: 15734817 ptas. en 1917, 17956985 ptas. en 1918 y 25808659 ptas. en 1919.

En *Alemania*, el impuesto de fabricación del alcohol común no desnaturizado, variaba, antes de 1909, de 80 a 90 ptas. por Hl, pero el impuesto del alcohol exportado se reembolsaba enteramente, y hasta en ciertos casos se llegaba a disfrutar una prima de exportación que ascendía a 11,50 ptas. Antes de 1909, el impuesto se aplicaba tomando por base el volumen del mosto y por esto se procuraba trabajar con mostos concentrados (hasta 25° Brix); desde 1909 se pagó sobre el volumen de alcohol anhidro producido, pero el impuesto variaba según la producción, que se establecía cada 10 años para cada fábrica (*kontingier-te Produktion*); sobre esta cantidad contingente la tasa era de 105 marcos por Hl anhidro; la producción superior pagaba en cambio 125 marcos; había además suplementos de tasa de 4 a 14 marcos para proteger las pequeñas fábricas, y así, un Hl de alcohol a 100% que por sí mismo costaría de 35 a 40 ptas., con los impuestos resultaba a 180-210 ptas. El gobierno alemán tenía en 1908-09 un ingreso por el impuesto sobre el alcohol de unos 203 millones de pesetas, y esperaba poder en lo sucesivo llegar a 350 millones. En Alemania, además de las concesiones del alcohol desnaturizado exento de impuestos para todas las industrias, se concedía también alcohol no desnaturizado exento de impuestos para los laboratorios científicos, para usos medicinales y para explosivos militares.

España importó en el último trienio: alcoholes y aguardientes 176 litros en 1917, 1632 en 1918, 2841 en 1919 por 1534 ptas.; licores y aguardientes compuestos 152616 litros en 1917, 67934 en 1918 y 170283 en 1919 por 737325 ptas. (proveniente especialmente de Francia, Gran Bretaña y Holanda); en el mismo trienio *exportó*: aguardiente común 21404 Hl en 1917, 3450 Hl en 1918, 3504 Hl en 1919 por 262800 ptas.; aguardiente anisado 14396 Hl en 1917, 6343 en 1918, 8898 en 1919 por 800820 ptas. (principalmente a Gran Bretaña); espíritu de vino 57848 Hl en 1917, 157537 en 1918, 49258 en 1919 por 4925800 ptas. (especialmente a Francia y Suiza); licores 23577 Hl en 1917, 25907 en 1918, 52819 en 1919 por 15845700 pesetas (especialmente a Inglaterra).

Utilización de los residuos de las destilerías. Todos los componentes de las materias primas que han servido para la producción del alcohol, menos los hidratos de carbono (azúcar y almidón), se encuentran en las *vinazas*, *vinotes* o *borlandas*, es decir, en los líquidos que quedan una vez destilado el alcohol.

Creíase antes que tales residuos constituían desechos agobiadores para el industrial (de 1 quintal de grano se obtenían hasta 6 Hl de vinazas) porque fácilmente y con rapidez comenzaban a pudrirse, y si se vertían en ríos o canales maleaban las aguas. En algunos casos excepcionales, se utilizan en estado acuoso o húmedo para el ganado, cuando las destilerías se hallan en grandes centros agrícolas, pero más comúnmente se evaporan y desecan y entonces son muy apreciadas como forraje seco, concentrado, rico en sustancias proteicas (1), dotado de un *coeficiente nutri-*

El alcohol de aguardiente y de licores importados en Alemania pagaba un derecho de entrada de más de 370 ptas. por quintal. En *Inglaterra*, el año 1907, el impuesto de fabricación produjo al gobierno un ingreso de 740 millones de pesetas.

En *Francia*, el alcohol destinado a la bebida pagaba un impuesto de 250 francos; el industrial estaba exento (como en Alemania) y se vendía a 0,45 francos el litro.

En *España*, el aguardiente y alcohol de vino (o de orujos y otros residuos de la vinificación) estaba sometido por la Ley de 10 de diciembre de 1908 al impuesto de 20 ptas. por Hl de volumen real y los demás aguardientes y alcoholes neutros al de 50 ptas., sin perjuicio de las cuotas del impuesto de consumos que establecieran los ayuntamientos, las cuales en ningún caso podrían ser superiores a 20 ptas. por Hl. Pero no habiendo llegado la recaudación a 15000000 de pesetas en 1909, el gobierno, autorizado por el artículo 23 de la citada ley, elevó a 25 pesetas por Hl la cuota del alcohol de vino y a 55 ptas. por Hl la de los demás aguardientes y alcoholes neutros (R. D. de 25 diciembre 1909).

(1) La composición media de los principales tipos de vinazas es la siguiente:

	Vinazas de remolacha		Vinazas de patata		Vinazas de centeno		Vinazas de maíz		Vinazas de sahina		Vinazas de cebada	
	líq.	sec.	líq.	sec.	líq.	sec.	líq.	sec.	líq.	sec.	líq.	sec.
Agua %	91,0	10-12	94,0	8-10	91,0	10-12	90,6	10-12	90,3	10-12	75,0	14,0
Substancias proteicas	0,9	6-7	1,6	18-24	1,9	22-28	2,0	24-26	2,0	24-26	4,0	20,0
» no nitrogenadas	7,2	60-65	2,6	45-55	5,2	48-52	4,9	35-40	5,1	30-34	10,0	46,0
» grasas		1,3-1,6	0,2	3-4	0,3	5-6	1,0	12-16	0,7	12-14	1,7	7,0
Celulosa	0,9	13-15	0,9	9-11	1,0	5-7	1,0	10-12	1,1	14-16	5,0	16,0
Genizas		10-12	0,5	1-2	0,6	4-6	0,5	5-6	0,8	7-8	1,3	5,0

tivo (razón de las substancias nitrogenadas a las no nitrogenadas) muy pequeño (1 : 3 hasta 1 : 5) (1). En las vinazas frescas, los $\frac{2}{3}$ de la porción que no es agua está disuelta, y $\frac{1}{3}$ está en suspensión. 100 Kg de patatas dan aproximadamente 10 Kg de vinazas secas, 100 Kg de malta dan unos 40 Kg y 100 Kg de maíz dan de 45 a 50 Kg.

Así se comprende cómo las destilerías han dado gran incremento a la cría del ganado y a la consiguiente abundante producción de estiércol, que ha contribuido a la fertilización de terrenos, áridos hasta entonces.

La desecación de las vinazas ha constituido siempre un problema difícil desde el punto de vista económico, porque contienen más de 90 % de agua, que tiene disuelta gran parte de los productos nutritivos; y la vinaza seca se vende a 10-14 pesetas el quintal. En muchos casos conviene renunciar a la porción líquida, reteniendo la porción sólida mediante filtros-prensas o centrífugas como las del azúcar. Pero si es imposible deshacerse de la parte líquida, aun después de haber adicionado cal o sulfato de hierro, etc., convendrá proceder a su evaporación, utilizando como manantial calorífico los humos calientes de las chimeneas, y acelerando la operación con agitadores de discos de gran superficie y ventiladores. Algunos realizan la evaporación al vacío, en aparatos provistos de agitadores y así obtienen notable economía de combustible (v. *Quim. inorgánica*, tomo II, págs. 76 y 83).

Entre los diversos sistemas de desecación de las vinazas (*Hatschek, Meeus, Porion y Méhay, Venuleth y Ellenberg, Theisen, Büttner y Meyer*, etc.), sólo expondremos el de *Donard y Boulet*, que ha tenido ventajosas aplicaciones en Francia y también en Italia en estos últimos tiempos.

Las vinazas sólidas, que han quedado sobre los filtros o en las centrífugas (adicionadas si es caso con el residuo de evaporación de la parte líquida filtrada) contienen todavía más de 50 % de agua y se conducen con transportadores mecánicos al aparato de desecación en el vacío (fig. 151) formado por un cilindro horizontal de fundición, giratorio alrededor del eje hueco, por el cual entra y sale el vapor; su longitud es de 2,50 m y su diámetro 2,50 m. Está revestido interiormente de tubos (superficie de calefacción, unos 60 m²) a los cuales llega vapor por *D* y de los cuales se descarga el agua de condensación sin que se ponga en contacto con la masa a desecar; por la parte opuesta, a través del eje hueco *G'*, se pone el interior del cilindro en comunicación con una bomba de vacío de doble efecto, para extraer el vapor procedente de la vinaza calentada al vacío de 700 mm mientras el cilindro gira lentamente (3 vueltas por minuto). Pueden cargarse 25 a 30 quintales de vinaza sólida cada vez y en menos de 4 horas la masa queda seca (con 15 % de humedad, y por con-

(1) Para los *fornajes* se admite que los *valores nutritivos* de las substancias proteicas, de las grasas y de las substancias no nitrogenadas digeribles, están entre sí en la proporción de 3 : 2 : 1, y por lo tanto se obtiene el *valor comercial* de un forraje, expresado en *unidades nutritivas*, sumando los siguientes productos: substancias nitrogenadas $\times 3$ + substancias grasas $\times 2$ + substancias no nitrogenadas, resultantes de la composición centesimal de los componentes digeribles.

siguiente, perfectamente conservable) y el consumo de carbón es de unos 150 Kg. De esta suerte, evitando el contacto con el aire durante el caldeo y desecando a temperatura relativamente baja (al vacío), el aceite contenido en las vinazas secas no se enrancia.

Como las vinazas secas de maíz contienen hasta 15 y aun 18 % de grasa, conviene a veces extraerla mediante los aparatos de costumbre, que describiremos en el capítulo de las grasas.

Son especialmente interesantes las *vinazas de las melazas* y de las *remolachas* porque contienen compuestos nitrogenados especiales (aminoácidos) y muchas sales potásicas utilizables como abonos o productos químicos. La evaporación de la porción líquida de tales vinazas puede realizarse en los aparatos ordinarios al vacío, y una vez alcanzada la concentración de

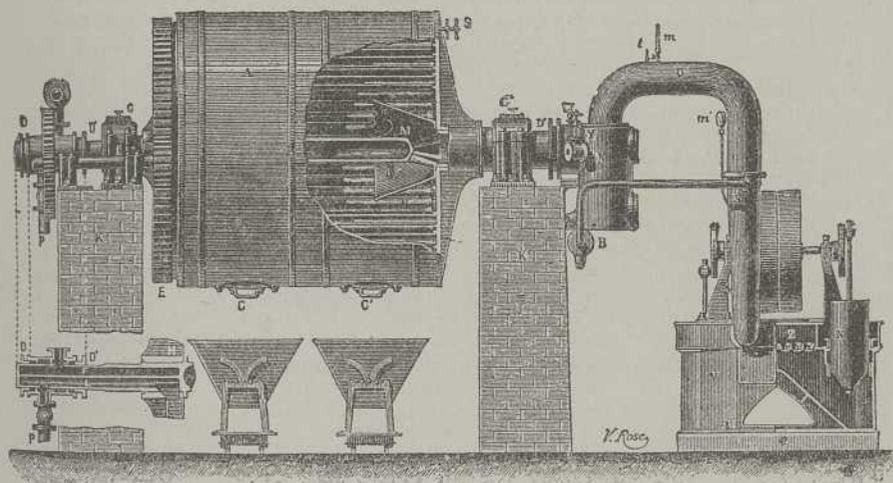


Fig. 151.

11-14° Bé, se evapora completamente la masa y se calcina el residuo en hornos especiales (tipo *Porion* en Francia y Bélgica) que son semejantes a los hornos de reverbero o de mufla usados en la preparación del sulfato sódico (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 243) con la precaución de moderar la calcinación para no fundir la masa, que se debe descargar aun carbonosa y blanda de suerte que arda después por sí sola, cuando se halle amontonada fuera del horno, hasta dejar una masa grísea que en Francia lleva el nombre de *salín* (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 51: manera de obtener de él el carbonato potásico) (1). De este modo todos los compuestos nitrogenados se pierden; pero en ciertos casos conviene utilizarlos para obtener de ellos cloruro metílico, de la manera que hemos descrito (pág. 177).

Últimamente ha adquirido gran importancia la utilización de las sustancias nitrogenadas de las vinazas: por las patentes Effront (1907) se

(1) Una muestra de una destilería italiana ha dado la siguiente composición: humedad 11 %; sustancias insolubles (carbón, arena, etc.) 10 %; K_2SO_4 9,5 %; KCl 18 %; K_2CO_3 43,7 %; Na_2CO_3 6,5 %; fosfato potásico 0,5 %.

utilizan los aminoácidos con procesos enzimáticos (1) para obtener ácidos orgánicos y sulfato amónico (a cada Hl de alcohol producido corresponden 25 Kg de sulfato amónico y 35 g de ácidos orgánicos, especialmente acético, propiónico y butírico). La refinería de azúcar de Dessau desde 1902 y la Sociedad Ammonia de Hildesheim desde 1904 utilizan los compuestos nitrogenados en estado de cianuro potásico y de sulfato amónico; la Sociedad Ammonia, en 1907, utilizaba ya 66 % del nitrógeno de las vinazas, produciendo cianuro potásico por 2 millones y medio de pesetas y sulfato amónico por medio millón.

(1) *Ehrlich* fué el primero en demostrar que la fermentación de los aminoácidos es producida por la *amidasa*; *Effront* (1908) halló que la amidasa se encuentra especialmente en los fermentos superiores de la cerveza y en las levaduras aerobias, las cuales son capaces, p. ej., de transformar en 72 horas a 40° todo el nitrógeno de una solución alcalina de asparragina y casi todo el nitrógeno de las mismas levaduras en nitrógeno amoniacal, con formación simultánea de ácidos orgánicos. Utilizanse especialmente las bacterias butíricas (o las que se encuentran a menudo en el terreno), las cuales obran en ambiente alcalino. En el establecimiento de Nesle (Somme), de 1911 hasta el año de la guerra europea, el proceso *Effront* fué aplicado con resultados satisfactorios. Las vinazas calientes tal como provienen de la caldera de las columnas rectificantes de las fábricas de espíritu se introducen en grandes recipientes de 900 Hl. donde se enfrían a 40-45°; se neutralizan los ácidos con cal o potasa bruta y se alcaliniza de modo que a cada litro correspondan 15-20 cm³ de sosa cáustica normal; se agrega un poco de colofonia (nota de la pág. 251) y luego las sustancias nutritivas para las bacterias, p. ej. 50-200 gr de sulfato de alúmina, 10-50 gr de fosfatos y cloruros de magnesio y de manganeso por cada Hl; después se agrega un cultivo puro de 5-7 % de bacterias de ácido butírico ya habituadas a los ambientes de vinazas concentradas; se hace pasar una corriente de aire durante 6-10 horas y entonces se inicia una viva reacción con desprendimiento de CO₂ e hidrógeno, y en tres días todo el nitrógeno orgánico queda transformado en amoniaco junto con diversas cantidades de trimetilamina, ácidos acético y propiónico, mucho ácido butírico, glicerina, ácido tartárico, cítrico, succínico, etc., en estado de sales potásicas. En el establecimiento de Nesle por cada Hl de alcohol puro 100 % se obtienen 30 Kg de sulfato de amoniaco, y de trimetilamina, 30 Kg de ácidos grasos, 4 Kg de ácido succínico, 2,5 Kg de ácido málico, cítrico y tartárico, 2,4 Kg de glicerina y 30 Kg de sulfato potásico. Destilando esta mezcla, bien alcalinizada, se desprende la trimetilamina y el amoniaco que se hacen pasar sobre una mezcla de sulfato amónico y de trimetilamina, con lo que el amoniaco gaseoso desaloja la trimetilamina del sulfato para formar sulfato amónico y se desprende entonces solamente la trimetilamina; ésta se fija en recipientes de agua o bien se hace pasar por un tubo a 1000° y se transforma en ácido cianhídrico (que luego da cianuros) y metano. El residuo alcalino que queda en la caldera de destilación se acidifica con ácido sulfúrico y se destilan los ácidos volátiles monobásicos (acético, butírico, etc., mientras los bibásicos y la glicerina no destilan) junto con algo de agua; al destilado se agrega el sulfato de alúmina anhidro necesario para absorber el agua, y así los ácidos se separan insolubles (no sería posible separarlos del agua por destilación) y luego se rectifican.

En la fábrica de Nesle en 1914 se producían 6000 Kg de ácido acético y 1000 Kg de ácido butírico diariamente. La glicerina y los ácidos bibásicos, junto con sulfato potásico, se recuperan evaporando a sequedad el residuo.

Un grave inconveniente del proceso *Effront* es el de despedir en todo el establecimiento y en sus alrededores pésimos olores insoportables y por este motivo en 1914 el establecimiento de Nesle fué cerrado.

Bebidas alcohólicas (1)

Vino. Corresponde el nombre de vino solamente al líquido obtenido por la fermentación alcohólica espontánea del mosto de uva fresca, sin haber experimentado adición alguna. La fermentación es espontánea por-

(1) **Alcoholismo.** He aquí el consumo medio anual por habitante, en litros de alcohol absoluto contenido en las siguientes bebidas alcohólicas (para el año 1905):

	<i>en la cerveza</i>	<i>en el vino</i>	<i>en el aguardiente</i>	<i>total</i>
Alemania . . . litros	4,8	0,66		
Austria-Hungría . . .	1,7	2,1	4,1	9,56
Francia	1,3	17,5	5,1	8,9
Inglaterra	8,3	0,2	3,5	22,3
Bélgica	8,7	0,6	2,3	10,8
Dinamarca	2,6	—	3,7	13,0
Suecia	2,3	0,06	7,0	9,6
Rusia	0,2	—	3,9	6,26
E. U. de América . . .	3,4	—	2,5	2,7
Italia	0,1	0,28	2,7	6,38
		12,0	2,0	14,1

En Suecia el consumo de alcohol en aguardiente era en 1830 de 27 litros. En Italia en 1874 fué de 6,5 litros y en 1898 de 10,23 litros. En Noruega el consumo de aguardiente fué de 40000 Hl en 1884, se redujo en 15000 en 1910 y aumentó en 1911.

El abuso de bebidas alcohólicas conduce a la ruina y a la decadencia a algunas naciones, porque es en gran parte la causa de despoblación y determina una verdadera aniquilación del organismo humano. El alcoholismo produce una disminución en la estatura, revelada en el aumento del número de inútiles para el servicio militar; conduce a la delincuencia y a la locura y vuelve al organismo fácilmente atacable por toda suerte de enfermedades, dejando sentir sus efectos hasta la tercera generación.

El alcohol obra como un veneno que excita y exalta en el primer periodo, intoxica después y deprime las facultades psíquicas más o menos permanentemente. El abuso de licores o del vino es la verdadera causa de muchos catarros intestinales, de ciertas lesiones viscerales, conduce a veces a la nefritis crónica, a enfermedades del corazón, a la hipertrofia e inflamación del hígado, a la cirrosis hepática, a la apoplejía cerebral, a la parálisis progresiva y con mucha frecuencia a la demencia.

Entre la clase obrera, se cree que el alcohol calienta y da mayores fuerzas durante el trabajo; es éste un toco error basado en la apariencia. El alcohol de los licores y del vino, apenas ingerido, es absorbido por la sangre mediante los vasos capilares y conducido al contacto de todas las partes de nuestro organismo; entonces, los centros nerviosos son más o menos atacados de parálisis y los vasos capilares, que serpentean bajo nuestra piel se dilatan, por lo cual invade a la propia piel mayor cantidad de sangre. En efecto, los bebedores presentan el rostro encarnado y encendido, y la sensación de un gran calor es solamente superficial; si el ambiente en que se encuentran es frío, se verificará más fácilmente la dispersión del calor del cuerpo. Esto explica que muchos borrachos adormecidos en las calles en invierno, mueran fácilmente de frío. *Nansen*, el famoso explorador de las zonas polares, con sus marineros, soportó fríos que llegaban a 52° bajo cero sin hacer nunca uso de bebidas alcohólicas y desaconsejándolas a sus acompañantes.

El Congreso internacional para las enfermedades del trabajo, celebrado en Milán en 1908, declaró que el uso del alcohol no es necesario para la alimentación del obrero y resulta nocivo en trabajos pesados y de fatiga. Para los efectos útiles en la ración alimenticia del trabajador, el alcohol puede ser ventajosamente

que en la misma uva se encuentra siempre depositado el *saccharomyces cerevisiae*. La literatura enológica y vitícola es bastante abundante para

substituído por el azúcar, el café o el te. El alcohol en el organismo puede ahorrar el consumo de grasa y por consiguiente el consumo de albuminoides, pero como alimento es carísimo y de poco efecto.—El que esté habituado al vino y a la cerveza puede usarlos con mucha moderación, aunque aquellas bebidas no acarreen ventaja alguna al organismo; el uso de licores debe proscribirse siempre y debe considerarse como un delito dar licores y aun vino a los niños, los cuales fácilmente se resienten de semejantes bebidas.

En estos últimos años se han fundado establecimientos que preparan *vino sin alcohol*, obtenido pisando las uvas y sometiendo a filtración y pasteurización (calefacción a 60°) el mosto para volverlo límpido e impedir la fermentación, conservándolo después en botellas esterilizadas, herméticamente cerradas. Estos vinos conservan el sabor y la fragancia de la uva y poseen un notable valor nutritivo, porque mantienen inalterado el azúcar de uva (15-20%). Sería de desear que tales iniciativas prosperasen, como en Suiza y en Alemania, donde se prepara también cerveza sin alcohol.

El alcohol ejerce también su acción venenosa sobre los gérmenes de la reproducción humana, y esto explica que aumente *lentamente* la población de las naciones que consumen mucho alcohol, o se mantenga estacionaria como en Francia, donde en 1898 los bebedores consumieron unos 150 millones de francos de las bebidas llamadas aperitivas (ajeno, bitter, etc.). En Inglaterra se expenden anualmente 1500 millones de pesetas de aguardiente y en Suiza 150 millones. En *Inglaterra* se expenden anualmente bebidas alcohólicas por 3500 millones de pesetas, en *Escocia* por 400 millones y en *Irlanda* por 350 millones; lo que corresponde a un promedio de 90 ptas. por habitante. Los despachos de bebidas alcohólicas en 1913 eran 141000 (uno por cada 330 habitantes). En 1913 en *Inglaterra* hubo 364400 procesos por embriaguez, murieron por alcoholismo 2802 hombres y 2074 mujeres, y por causa de alcoholismo ocurrieron 3605 suicidios y 2488 intentos de suicidio. A causa directa o indirecta del vicio de la bebida, mueren anualmente en *Francia* unos 45000 individuos, en *Alemania* 40000, en *Inglaterra* 50000, en *Bélgica* 20000 y en *Rusia* 100000.—*L. Ferriani* ha afirmado que en *Italia* ocurrieron en 1904, 627 casos de muerte debidos manifiestamente a alcoholismo agudo.

El Dr. *Marambat* declaró que en *Francia*, de 2950 delincuentes examinados, 2124 estaban alcoholizados (o sea 72%) y de los 121688 individuos que anualmente deben comparecer ante los tribunales, el 70% aproximadamente hacen uso exagerado de bebidas alcohólicas. En *Alemania*, el Dr. *A. Baer* halló que entre 32837 presos, 13706, es decir, 41,7%, tenían el vicio del abuso de la bebida; en *Suiza*, son alcohólicos 41%, y en *Inglaterra* 33% (10000 sobre 30000) de los condenados por los tribunales. En *Holanda* se atribuyen al alcohol los $\frac{1}{2}$ de los crímenes y en *Suecia* los $\frac{1}{4}$. Para *Italia*, demostró *Ferri* la existencia de paralelismo entre las líneas del vino y del delito, y el profesor *Marro*, en el estudio de 507 condenados, halló que 389 (es decir, 79%) estaban dados a las bebidas alcohólicas. En 1900-904 se comprobó que de 100 padres alcohólicos habían nacido 30 hijos criminales a la edad de 10 a 20 años. En diversas naciones se ha hallado que el 25% de los locos estaba formado por alcohólicos. En el hospital de la *Salpêtrière*, de *París*, se comprobó que de 83 niños atacados de epilepsia, 60 eran hijos de padres alcohólicos. En *Alemania* una comisión gubernativa demostró en 1912 que en los niños de los bebedores la mortalidad llega a 43%, mientras entre los hijos de los no bebedores es de 8%; además entre los hijos de los bebedores hay 10% de idiotas, 8,7% de epilépticos y 8,7% de enanos; la inteligencia se halló normal en 81,9% de los hijos de los no bebedores y sólo un 17,5% de los hijos de bebedores. En *Alemania*, anualmente 30000 personas sufren ataques de delirio alcohólico y otros disturbios cerebrales derivados del abuso de bebidas alcohólicas.—En 1874, en *Italia*, de 11746 locos, había 207 atacados de frenosis alcohólica; y en 1891, de 23544 locos, había 771 atacados del mismo mal. De una investigación practicada en 1907 por el Dr. *P. Amaldi* en 43 manicomios de *Italia*, resultó que de 38765 individuos asilados (22170 hombres y 16595 mujeres) los casos de psicosis alcohólica llegaban a 3398 (3075 hombres y 323 mujeres).

que podamos abreviar la exposición de este asunto. Las reglas para la buena fermentación alcohólica anteriormente señaladas podrían hallar

El alcoholismo en *Alemania* era una calamidad nacional ya en los siglos xv y xvi, cuando al consumo enorme de cerveza se añadió el de aguardiente de uva y más tarde el de espíritu de cereales y de patatas; desde el siglo xviii, cuando el alcohol de cereales y de patatas fué producido por la gran industria, el consumo como bebida aumentó extraordinariamente; en 1905 el consumo anual por bebidas alcohólicas se elevaba a 59 ptas. por habitante, o bien a 200 ptas. por persona adulta, de más de 15 años, equivaliendo a 3500 millones de ptas. para Alemania entera, o bien a más de 2000 millones para la clase obrera, correspondientes a 12 % de los salarios. A cada año corresponden 200000 procesos por embriaguez, y el 75 % de los delitos contra las personas a la embriaguez son debidos. En Alemania, no obstante, el consumo de bebidas alcohólicas descendió en 25 años de 6,2 a 3 litros por habitante; pero cada año ingresan en los manicomios 30000 individuos por alcoholismo, y mueren 1500 personas por delirio alcohólico. La cuestión del alcoholismo está estrechamente ligada con la cuestión social, porque en las clases obreras y entre individuos ignorantes y mal nutridos el alcohol causa especialmente más víctimas.

Los abstemios enferman más difícilmente y viven en general más, como lo demuestran las siguientes estadísticas inglesas de una sociedad de seguros de vida. Según las tablas de mortalidad de la «Sceptre Life Association» para once años (1884-94), se alcanzó el 57 % de la mortalidad prevista en la sección de templanza (abstemios), y el 81 % en la sección general (no abstemios). En períodos de enfermedades infecciosas, de cada 10 alcohólicos mueren 9 y de cada 10 abstemios mueren 2.

La mortalidad por alcoholismo en *Italia* en 1887 era de 16 por millón de habitantes y en 1908 había subido a 30,5. Las defunciones por alcoholismo crónico fueron en Italia 901 en 1908, 1408 en 1909, 975 en 1910 y 619 en 1912. En el manicomio de Mombello, en Milán, murieron en 1908 por alcoholismo crónico 83 hombres y 11 mujeres; para la provincia de Massa y Carrara demostró *Pellerano* que los $\frac{2}{3}$ de los casos de locura eran debidos al alcoholismo.

Entre tantos tristes beneficios de nuestra civilización colonizadora, debe apuntarse también la exportación de nuestra prerrogativa alcoholista, que ha hecho estragos en las poblaciones indígenas del Africa, hasta el punto de que el Congreso internacional contra el alcoholismo celebrado en Bruselas en 1899 y 1906, tomó diversas medidas coercitivas y fiscales para salvar la raza negra del Africa de esta terrible calamidad. Muchos remedios se han propuesto contra el alcoholismo, casi todos ellos ineficaces si se toman aisladamente, pero útiles, en cambio, si se aplican combinados.

La elevación del precio de las bebidas alcohólicas y la disminución del número de las tabernas o «Tiendas de vinos» ha resultado ser casi del todo inútil en Francia, Bélgica e Inglaterra. Sin embargo, el último fuerte aumento de la tasa sobre el alcohol ha hecho disminuir en $\frac{1}{3}$ el consumo del destinado a licores y ha disminuído también el consumo de cerveza de 31,4 a 25,8 litros por habitante y año, pero aumentó el consumo del vino y del te. En los Estados Unidos de América, las enormes tasas sobre el alcohol no redujeron el consumo de licores. La campaña de la *moderación* en el uso de bebidas alcohólicas, tal como se ha realizado durante largo tiempo en América, en Inglaterra y en Bélgica, ha tenido por resultado una general desilusión, y en cambio ha sido de un efecto tangible y satisfactorio la predicación de la *abstinencia* completa, en cuestión de bebidas alcohólicas. Suecia ha obtenido buenos resultados monopolizando completamente el alcohol y los licores y concediendo la apertura de despachos a personas de confianza a las cuales da amplias facilidades y beneficios por el consumo de otras bebidas y alimentos, pero no da beneficio alguno por la expendición de bebidas alcohólicas, y las hace responsables de los casos de embriaguez que ocurran en sus establecimientos. El ejemplo ha sido en parte imitado por América y por Inglaterra y está coadyuvado por las numerosas asociaciones de abstinencia, que abren numerosísimos despachos, cafés, fondas, albergues, etc.,

ventajosa aplicación en la vinificación, pero por este lado queda todavía bastante por hacer, aunque en algunas regiones los procedimientos de vinificación sean en la actualidad verdaderamente racionales, y en algunos casos se haya aplicado con ventaja la fermentación con fermentos seleccionados de determinados tipos de vinos, que comunican a la masa algo del sabor y del aroma de los tipos de los cuales proceden.

El mosto de uva tiene una densidad de 1,08 a 1,10 y contiene 70 a 86 % de agua, 16 a 36 % de azúcar (glucosa y levulosa, que reducen el reactivo de Fehling), 1 a 3 % de crémor tártaro, ácido tartárico, ácido málico y ácido tánico, 0,4 a 1 % de materias colorantes, aromáticas, extractivas, gomosas, proteicas y sales minerales. Si los mostos se deben transportar a grandes distancias, se concentran en el vacío o por congelación, o bien se interrumpe momentáneamente la fermentación, filtrándolos. Un quintal de uva da 60 a 70 litros de mosto y 30 a 35 Kg de orujo no exprimido ó 16 a 20 Kg exprimido.

Por la fermentación en lagares abiertos, el azúcar se transforma en 7 u 8 días, más o menos completamente, en alcohol, desprendiendo grandes cantidades de CO₂ y produciendo también siempre algo de glicerina y muy poco ácido succínico, etc. Con más de 25 % de azúcar se obtienen *vinos dulces*, con menos azúcar se obtienen *vinos secos*. La fermentación no puede dar vinos con más de 15 ó 16 % de alcohol, porque por encima de este límite mueren los fermentos. Después de la fermentación tumultuosa, cuando el vino está contenido en toneles de castaño o de roble, continúa todavía una fermentación lenta, que casi cesa al llegar el invierno, y entonces, con el descenso de temperatura y el enriquecimiento en alcohol, se depositan los fermentos y parte del tártaro (poco soluble en líquidos alcohólicos). En la primavera se transvasa el vino limpio a toneles bien limpios, sulfurados si conviniere y mantenidos siempre llenos. Así puede ser entregado al comercio, o aun cabe dejarlo envejecer en toneles, haciéndole sufrir la clarificación (es decir, agitándolo con albúmina y un poco de tanino y dejándolo reposar) y sucesivas transvasaciones y filtraciones durante uno o varios años, antes de ponerlo en botellas bien limpias y bien cerradas a máquina con tapones de corcho parafinados. Con el tiempo el vino adquiere un aroma agradable por la eterificación de pequeñas cantidades de alcohol, y este proceso se acelera a veces mediante la *pasteurización*, es decir, haciendo pasar rápidamente el vino por serpentinales calentados a unos 60°, y así se logra también el fin de impedir el desarrollo de ciertas enfermedades incipientes, que de otra suerte acabarían por estro-

donde se venden los mejores productos y los mejores alimentos a precios excepcionalmente bajos, pero de cuyo negocio está absolutamente desterrado el uso de bebidas alcohólicas. Otro factor eficaz en la lucha contra el alcoholismo es la educación y la explicación de todos los daños de esta costumbre; en las escuelas, en las iglesias, en los cuarteles, en las calles, en los talleres, en las fábricas, en los libros, en las revistas, en los diarios, en los anuncios, donde quiera que sea, se debería emprender una campaña inteligente contra las bebidas alcohólicas, porque como dijo Gladstone en la Cámara de los Comunes: *el alcoholismo causa más estragos en nuestros días que las tres plagas históricas: el hambre, la peste y la guerra, porque diezma más que el hambre y que la peste y mata más que la guerra y en todo caso constituye una deshonra, rebajando a menudo al hombre a un nivel inferior al del bruto.*

pear el vino (acetificación, etc.). Obtiénense *vinos espumosos* en botellas, saturándolos en frío con anhídrido carbónico durante el embotellamiento, o embotellando vinos dulces, cuya fermentación prosigue lentamente en las botellas cerradas; en este caso los vinos forman un poso en el fondo de la botella.

Para obtener tipos de vinos constantes para el gran consumo, en Francia se han instituido hace pocos años las llamadas *vinerías*, grandes empresas enológicas que recogen la uva o el mosto de regiones enteras, formando después de estrujarla una mezcla única, e impiden su fermentación saturándola en frío con anhídrido sulfuroso (70 gr de SO_2 líquido por Hl); de esta suerte, fermentos, mohos, bacterias y malos olores son destruidos, y los mostos se pueden conservar durante meses y meses en recipientes cerrados.

Cuando una parte del mosto se quiere transformar en vino, se calienta a $50-60^\circ$ en el vacío, dejándolo caer en una especie de columna rectificante (*Barbet*, D. R. P. 195235 de 1906) para desprender y recuperar el anhídrido sulfuroso, y luego se agregan fermentos seleccionados, u otro vino rico en fermentos y así se obtienen vinos notablemente mejores y de tipo homogéneo, pero algo ricos en sulfatos. Estos mostos desulfurados, creemos que también podrían utilizarse como *vinos sin alcohol*. Existen también fermentos especiales, capaces de destruir el SO_2 en los mostos y de iniciar la fermentación. En Italia, en 1909 y 1910 se hizo mucha propaganda en favor de las *vinerías*, pero no se logró llegar a implantar un ensayo en grande.

Los *componentes* más importantes del vino oscilan cuantitativamente entre límites muy amplios a causa de la diversa calidad de las vides, de los terrenos, de los climas, del sistema de vinificación, y de las diversas cosechas (ciertos vinos contienen también manganeso, hasta 27 mg por litro).

Es difícil, por lo tanto, descubrir la adición artificial, a los vinos, de sustancias que ya están en ellos naturalmente contenidas, y así, la adición de agua, de alcohol, de glicerina, de azúcar, de tártaro, etc., son difíciles de reconocer si no se exceden aquellos límites. Los *vinos naturales* pueden contener de 8 a 16 % de alcohol, de 1,6 a 4 % (para vinos secos y hasta 20 % y aun más para vinos dulces) de extracto seco (obtenido evaporando en baño maría un volumen dado de vino y desecando en una estufa el residuo a 100°), de 0,5 a 1,5 de varios ácidos y tártaro (expresados en ácido tartárico); la glicerina oscila entre la séptima y la catorzava parte del alcohol; las sustancias minerales (*cenizas*, obtenidas por calcinación del extracto seco), de 0,15 a 0,45 %. Claro está que estas oscilaciones son menos amplias si se consideran y cotejan entre sí solamente vinos de determinada calidad, región y cosecha. En Italia se establecieron los siguientes límites *mínimos* legales que deben ser alcanzados por un vino para que pueda ser declarado natural (salvo casos excepcionales en que se demuestre que vinos *genuinos* de la misma procedencia y cosecha tengan realmente una composición con límites inferiores): alcohol, en vinos blancos 8 % en volumen, en vinos tintos 9 %; extracto seco sin azúcar, blancos 1,6 %, tintos 2,1 %; acidez total expresada en ácido tartárico: blancos 0,5, tintos 0,6 (ó 0,33-0,39 expresada en ácido sulfúrico); cenizas: blancos 0,15, tintos 0,20; alcalinidad de las cenizas en cm^3 de álcali

normal, por litro: blancos 11, tintos 16 cm³; la glicerina debe formar de $\frac{1}{7}$ a $\frac{1}{14}$ del alcohol (en peso) y la razón entre cenizas y extracto (para vinos no dulces, o dulces una vez restado el azúcar) debe ser aproximadamente 1 : 10; el *enyesado* (1) expresado en ácido sulfúrico no debe exceder de 2 ‰.

En España se admiten los siguientes límites en la composición de los vinos: cloruros, expresados en NaCl, hasta 1 gr por litro; sulfatos, en SO₄K₂, hasta 2 gr (para los vinos generosos, hasta 4 gr y más); SO₂ total hasta 200 mg p. l, SO₂ libre, hasta 20 mg; no se tolera otro antiséptico que SO₂; se tolera la adición de alcohol de vino.

En Francia, y también en Italia, para juzgar si está aguado un vino, se suma el ‰ de alcohol, en volumen, con la acidez total ‰₁₀₀, expresada en SO₄H₂, y debe obtenerse en los vinos tintos 13,5 y en los vinos blancos 12,5 (en Milán se tolera 12,5 para los tintos y 11,5 para los blancos). En la República de Cuba se ha fijado en 13 el límite inferior. Los vinos débiles en alcohol o pobres en tártaro, se conservan difícilmente en verano. Un vino débil puede mejorarse mezclándolo con vinos más fuertes o concentrándolo por congelación, porque entonces se separa solamente agua en forma de hielo (método empleado ya en la edad media).

Se tiene a veces en cuenta también la *regla de Halphen* (1906-1913), cuyos resultados fueron alternativamente ponderados y depreciados (*Issoglio y Possetto* 1914, *Astruc y Mahoux* 1908-1911, *Prandi* 1914, *Pratolongo* 1917, *Scurti y Rolando* 1917, *Galeazzi* 1916, etc.), y según la cual la razón entre la acidez fija (expresada en ácido sulfúrico y aumentada en 0,7) y el grado alcohólico en volumen debe dar un valor x que no difiera más de 0,120 del valor teórico calculado del grado alcohólico y , esto es, $x = 1,160 - 0,07 y$; así para un vino con 10,2 ‰ de alcohol y 3,88 de acidez

(1) Para prevenir ciertas enfermedades en los vinos y a las cuales están especialmente sujetos los vinos meridionales pobres en acidez, se recurre a la adición de sulfitos o metabisulfito (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 49), que aumentan en el vino la cantidad de ácido sulfúrico y de sulfatos. Algunos vinos se conservan límpidos mientras se mantienen en toneles cerrados; pero expuestos al aire se enturbian y ennegrecen; esta enfermedad, llamada *casse*, se previene con la adición de metabisulfito potásico, el cual impide también las fermentaciones secundarias. Para conservar mejor en verano ciertos vinos débiles en toneles con espita, se agrega sulfito de calcio, que desprende lentamente anhídrido sulfuroso.

Para aumentar la conservabilidad de ciertos vinos se usa el *enyesado*, que consiste en agregar al mosto en fermentación cierta cantidad de yeso (sulfato de calcio); pero en las diversas naciones el enyesado está limitado por la ley, porque se le considera nocivo para la salud, y en consecuencia no se tolera una cantidad de sulfatos en conjunto superior a 2 gr por litro (calculados como sulfato neutro de potasio). Créase que el yeso formaba con el crémor bitartrato de calcio insoluble y tartrato ácido de potasio, pero en vez de este último parece más segura la formación de sulfato neutro de potasio: $2 C_4 H_5 KO_6 + Ca SO_4 = C_4 H_4 O_6 Ca + C_4 H_6 O_6 + K_2 SO_4$ (*Magnanini y Ventura* 1902, *Bussy y Buignet* 1865, *E. Pollacci* 1878, *Roos y Thomas* 1896, *E. Manzato* 1896 y especialmente *A. Boruträger* 1917 y 1918). Para corregir la incipiente acidificación del vino se puede agregar tartrato neutro de potasio, o mejor carbonato potásico calculado sobre la cantidad de ácidos volátiles presentes (ácido acético, etc.) y procediendo luego a una clarificación.

fija, $x = \frac{3,88 + 0,7}{10,2} = 0,449$, mientras que el valor teórico sería $1,160 - (10,2 \times 0,07) = 0,446$.

A veces, el vino nuevo posee olor y sabor a huevos podridos (sabor de azufre) y más precisamente de H_2S ; se corrige este defecto transvasando el vino a toneles en los cuales se ha quemado azufre ($= SO_2$), porque $2 H_2S + SO_2 = 2 H_2O + 3 S$ (1).

Del orujo que queda después de la vinificación, se puede extraer todavía algo de vino, más áspero, exprimiéndolo con fuerte presión en prensas especiales y extrayendo luego del residuo aguardiente y tártaro.

El ensayo o análisis del vino se limita ordinariamente a la determinación del alcohol (pág. 261, a la del extracto seco, a la de las cenizas, de la glicerina, del enyesado, de la acidez total, de la coloración y de diversas sofisticaciones eventuales. El análisis completo del vino se halla descrito en el tomo II del tratado de *Química analítica aplicada*, por V. Villavecchia (G. Gili, editor).

ESTADÍSTICA. Francia, Italia y España son las naciones que producen más vino. De Italia, se tienen las estadísticas más contradictorias; p. ej. la producción de 1909 que se había señalado oficialmente como de 40 millones de Hl, fué oficialmente corregida en 1910, igualándola a 60 millones. En algunas naciones la invasión filoxérica ocasionó fuertes descensos en la producción (2).

(1) Para desulfurar el mosto y el vino acostumbran algunos adicionar pequeñas cantidades de *urotropina* (*exametilentetramina*), la cual se descompone en amoníaco y aldehído fórmico, y este último fija el anhídrico sulfuroso; esta adición se puede reconocer, según Fonze-Diacon y Bonis (1910) destilando 25 cm^3 de vino, previamente adicionado de 3 gotas de ácido sulfúrico, recogiendo los primeros 5 cm^3 destilados, acidificándolos con 1 cm^3 de ácido sulfúrico y observando si tiñen una solución de fucsina decolorada con SO_2 . El residuo de la destilación se alcaliniza con hidrato de magnesio y se destila recogiendo los vapores condensados en un volumen dado de ácido sulfúrico $\frac{1}{10}$ normal, valorando luego el exceso de ácido para saber cuánto amoníaco de la urotropina destiló.

La urotropina se puede descubrir aun en la dilución de 1 : 500000 con adición de cloruro mercúrico, que forma un precipitado en forma de estrellas de varios rayos. En el vino blanco se obtiene la reacción directamente, previa adición de un poco de ácido clorhídrico; el vino tinto se agita primero con acetato de plomo sólido, luego con fosfato sódico, y en el filtrado se ensaya la reacción del $Cl_2 Hg$. La leche se acidifica con HCl , se agita con sulfato amónico sólido, se filtra y si está turbia se sacude con éter de petróleo y después se ensaya la reacción (L. Rosentkeler 1913).

(2) La *filoxera* (*Phylloxera vastatrix* y *Ph. vitifolia*) es un insecto afín de los áfidios de aprox. 1 mm de longitud; vive sobre las raíces y también sobre los pámpanos y sarmientos de la vid, determinando su rápida muerte, por ennegrecimiento y descomposición de las raíces. En Europa la filoxera se difundió merced a los pies infestados provenientes de América. Francia de 1876 a 1889 fué devastada, sin valer los usuales remedios (inundación, sulfuro de carbono, tritio-carbonato potásico, etc.: *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 705, y tomo II, pág. 54), dada la violencia de la invasión, por lo que Francia tuvo que extirpar gradualmente casi todos sus viñedos, substituyéndolos con vides americanas resistentes a la filoxera y sobre las cuales se injertan las usuales renombradas variedades francesas que dan uvas del mismo valor que las antiguas cepas. En 1881 fué suscrita en Berna una Convención antifiloxérica para la defensa común contra esa plaga; Italia se adhirió a la Convención en 1888. Hungría fué también duramente atacada por la filoxera, y la producción de vino que había llegado a 7 millones

BEBIDAS ALCOHÓLICAS

		<i>Francia</i>	<i>Italia</i>		
		producción	producción	exportación (1)	
1875	HI	83000000	28000000	363000	
1879	»	25000000	34000000	1075000	
1884	»	34781000	21000000	2380000	
1887	»	24333000	34000000	3603000	(2800000 a Francia)
1889	»	23000000	22000000	1440000	(ruptura del tratado comercial con Francia 1887).
1893	»	59000000	32000000	2362000	(750000 HI a Austria-Hungría, 300000 HI a Suiza, 426000 a América).
1897	»	32000000	28000000	2400000	
1901	»	58000000	44000000	1334000	
1902	»	—	35000000	2164000	(976300 a Austria-Hungría).
1903	»	39884000			
1904	»	—	42000000	1200000	(pérdida del mercado austro-húngaro con el nuevo tratado de comercio).
1905	»	57000000	28000000	980000	(por valor de 35 millones de liras).
1906	»	62000000	30000000	710000	
1907	»	66070000	54000000	920000	
1908	»	66500000	52000000	1200000	
1909	»	66000000	61800000	1450000	(Francia tiene una superficie de viñedos de 1625630 e Italia de 3500000 hectáreas).
1910	»	28723000	29293000	1812000	(por 60 millones de liras).
1911	»	53879156	42655000	960722	(y por L. 10000000 de vino embotellado).

(de ellos 8900000 en Argelia y 160000 Córcega)

de HI en 1880, bajó en 1902 a 2 millones. También en Italia la invasión filoxérica progresó de una manera impresionante, como hacen ver las siguientes cifras:

	viñedos afectados Ha	2458 en	3 municipios
1879			
1889	»	75612	264
1899	»	351033	908
1909	»	410260	2548
1911	»	605305	2880

(1) Los países de destino del vino exportado por Italia y las correspondientes cantidades fueron:

		1909	1910	1911	1912	1913
Francia	HI	43725	73569	45446	23679	235578
Alemania	»	193960	93868	85130	19022	46640
Suiza	»	922950	637300	332415	200000	569465
Egipto	»	32000	23420	9620	7000	8300
Argentina	»	211620	241900	165977	153720	148954
Brasil	»	129589	156226	136980	176685	186485
Estados Unidos	»	138180	126522	70200	73320	99224
Otros Países	»	124613	140887	111760	84200	117985

Puede ser interesante conocer de qué naciones importa el vino Suiza:

Países		1906	1908	1910	1912	1913	1914
Italia	HI	137843	493000	921840	200000	570000	693000
Francia	»	273731	363769	216909	—	—	—
España	»	123587	415052	422775	—	—	—
Austria	»	53411	69634	110608	—	—	—
Grecia	»	9370	12209	64874	—	—	—

	<i>Francia</i> producción	<i>Italia</i> producción exportación		
1912 »	63831000	44123000	863970	(por 36 millones de liras).
1913 »	52000000 (en Argelia)	52240000	1466600	(por 61 millones de liras y 13 " " " " vino embotellado).
1914 »	70134160 (en Argelia)	43000000	1785500	
1915 »	25000800 (Guerra europea)	19000000	742000	
1916 »	44800000 (de ellos 8800000 Argelia)	39000000	398000	(por L. 32000000)
1917 »	42000000 (con Argelia)	48000000	1024000	(por L. 96000000).
1918 »	—	36408000	2560000	(por L. 24000000 además de 14000000 liras vino embote- llado).
1919 »	—	30000000		

España, en 1903-1907, tuvo dedicado al cultivo de la vid un promedio de 1454494 Ha.

La producción media de uva en Italia, de 1909 a 1916, fué de 64 millones de quintales anuales; en 1912 de 67 millones de quintales y en 1913 de 80 millones.

Italia importa por término medio 9000 centenares de botellas de vinos finos por valor de 2500000 liras (1).

La producción mundial de vino en 1902 fué de 126000000 de Hl, de los cuales correspondieron, 16 millones a España; 5200000 a Austria; 2 millones a Hungría; 5 millones a Portugal; 3500000 a Argelia; 2 millones a

(1) La producción de vino de las otras naciones viene dada por las siguientes cifras (en millares de Hl):

	1902	1907	1908	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1915
Alemania.	2000	2492	3135	2020	816	2922	2019	1005	921	2698
Austria.	5200	4250	8142	6252	2546	3836	3970	4352	3615	—
Hungría.	2000	3792	8023	4364	2764	4939	—	—	—	—
Bulgaria.	2300	866	1643	1318	770	551	715	—	—	—
España.	16000	18384	18557	14716	11283	14747	16465	17105	16168	8789
Grecia.	1000	—	—	—	—	3230	—	—	3182	3042
Portugal.	5000	—	6869	—	—	4074	—	—	—	4910
Rumanía.	2700	967	2283	1270	1713	993	1589	1518	660	1670
Rusia.	2300	—	—	—	2310	—	2600	—	—	—
Serbia.	500	536	856	894	153	—	—	—	—	—
Sulza.	—	681	925	408	408	854	903	264	507	870
Córcega.	—	—	251	1944	1934	159	147	—	125	42
Argelia.	—	7853	7803	8228	8414	8833	—	—	—	—
Túnez.	—	357	345	350	250	440	290	300	200	125
Turquía y Chipre	2000	—	—	—	—	—	1800	—	—	—
Argentina.	1500	2843	3350	3900	3817	4085	5000	5144	4823	4515
Chile.	2500	1893	2260	2227	1331	1964	2262	2943	3080	1614
Uruguay.	—	185	162	170	147	105	194	165	165	114
Australia.	327	202	250	209	266	226	277	214	—	—
Estados Unidos .	1100	—	—	11660	—	—	—	—	—	—

(Q. uva)

Produc. mundial 126000 142000 161500 157500 89850 127500 144000 138000 146000 105500

En Milán en 1909 entraron pagando derechos 1 millón de Hl de vino, correspondiendo 200 litros por habitante y el municipio cobró unos 11 millones de liras como impuesto.

En Hungría en 1880 la producción era de 7 millones de Hl y luego disminuyó rápidamente a causa de la extensión de la filoxera, para recobrar más tarde su antiguo valor, a medida que avanzaba la plantación de vides americanas.

Alemania (años atrás había llegado a 3700000 Hl, en 1906 fué de 1636000 y en 1907, con una superficie de 118600 hectáreas de viñedos, se elevó a 2492000 Hl), 2300000 a Rusia; casi 2 millones a Turquía y Chipre; casi 1 millón a Grecia y sus islas; 2300000 a Bulgaria; 2700000 a Rumania; $\frac{1}{2}$ millón a Servia; 1100000 a los Estados Unidos; 1500000 a la Argentina; 2500000 a Chile; 350000 al Brasil; 327000 a Australia, etc. La producción mundial en 1909 estaba evaluada en 160 millones de Hl.

El consumo medio por habitante es de 144 litros en Francia, 121 en Italia y 116 en España.

La exportación española fué en 1909 de unos 1635000 Hl por 64827000 pesetas, en 1910 de unos 2726000 Hl por 100046000 Ptas. y en 1911 de unos 3273000 Hl por 190212000 Ptas. (1).

Italia en 1905 exportó a Alemania 124000 quintales de uva de mesa, mientras Francia exportó sólo 78000 quintales (2); en cambio Italia exportó a Alemania en 1892 unos 260000 Hl de vino y en los años sucesivos exportó cada vez menos (3).

En septiembre de 1919 se aplicó en Italia un impuesto de 12 liras por Hl al vino producido y al residuario de 1918.

Marsala. Es un vino licoroso fabricado por vez primera en Trapani, en 1773, por *J. Woadhouse* de Liverpool, en competencia con el vino *Madera*, celebrado en todo el mundo; en 1812 se agregó otro gran establecimiento: el del inglés *Benjamin Ingham* y en 1840 surgió la fábrica de *Vicente Florio*, que después fué la más célebre. La materia prima para fabricar marsala es el vino blanco trapanés de 13° de alcohol (de las vides *catarrato* e *inzolia* mezclado con *vernaccia* y *catanesa*) al cual se agrega (en cantidad variable con los diversos tipos de marsala) el *cotto* (hervido) o mosto de uva blanca muy madura, concentrado en calderas abiertas, hasta

(1) *Exportación española de vino ordinario en el trienio 1917-19:*

	1917	1918	1919		Principalmente destinado a
	Hl	Hl	Hl	Ptas.	
Vino tinto común en pipas y vagones-cubas	5618843	1942805	4531062	113276550	Francia, Bélgica, Italia
Id. en botellas	1211	2564	4146	165840	Cuba, México, Francia
Vino blanco común en pipas y vagones-cubas.	311570	404502	960725	33625375	Francia, Suiza, Inglaterra
Id. en botellas	1692	5023	9095	409275	Cuba, Argentina, México
TOTAL	5933316	2354894	5505028	147477040	

(2) *Exportación española de uvas:* 1.° uvas frescas: 49339172 Kg en 1911, 37252358 Kg en 1912, 59857862 Kg en 1913 por 20950252 ptas.; 46319259 Kg en 1916, 16789689 Kg en 1917, 31071283 Kg en 1918, 30864489 Kg en 1919 por 10802571 ptas. (especialmente a Inglaterra, Estados Unidos, Francia y Dinamarca); 2.° uvas estrujadas: 17236841 Kg en 1911, 17691766 Kg en 1912, 32115465 Kg en 1913 por 4817320 ptas.; en 1916, 17 y 18 no hubo exportación; en 1919 fué de 11756 Kg por 1763 ptas. (a Francia); 3.° pasas: 28280512 Kg en 1911, 17277649 Kg en 1912, 21666951 Kg en 1913 por 11916822 ptas.; 19092342 Kg en 1916, 8563191 Kg en 1917, 16767589 Kg en 1918, 22447922 Kg en 1919 por 12346357 ptas. (especialmente a Francia, Inglaterra, Suecia, Dinamarca y Noruega).

(3) Los derechos de importación que las diversas naciones aplican a los vinos italianos son los siguientes: Alemania, 36 pesetas por quintal; Bélgica, 23 pesetas; Holanda, 42,50 pesetas; Inglaterra, 28,50 pesetas para vinos con menos de 14,84 % de alcohol y 68,42 ptas. para vinos más alcohólicos; Rusia, 56,16 ptas.; Estados Unidos de América, 68,42 pesetas, e Indias Inglesas, 42 pesetas.

evaporar los $\frac{2}{3}$, luego se agrega, en cantidad variable, el *sifón*, obtenido llenando una cuba hasta los $\frac{3}{4}$ con mosto límpido de uva blanca muy madura y el $\frac{1}{4}$ restante con alcohol puro (exento de impuestos si se destina a la exportación) y una vez mezclado se deja envejecer para la formación del aroma del marsala. De las diversas proporciones en que se mezclan los tres componentes citados, se obtienen las diferentes marcas de marsala: la *marca Italia* que es la menos alcohólica (16-17°), la *marca Inghilterra stravecchia*, que es la más fuerte (hasta 24° de alcohol), y la *marca Margherita* y la *Garibaldi* que son de grado intermedio y más dulces.

Italia en 1904 exportó 30540 Hl de marsala en pipas por 2300000 liras; en 1905, 20765 Hl por 2082000 liras, y 51600 botellas por 51000 liras; en 1906, 26800 Hl; en 1907, 27677 Hl, en 1908, 24900 Hl; en 1909, 24800 Hl por valor de 2440000 liras, además de 136000 botellas; en 1910 la exportación fué de 32500 Hl; en 1912 de 30381 Hl y en 1913 de 28695 Hl por 2582550 liras además de 3000 Hl embotellado por 480000 liras.

Vermouth. Antiguamente sólo se preparaba en Toscana, pero ahora se fabrica casi exclusivamente en el Piamonte, donde esta industria fué iniciada en 1835 por *José Cora* y *A. Marendazço*.

La primera materia para fabricar vermouth es el vino moscatel de Asti y del alto Monferrato, que tiene 6-11% de alcohol y 2-4% de azúcar; mézclase luego con 2-5% de *concia* o infuso vinoso de drogas aromáticas, en las cuales predominan el ajenjo, mezclado con cálamo, enebro, genciana, etc., y finalmente se agrega alcohol hasta alcanzar 15-18% y azúcar hasta la densidad de 6-9° Bé (en Italia, si el producto se destina a la exportación, se restituye 90% de los impuestos sobre el azúcar y el alcohol). También se prepara vermouth espumoso saturándolo en frío con CO₂ a presión. No hay que decir que en la fabricación del marsala y del vermouth se siguen las racionales prescripciones de la enotecnia moderna (1).

La producción piamontesa del vermouth oscila alrededor de 300000 Hl, de los cuales se exportaron (principalmente hacia América) 12400 Hl en pipas y 31214 Hl en botellas en 1902; 10000 Hl en pipas por 600000 liras, y 53500 Hl en botellas por 5600000 liras, en 1905; en 1906, 8960 Hl en pipas y 64980 en botellas; en 1907, 8600 Hl en pipas y 77800 en botellas; en 1908, 7874 Hl en pipas y 83300 en botellas; en 1909, 10176 Hl en pipas por 692000 liras y 100000 en botellas por 11623000 liras, En 1910, 20400 Hl en pipas por 1326000 liras y 173670 en botellas por valor de 19000000 liras; en 1911, 25000 en pipas y 94000 en botellas; en 1912, 32000 en pipas y 131500 en botellas y en 1913, 34300 Hl en pipas por 2984000 liras y 133600 Hl en botellas por 18000000 liras.

Los vinos licorosos o generosos españoles de más nombradía son los de Jerez, los de Málaga, los de Alicante, la malvasía de Sitjes (Barcelona), etcétera. La exportación de vinos amontillados y olorosos de Jerez, en

(1) En Italia, y tampoco en el extranjero, no se puede teñir el vermouth con colores de anilina, pero la oficina municipal de higiene de Milán limita la prohibición al *vino vermouth*, pero tolera la coloración si se declara simplemente *vermouth*, por asimilarlo entonces a los licores.

pipas, fué en 1909 de unos 8000 Hl por 955000 Ptas., en 1910 de 11500 Hl por 1390000 Ptas. y en 1911 de 23000 Hl por 2758000 Ptas.; y en botellas: 5817 Hl en 1909 por 872590 Ptas., 7579 Hl en 1910 por 1136855 Ptas. y 8465 Hl en 1911 por 1269750 Ptas. La de los demás vinos jerezanos y sus similares, en pipas, fué de 181500 Hl en 1909 por unos 10000000 Ptas.; de 182000 Hl en 1910 por 10000000 Ptas.; y de 104000 Hl en 1911 por 5720000 Ptas.; y en botellas: 5959 Hl en 1909 por 417188 Ptas., 7613 Hl en 1910 por 532883 pesetas y 5159 Hl en 1911 por 361130 Ptas. La exportación de vino de Málaga y sus similares, en pipas, fué de 206000 Hl en 1909 por 16500000 Ptas.; de 218000 Hl en 1910 por 17400000 Ptas.; y de 84700 Hl en 1911 por 6774000 pesetas; y en botellas casi nula. La exportación de los demás vinos generosos, en pipas, fué de unos 45000 Hl en 1909 por 4066000 Ptas.; 39500 Hl en 1910 por 3555000 Ptas.; y 176000 Hl en 1911 por 15872000 Ptas.; y en botellas: 717 Hl por 78977 Ptas. en 1909, 1138 Hl por 125228 Ptas. en 1910 y 1403 Hl por 154330 Ptas en 1911.

La exportación de vinos espumosos fué de 53 Hl por 21472 Ptas. en 1909; de 212 Hl en 1910; y de 316 Hl por 126400 Ptas. en 1911.

La de mistelas blancas fué de 13060 Hl por 508708 Ptas. en 1909; de 16946 Hl por 712584 Ptas. en 1910; y de 5795 Hl por 260775 Ptas. en 1911. Y la de mistelas tintas, de 23469 Hl por 938787 Ptas. en 1909; de 27377 Hl por 1095063 Ptas. en 1910; y de 17318 Hl por 692720 Ptas. en 1911 (1).

Sidra. Es una bebida alcohólica obtenida por fermentación parcial del mosto de manzanas y peras. Úsase mucho en el N. de España, en Francia, en Alemania y en Suiza. Consúmese generalmente apenas fabricada. La producción francesa oscila entre 8 y 30 millones de hectolitros, parte de los cuales fueron destilados para producir alcohol (30-70000 hectolitros de alcohol). La exportación española de 1911 fué de 23477 Hl por 643430 Ptas; en 1919 fué de 21984 Hl por 659520 Ptas.

(1) La exportación española de esos vinos en el trienio 1917-19 fué la siguiente:

	1917	1918	1919		Principal destino
	Hl	Hl	Hl	Ptas.	
Vinos amontillados y olorosos de Jerez, en pipas. . . .	42512	26117	65138	7816560	Inglaterra, Francia, Holanda, Cuba.
Vinos amontillados y olorosos de Jerez, en botellas. . .	5524	7634	8337	1250550	Cuba, Argentina, Brasil.
Los demás vinos jerezanos y sus similares, en pipas. . . .	53563	49273	97569	5366295	Inglaterra, Suecia, Dinamarca.
Los demás vinos jerezanos y sus similares, en botellas. . . .	2230	3515	9173	642110	Cuba, Inglaterra.
Vinos de Málaga y sus similares, en pipas.	224278	171273	379091	30327280	Francia, Inglaterra, Holanda, Bélgica.
Vinos de Málaga y sus similares, en botellas.	100	115	38	3800	—
Los demás vinos generosos, en pipas.	23473	6872	20079	1807110	Francia, Inglaterra, Italia, Holanda.
Los demás vinos generosos, en botellas.	86	254	582	64020	Cuba, México, Cuba, Panamá, Inglaterra.
Vinos espumosos.	161	481	1419	567600	—
Mistelas blancas.	1231	5014	8141	366480	—
Mistelas tintas.	5457	10216	48034	1921360	Francia, Suiza, Inglaterra.

Licores. Contienen 40 y hasta 70 % de alcohol. Los más finos son los que se obtienen recogiendo la primera porción, más alcohólica, que destila de otros líquidos fermentados. Tales son los *aguardientes* (preparados destilando el vino y que contienen 45-55 % de alcohol), el *coñac*, el *kirschwasser* (obtenido especialmente de las cerezas de la Selva negra), el *ron* (obtenido especialmente en Jamaica destilando las melazas fermentadas del azúcar de caña), el *marrasquino* (preparado con cerezas pequeñas de Zara), el *ginebra* (de las bayas de enebro), el *atole* o *chica* de los americanos del sur, el *arak* de los árabes y de los indios (preparado con arroz, azúcar de caña y nuez de coco), el *schnapps* de los alemanes (aguardiente de patata), etc.

Otra categoría de licores es la obtenida por la infusión de aromas y de azúcar en alcohol purísimo más o menos concentrado, y así se obtienen los *rosolis*, como el *anis*, el *ajenjo* (decocciones alcohólicas y destilaciones con artemisa) muy usado en Francia y causa principal de los terribles efectos del alcoholismo (pág. 277), la *menta*, el *alckermes*, las *cremas de café*, de ananas, de cacao, etc.; la *ratafia* preparada con mostos de frutas, espíritu y azúcar; la *chartreuse* (preparada hasta 1904, es decir, hasta la fecha de su expulsión, en Francia, por los frailes cartujos, con melisa, canela, azafrán, hisopo, angélica, azúcar, alcohol y otros ingredientes; actualmente la preparan los mismos religiosos en Tarragona, España); la *coca* (de Bolonia), el *curaçao* (preparado primero con una especie de naranjas de la isla de Curaçao, en las Antillas); el *kummel* (cuyas mejores calidades se obtienen en Rusia destilando aguardientes o líquidos alcohólicos con semillas de comino holandés y en el líquido, muy alcohólico, destilado, se disuelve azúcar puro). Es obvio recordar que todos los tipos de licores han sido más o menos acertadamente imitados en todos los países con mezclas que nada tienen que ver con los tipos originales, los cuales se venden siempre a precios muy elevados.

La exportación española de aguardientes y licores se ha expuesto en la página 273.

El *coñac* es un aguardiente preparado especialmente en el Charente destilando con gran cuidado vinos débiles de uvas especiales y afinando y madurando el producto en cubas de roble de Angulema o del Lemosín, que lentamente comunican al coñac, durante el envejecimiento, un ligero color amarillo y el aroma característico. Las marcas más finas y más viejas se venden hasta a 1000 francos el hectolitro.

Leche fermentada

Lleva diversos nombres según el lugar y el modo de preparación y según la clase de leche de que procede. Así se distinguen el *kefir*, el *kumis*, la *galacina*, el *leben* (de Egipto) y el *maxun*. Los más conocidos e importantes son los tres primeros.

El *kefir* es de origen antiquísimo entre los montañeses del Cáucaso que aun hoy día lo emplean en grande escala y mantienen secreto el modo de preparación. La leyenda dice que el mismo Alá fué el primero en prepararlo y en aconsejarlo como remedio eficaz contra diversas enfermeda-

des. El kefir no es más que la leche de vaca, entera o descremada, fermentada por la adición de un fermento especial, en grumos, que los rusos llaman «hongos» y los tártaros «granos o mijo del profeta», porque atribuyen su descubrimiento a Mahoma. Por primera vez en 1882 el Dr. *Dmitrieff* llamó la atención del resto de Rusia y de Europa sobre el kefir, por su gran poder reconstituyente en casos de enfermedades pulmonares.

Kern primero y *Freudenreich* después, demostraron que la fermentación alcohólica de la leche con el *mijo del profeta* es debida a la acción simultánea (simbiosis) del nuevo *saccharomyces kephiri* (semejante al ordinario *saccharomyces ellipsoideus*), de un *estreptococo* y de un *bacilo*. La fermentación alcohólica del azúcar de leche con desprendimiento de CO_2 es rápida y va siempre acompañada y seguida de la fermentación ácida (ácido láctico) que solubiliza en parte la caseína (propeptonas) y forma una coagulación finísima, casi una emulsión espumosa. Prácticamente se prepara poniendo en remojo los *granos* de kefir (o extracto de kefir: aproximadamente 2 gr por litro de leche) con agua tibia ($30\text{-}35^\circ$) durante un par de horas; luego se agrega la leche, se agita cada hora durante 8 horas, se cierra herméticamente en botellas perfectamente limpias provistas de tapón con cierre mecánico, manteniendo constantemente la temperatura entre 15 y 20° , y al cabo de 24 horas el kefir está pronto a ser utilizado, en forma de líquido denso, espumoso, ligeramente alcohólico y acidulo. Si se deja en botellas cerradas durante dos días, la presión aumenta y la masa se vuelve más flúida y más ácida: al tercer día es muy ácida y muy alcohólica (hasta casi 2 % de alcohol); al cuarto día ya no puede recomendarse como bebida.

En Italia el kefir, o el extracto de kefir, se entrega al comercio por la lechería de Borgosatollo (Brescia); y hoy día se prepara también kefir desecado al vacío (*Rosemberger* D. R. P. 198869 de 1907).

El *kumis* es semejante al kefir y antiquísimo también; pero se obtiene de la leche de yegua; en Rusia se han establecido sanatorios que hacen eficazmente uso del *kumis*; la composición de esta bebida es generalmente la siguiente: agua, 94 %; CO_2 , 0,9; alcohol etílico, 1,7; ácido láctico, 0,7; lactosa, 1,3 (antes de la fermentación, 5,5 %); grasa, 1,3; albuminoides, 2,3 (en gran parte peptonizados); sales, 0,3.

La *galacina* se obtiene por fermentación, en botellas robustas y fuertemente cerradas, de la leche descremada de la vaca, adicionada de 2 % de azúcar y 0,3 % de levadura de cerveza (*saccharomyces cerevisiae*), durante 24 horas a la temperatura de 16° ; del segundo al sexto día el alcohol pasa de 0,3 a 1,5 %. El valor nutritivo de la galacina es bastante inferior al del kefir y al del *kumis*.

Cerveza

Es otra bebida alcohólica, saturada de CO_2 , obtenida por fermentación de las decocciones acuosas de malta de cebada y de lúpulo.

Los antiguos egipcios ya conocían la fabricación de la cerveza y la tenían en gran estima. Más tarde la conocieron también los etíopes y los

hebreos. En cambio los griegos no gustaron de la cerveza. Los armenios llevaron esta industria desde Egipto al interior del Asia. Más tarde se fabricó cerveza en España y en Francia. Pero los romanos nunca fueron consumidores de esta bebida. En Alemania se prepara cerveza desde los tiempos más remotos.

La fabricación de la cerveza experimentó un notable progreso en la época de Carlo Magno, cuando en la preparación de esta bebida se agregó el lúpulo.

La *lagerbier* ya se preparaba en el siglo XIII y desde entonces se fué extendiendo por muchas naciones el uso de la cerveza.

En Inglaterra, la fabricación floreció después del siglo XV y la famosa *porterbier* se preparó a principios del siglo XVIII.

Los perfeccionamientos racionales, de base científica, introducidos en esta industria de 50 años a esta parte, le han permitido experimentar un considerable desarrollo, especialmente en Alemania y otras naciones.

Las materias primas para la fabricación de la cerveza son: cebada (o trigo, o avena, o arroz, o maíz, etc.), lúpulo, agua y fermentos.

1. A. La **cebada** (1) debe satisfacer a las siguientes condiciones:

(1) La **cebada** (género botánico *hordeum*) usada para la fabricación de la cerveza puede ser de dos tipos: el de primavera y el de invierno (cebada temprana o *escourgeon* de los franceses). Las dos variedades se distinguen por la disposición de los granos a lo largo de la espiga; la *cebada de primavera* (especialmente el *hordeum nutans* y la variedad *Chevalier*) se llama de *dos rangos* o *dos filas* porque los granos están dispuestos en dos carreras contrapuestas sobre el eje de la espiga (fig. 152).

En cambio, la cebada de invierno lleva alternativamente a uno y otro lado de la espiga grupos de tres granos, por lo cual, tomándolos en conjunto se llama también cebada de seis carreras (fig. 153) y está especialmente indicada para la cerveza de fermentación alta y para las cervezas de verano cuando procede de cultivos en terrenos lacustres o del litoral (*Polders*), porque es notorio que sobre el valor de la cebada influyen mucho la naturaleza del terreno, el clima, el cultivo y el abono; la variedad de cebada más comúnmente usada en Alemania es la de cuatro rangos. La *cebada de primavera* se distingue de la de invierno en que esta última lleva en el fondo de la hendidura central del grano un pequeño apéndice, en pincel o pluma, mientras que la otra en el mismo punto lleva un pequeño aguijón. De la cebada de seis rangos se pueden preparar también variedades de verano de espiga menos gruesa. La cebada se cultiva en todas las naciones y en todos los climas: tanto en Holanda como en Sicilia. Es difícil conservar la pureza de las variedades, porque en el cultivo se modifican por cruzamientos degeneradores; sólo por el procedimiento racional de selección, iniciado por el Dr. *Nilsson*, del Instituto de Svalöf, es posible desbastardear las diversas variedades regenerando los tipos de caracteres fijos y bien definidos que se adaptan mejor a las diversas regiones en que habían tenido origen.

Desde el punto de vista comercial, tiene importancia el peso de la cebada; las buenas calidades dan un peso de 40 gr por 1000 granos, o bien 62-67 Kg por Hl en las cebadas magras (o en los *escourgeons*); y hasta 70 Kg en las buenas clases. Los granos deben tener una fractura farinácea y no vítrea y deben rechazarse las partidas de cebada que presenten muchos granos rotos porque no germinan y forman mohos. Los ensayos de germinación efectuados sobre 500 ó 1000 granos, a los 5 ó 6 días deben dar por lo menos 95% de granos germinados. La cebada recolectada en tiempo demasiado húmedo presenta negruzca la punta de la semilla.

La *producción mundial* de la cebada en 1906 fué de 315 millones de quintales,

a) 80% de las semillas humedecidas y mantenidas a 25-30°, deben germinar en 48 horas y 90-95% en 72 horas.

b) Deben preferirse las que pesan más (60-70 Kg por Hl) y contienen

en 1910 de 310 millones y en 1913 de 366 millones de quintales; en Francia en 1909 como en 1913 fué de 10800000 quintales (o sea 17 millones de Hl sobre una superficie de 737300 hectáreas). Alemania en 1913 produjo 36732000 quintales, Austria 17500000, Hungría 17300000, Bulgaria 3000000, Dinamarca 6000000, España 15000000, Inglaterra 15000000, Rumania 6000000, Rusia 121000000, Estados Unidos de América 39000000, Canadá 10500000, Japón 23700000, Argelia 10900000. Italia produce por término medio 2200000 quintales anuales, e importó las siguientes cantidades de malta (especialmente de Austria y de Alemania):

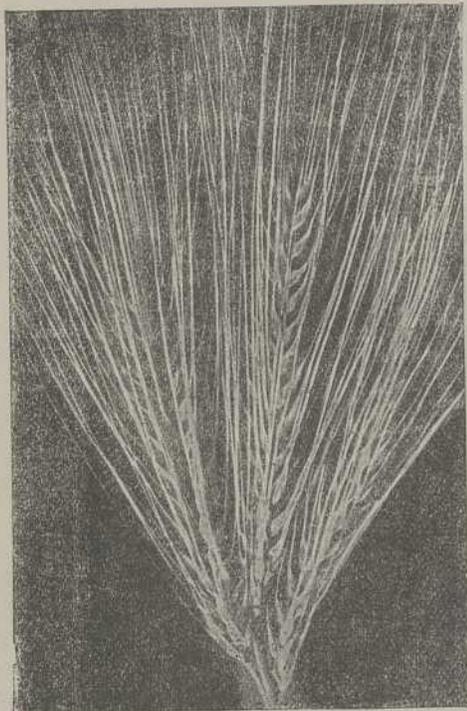


Fig. 152.

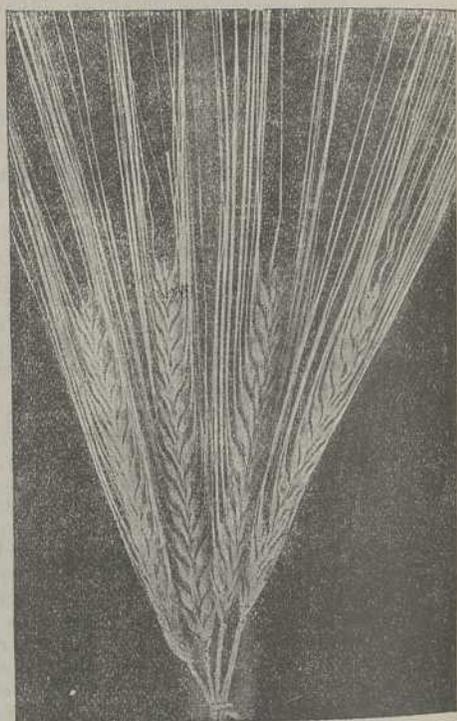


Fig. 153.

124000 quintales en 1908 por 2231000 liras, 178000 quintales en 1910, 191080 en 1912 por 6114560 liras, 182000 en 1914 por 6920000 liras y 88900 quintales en 1916 por 3925000 liras.

La producción media anual de cebada en España durante el quinquenio de 9106 a 1910 fué de unos 24400000 quintales, correspondiendo aproximadamente 9 millones a la provincia de Zaragoza y 1 1/2 millones a la de Toledo, y pasando de medio millón las de Albacete, Badajoz, Ciudad Real, Córdoba, Cuenca, Guadalajara, Madrid, Murcia, Palencia, Sevilla y Valladolid. La exportación española fué en 1911 de unos 51000 quintales, por 968125 ptas.; en 1917 de 10667630 Kg. en 1918 de 14398657 Kg y en 1919 de 24332488 Kg por 4623173 ptas., dirigida especialmente a Marruecos.

aproximadamente 62 % de almidón, 10 % de proteína y 12-14 % de humedad.

c) La cebada de cubierta delgada da mayor rendimiento; el color debe ser amarillo claro y las puntas no deben ser parduscas.

Haase y Bauer demostraron que cuanto más rica en albuminoides es la cebada, menor es el extracto seco del malta; así una cebada con 11 % de albuminoides da un malta del que se obtiene como máximo 76 % de extracto seco, mientras que una cebada con 7 % de albuminoides da un malta del que se obtiene hasta 81-82 % de extracto seco. Pero aménudo la cebada más rica en almidón es la más pobre en nitrógeno.

El almidón de cebada se hincha a 50° y forma con agua, ya a 80°, un engrudo o cola, y con diastasa, a diferencia del almidón de patatas, comienza a sacarificarse aun antes de estar completamente transformado en engrudo.

B. El trigo se usa a veces junto con la cebada, para cervezas claras.

C. El maíz se usa en América una vez descortezado y separados los gérmenes, ricos en grasa.

D. El arroz se usa en América y Escandinavia, junto con la cebada.

2. Lúpulo. Empléanse las flores femeninas, secas y maduras del

Humulus lupulus (o mejor, todo el cono de la flor) (fig. 154) de las cuales, por sacudimiento y tamizado se obtiene un polvo (10-17 %) que contiene los principios aromáticos y amargos útiles para dar su perfume y sabor a la cerveza, y contribuir a su conservación (1).



Fig. 154.

(1) En las regiones donde se cultiva el lúpulo en escala industrial, una legislación especial obliga a los agricultores en terrenos limítrofes con los destinados a lúpulo, a ir extirpando los pies masculinos que accidentalmente nacen

en sus campos, para evitar multas cuantiosas y hasta penas corporales. Los campos de lúpulo deben ser como conventos femeninos, es decir, con exclusión de varones. Las flores femeninas, no pudiendo ser fecundadas, no dan frutos.

3. El agua. Habíase dado una importancia misteriosa al agua empleada en las fábricas de cerveza; pero actualmente la cuestión está sometida a conceptos más racionales y rigurosos. Dábase antes preferencia a las aguas poco duras; en cambio hoy día se prefiere el agua de mediana dureza, porque se ha comprobado que cierta cantidad de sulfato

El mejor lúpulo se cultiva en Bohemia (en Saaz), en Baviera, y también en Posen, Württemberg, Baden y Alsacia-Lorena, donde se recogen las flores a fines de agosto. Si está demasiado maduro, las hojuelas del amento se abren y se pierde *lupulina*.

Los conos deben ser de color verde amarillento (no pardo), brillantes, y las escamas no deben estar abiertas; si son demasiado verdes, indicará que fueron recogidos prematuramente; las semillas tienen menos valor, y también se aprecian menos los conos grandes. No debe tener mal olor. Conteniendo la flor recién cortada 75-85 % de humedad, conviene desecarla al aire o en estufas a 25-30°, con fuerte corriente de aire seco, hasta reducir su humedad a 12-15 % y así puede conservarse hasta todo un año; puede aumentarse su conservabilidad sulfurando (con SO₂) la flor cuando está seca o durante la desecación. Pero la sulfuración sólo se aplica a las calidades malas y para disimular ciertos defectos.

Las buenas calidades del lúpulo nunca están sulfuradas, y si han sido bien desecadas se conservan comprimidas en grandes sacos o se comprimen fuertemente en cajas metálicas en las cuales se hace el vacío, o bien se conservan simplemente en ambientes muy frescos o refrigerados.

El sabor amargo y la potencia preservativa del lúpulo depende de su contenido en *humuleno*, que es un sesquiterpeno C₁₅H₂₄, y en *ácidos amargos* α y β, que varía entre 6 y 18 %; el ácido α sería la *humulona* C₂₀H₃₂O₅ y el ácido β sería el *ácido lupulínico* C₂₂H₃₆O₄, ambos insolubles en el agua y muy amargos; en el lúpulo se determinan por el método de *Lintner* de la manera siguiente: 10 gramos de la muestra de lúpulo se ponen en un matraz que lleva indicado el volumen de 505 cm³, se trata con 350 cm³ de éter de petróleo, que hierve entre 30 y 50°, y se calienta durante 6 horas en baño maría a la temperatura de 40-45° condensando con buen refrigerante de reflujo los productos volátiles; después se deja enfriar, se llena el matraz con éter de petróleo hasta la señal de 505 cm³, se agita bien y se filtra; tómanse 100 cm³ del líquido, se agrega a ellos, en un vaso, 80 cm³ de alcohol y se valora con una solución decinormal de KOH en presencia de 10 a 15 gotas de fenoltaleína. Si existieran muchas grasas se evaporaría una parte alícuota de la solución en éter de petróleo y el residuo se trataría con alcohol metílico, que no disuelve las grasas y da por evaporación valores exactos de los ácidos amargos, como residuo fácilmente ponderable.

Sobre el valor comercial del lúpulo ejercen gran influencia, además de la variedad, la naturaleza del suelo y la de los abonos.

No siempre la composición química resulta suficiente para orientar con respecto a la bondad del lúpulo; para apreciar su valor prestan mejores servicios la práctica y la experiencia. Con alcohol, da 22 a 30 % de extracto, el cual está formado por unos 2/3 de una resina que da el sabor amargo y obra como antiséptico contra ciertas bacterias nocivas a la conservación de la cerveza, y en cambio no influye sobre los fermentos alcohólicos. Sobre el sabor de la cerveza influye mucho una materia tánica contenida en el lúpulo en la proporción de 2 a 4 %.

Para apreciar la bondad del lúpulo también se utiliza la determinación del extracto etéreo, que se eleva en las buenas calidades, una vez evaporado el éter, a 27 ó 28 %.

En Italia, el lúpulo importado fué de 1600 quintales en 1906; de 1728 en 1907; de 2117 en 1908; de 3332 en 1909, por 999600 liras, y de 1480 quintales en 1910, por 630000 liras (estadística oficial, en contradicción con el aumento de la fabricación de la cerveza), 2646 quintales en 1911 por un millón de liras, 2541 quintales en 1913 y 2595 quintales en 1916. Alemania importó 28000 quintales de lúpulo en 1908 y 26360 quintales en 1909, pero exportó 124000 quintales en 1908 y 88000 en 1909. Los Estados Unidos de América en 1911 importaron 28000 quintales y exportaron 70000 quintales.

de cal ayuda a la fermentación, pero si el agua es demasiado dura, se obtiene menor extracto de la cebada y del lúpulo. Perjudica bastante el hierro, pero son en especial dañosas las aguas cargadas de bacterias (1).

El Instituto Internacional de Agricultura de Roma da la siguiente estadística para el lúpulo:

	1908	1910	1911	1912	1913	1914	1915
Alemania . . . <i>produc.</i> Q	263 396	204 110	106 277	205 635	106 179	232 366	145 633
<i>superf.</i> Ha	35 865	27 460	26 658	26 966	27 048	27 685	23 737
Austria <i>produc.</i>	137 476	165 120	86 135	201 460	85 637	164 440	—
<i>superf.</i>	25 364	21 281	19 919	20 304	20 260	18 480	—
Hungría <i>produc.</i>	8 675	8 340	11 533	17 958	—	—	—
<i>superf.</i>	1 142	926	1 357	2 176	—	—	—
Bélgica <i>produc.</i>	38 693	31 020	30 749	46 121	33 545	—	—
<i>superf.</i>	2 060	2 047	2 101	2 283	2 405	2 485	—
Francia <i>produc.</i>	51 570	32 324	26 302	39 725	35 683	31 908	22 266
<i>superf.</i>	3 030	2 741	2 843	2 832	2 951	2 731	2 214
Gran Bretaña. <i>produc.</i>	239 156	153 765	166 642	189 714	129 871	257 697	129 346
<i>superf.</i>	15 751	13 308	13 377	14 095	14 437	14 836	14 060
Rusia <i>produc.</i>	44 227	29 485	32 925	44 227	76 988	63 884	—
<i>superf.</i>	199 127	225 135	234 379	242 084	285 302	196 928	269 071
E. U. de Amér. <i>produc.</i> Q	1 038 937	857 838	700 146	996 350	770 216	967 252	825 991
<i>superf.</i> Ha	84 000	68 515	67 000	69 489	69 068	71 586	66 875

La producción por Ha varía entre 7 y 15 quintales.

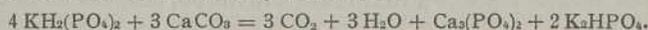
Australia produce 8000-9000 quintales de lúpulo con una superficie cultivada de 500-600 Ha.

(1) El agua para las fábricas de cerveza debe contener pocos carbonatos porque éstos neutralizan en parte los fosfatos primarios del mosto de cerveza, y para las funciones enzimáticas inherentes a todo el proceso de formación del mosto del malta conviene que la acidez del malta (fosfatos primarios) se conserve.

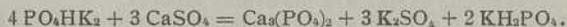
La formación del mosto está caracterizada por la descomposición del almidón mediante la diastasa y por la descomposición de las substancias albuminoides mediante la peptasa.

Los sulfatos secundarios son alcalinos con respecto al metilnaranja (los fosfatos primarios reaccionan neutros sobre el metilnaranja) y dificultan los procesos enzimáticos.

Los carbonatos tienden a rebajar la acidez:



Los sulfatos tienden a regenerar la acidez y transforman los fosfatos secundarios en primarios:



Así se explican las ventajas del yeso en el agua destinada a la fabricación de la cerveza.

Para eliminar los carbonatos (bicarbonato de calcio) se puede hacer hervir el agua o también calentarla sólo a 85° haciendo burbujear por 1/2 hora aire: así se separa todo el carbonato de calcio y buena parte del carbonato de magnesio (si la temperatura baja a 60° el carbonato de magnesio se redisuelve y por lo tanto conviene filtrar en caliente). Algunos proponen descomponer (con prudencia) los carbonatos con ácidos minerales, o mejor con ácido láctico.

Se puede también aumentar la cantidad de sulfato de calcio (enyesar el agua).

Especialmente para las cervezas claras (Pilsen) el agua más conveniente es la menos dura aunque contenga poco yeso.

Un exceso de yeso influye en el sabor de la cerveza, porque al fin se halla todo en estado de sulfato potásico que tiene un marcado sabor que permite distinguir netamente una cerveza clara preparada con agua dura por el yeso, de la obtenida con agua poco dura, y bastaría en este último caso agregar 20-25 gr de sulfato potásico por Hl de cerveza para tener el sabor de la primera.

En las cervezas oscuras se percibe menos la influencia de las sales del agua,

Las principales operaciones que se efectúan en las fábricas de cerveza son las siguientes:

1.º **Limpia de la cebada**, para eliminar el polvo, la tierra, los guijarros, las semillas malas, ligeras, etc., mediante tamices, ventiladores, etc.

2.º **Maceración o hinchamiento de la cebada** durante unos 3 días y a veces hasta 4, con agua a la temperatura de 11 a 12º, para hacer absorber a los granos el agua necesaria para la germinación (45 % aproximadamente de humedad).

A este fin se usa generalmente el aparato *Neubecker* (fig. 155) que consiste en un recipiente de palastro abierto por arriba y con fondo cónico, provisto en la parte central de un grueso tubo de palastro taladrado *E*, alrededor del cual se acumula la cebada (500 a 3000 Kg). El agua llega por el tubo *W*, atraviesa los orificios del tubo *E*, baña la masa de semillas y se descarga por arriba por el tubo *U* haciendo flotar y arrastrando las semillas averiadas, más ligeras. Al cabo de 7 a 8 horas se descarga el agua por el grifo *C* y se dejan las semillas así bañadas, durante 5 ó 6 horas, en contacto del aire; luego se introduce otra vez agua, agitando, y al cabo de 10 ó 12 horas se vuelve a descargar y a dejarse de nuevo las semillas expuestas al aire por 5 ó 6 horas, y así sucesivamente por 30 a 50 horas en verano y por 70 a 100 horas en invierno, después de lo cual, las

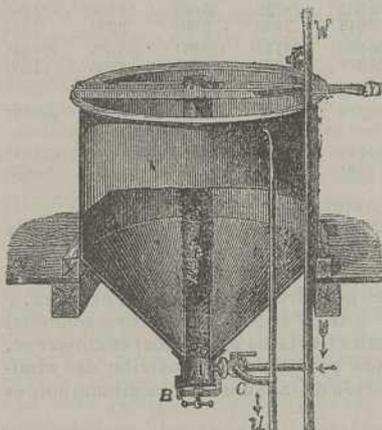


Fig. 155.

porque el malta tostado es más ácido y el caramelo y el azúcar dan un sabor marcado a la cerveza que enmascara los demás sabores.

Pero también para las cervezas oscuras debe preferirse el agua poco dura.

El agua de las fábricas de cerveza de Milán contiene una mediana cantidad de carbonato (de 28 gr de residuo por Hl, 25 gr son carbonatos) y contiene muy poco yeso, y nunca nadie pensó en agregarle yeso.

También para la maceración de la cebada debe preferirse el agua poco dura.

He aquí la composición de varias aguas:

	agua buena	mediocre	mala
Residuo seco. p. 1 litro	mg 250 a 450	450 a 550	550 a 700
Hierro y alúmina ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) »	» 0 a 1,50	1,5 a 2,5	3 ó más
Cal (CaO) »	» 120 a 150	150 a 200	200 a 300
Magnesia (MgO) »	» 20 a 50	50 a 80	80 a 120
Acido sulfúrico (de los sulfatos) »	» 20 a 60.	60 a 80	100 a 200
Amoniaco »	» 0 a 0	0 a 0	indicios a 1,5
Nitritos y nitratos. »	» 0 a 0	0 a 0,5	0,5 a 1,5
Substancias orgánicas (expresadas en oxígeno) »	» 0,4 a 1,5	1,5 a 2,0	2 a 3
Dureza (grados franceses) »	» 15 a 25	25 a 35	35 a 50
Examen bacteriológico (núm. bacterias por cm^3) »	» 50 a 500	500 a 4000	4000 a 10000

Naturalmente, estos valores no deben ser tomados con excesivo rigor, pero pueden ser utilizados como datos de orientación.

semillas se han hinchado y han absorbido aproximadamente 40 % de agua. Aconsejase también bañar las semillas con agua de cal para evitar fermentaciones anormales (Windisch, 1901) y obtener cerveza con mejores perfume y sabor. Algunos hacen preceder la maceración de un lavado con agua corriente en aparatos cilíndricos rotativos, o insuflando aire comprimido en las tinas de maceración, para remover a menudo las semillas. Las aguas de maceración se tiñen en amarillo pardusco, son ácidas y con las semillas producen al cabo de algún tiempo fermentaciones lácticas y butíricas. Terminada la operación, toda la cebada macerada se descarga por la boca inferior *A*, abriendo el tornillo *B* y elevando el tubo *E* por medio de la palanca *D*.

3.º **Germinación de la cebada.** La cebada lavada y reblandecida se lleva al *germinatorio* o *germinador* que consiste en grandes cámaras, con muchas ventanas para renovar el aire a voluntad y donde puede mantenerse fácilmente la temperatura constante entre 12º y 16º (calentando o enfriando si es menester); a tal fin se usan a menudo bodegas semisubterráneas, pero bien aireadas, para lograr alguna constancia en la temperatura. Sobre el pavimento impermeable (de cemento o de asfalto) se esparce la cebada formando una capa de 50 a 60 cm de altura y el segundo día se remueve la masa con palas de madera, distribuyéndola en montones de 30 a 35 cm y el tercer día se hacen montones de unos 15 cm. Cada 8-10 horas se remueven las semillas aireando siempre los locales. La temperatura crece poco a poco, pero no debe

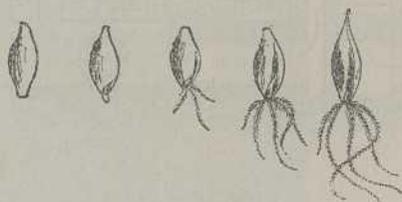


Fig. 156.

exceder de 20º, y si es preciso se modera removiendo la cebada con más frecuencia y haciendo más bajos los montones. Desde el segundo día comienzan a apuntar en los granos las radículas y luego las pequeñas gémulas. A los 8 ó 10 días las raíces son dos o tres veces más largas que los granos y se tiene el máximo de la transformación de las substancias nitrogenadas en diastasa (la fig. 156 representa los diversos estados de germinación de la cebada); entonces debe interrumpirse la germinación para no perder una parte de la diastasa ya formada: así se obtiene el *malta verde* con 40 % aproximadamente de humedad. Un germinatorio de 20 m² de superficie basta para 1000 litros de semillas maceradas. Si los montones se desecan demasiado, se humedecen con pulverizadores de agua. Entre una y otra germinación, para evitar la formación de mohos, se lavan los pavimentos y las paredes con soluciones al 1 % de bisulfito de calcio; luego se desecan bien los pavimentos, aireando los locales (1).

(1) En Alemania la ley no permite fabricar cerveza con malta que no sea el de la *cebada*.

En 1912 las fábricas de cerveza alemanas consumieron 13 millones de quintales de cebada, de los cuales sólo una exigua cantidad fué importada de Austria.

En Alemania se usa ahora casi exclusivamente la cebada de verano de dos rangos.

En las fábricas modernas, se obtiene la germinación por el sistema mecánico neumático, utilizando a tal fin el aparato Galland (figs. 157 y 158) formado por dos tambores concéntricos *T*, de palastro, giratorios sobre las garruchas *b* (1 vuelta en 40 minutos, y se hace girar una o dos veces cada 6-8 horas); el tambor interno está taladrado y lleno hasta los $\frac{3}{10}$ de cebada procedente del macerador *W*; en su parte central lleva también un tubo agujereado. El aire aspirado por un ventilador *Z*, se

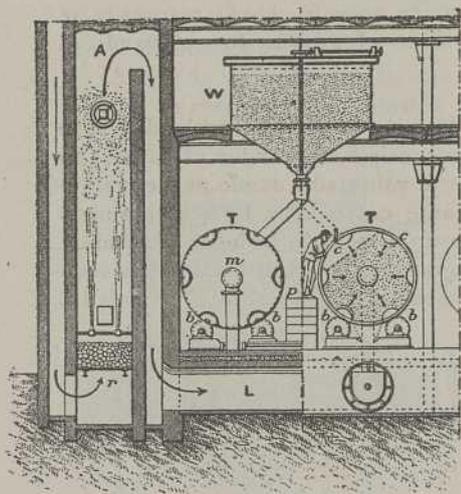


Fig. 157.

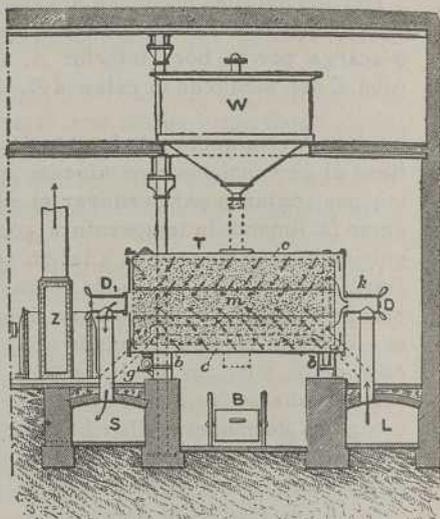


Fig. 158.

humedece en *A* mediante el agua pulverizada y por *L* pasa a la camisa del tambor, atravesando la lámina taladrada y saliendo por el tubo central *m* y dirigiéndose primero a *S* y luego a la chimenea, a través de *Z*, donde con un termómetro se toma la temperatura y si ésta sube demasiado se aumenta la velocidad del ventilador, que aspira así más aire frío. Por 100 Kg de cebada, si el aire entra a 12° y sale a 20°, se hacen

La cebada contiene 60-70 % de almidón, 0,5-2 % sacarosa, 2-3 % grasa, 8-14 % sustancias proteicas.

El grado de germinación de los granos de cebada debe ser al menos de 95 %, pero tiene también importancia la *potencia germinativa*, es decir la rapidez de la germinación. Una buena cebada debe dar por lo menos 95 % en tres días de granos germinados. Es preferible una cebada con 85-90 % de grado de germinación y otro tanto de potencia germinativa, que una cebada con 100 % de grado de germinación y 70 % de potencia germinativa (es decir con 30 % de granos que empiezan a germinar después del tercer día).

En general la cebada rica en sustancias proteicas es pobre en almidón y da por lo tanto malta pobre en extracto; la cebada pobre en sustancias proteicas es rica en almidón y da un malta rico en extracto. (En la formación del mosto el almidón entra todo en disolución, mientras que las sustancias proteicas sólo se disuelven en $\frac{1}{3}$ aprox. y los otros $\frac{2}{3}$ quedan en el residuo.)

La cebada contiene una diastasa capaz de sacarificar la fécula disuelta, pero incapaz de solubilizar la fécula; para este fin es precisa la diastasa que se forma en la germinación de la cebada.

pasar 4500 m³ de aire por hora; en cambio, si se quiere hacer salir a 16°, se necesitan 10000 m³ de aire. La germinación dura 8-9 días.

Para interrumpir la germinación se envía una corriente de aire no humedecido o desecado y si es caso calentado a 22-25°, o mezclado con gases ricos en CO₂ (para disminuir la oxidación); y en breve la humedad disminuye de 40 % a 20-25 %.

Para una fábrica de malta de trabajo continuo, con una producción de 2000 a 5000 Kg diarios, se cuentan 3 ó 4 maceradores que alimentan 6-8 germinadores Galland dispuestos en baterías en salas especiales de maltaje (fig. 159), para los cuales se requiere una fuerza total de 6-10 caballos (comprendido el funcionamiento de los ventiladores).

El agua necesaria para la maceración de la cebada es 10-12 veces superior al peso de ésta, mientras que la necesaria para humedecer el aire

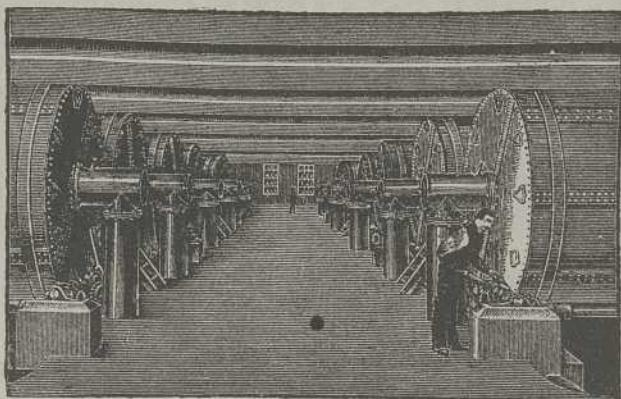


Fig. 159.

durante la germinación es algo inferior. En el caso de que el agua escaseara en una fábrica, podría usarse la extraída de los maceradores para el humedecimiento del aire de los germinadores.

Otro sistema de germinación o *maltaje*, muy usado especialmente en Francia, es el de *Saladin* (fig. 160, en perspectiva; fig. 161 sección longitudinal de una cuba; fig. 162, sección transversal de las cubas); se tienen tantas cubas de cemento con doble fondo de palastro taladrado, cuantos sean los días que dura la germinación (8 ó 9). Estas cubas, *B*, comunican por debajo del fondo perforado con un canal en el cual funciona un ventilador que aspira a través de la masa de cebada (capa de 50 cm de espesor) que llena la cuba, el aire húmedo de la sala, procedente de humedecedores especiales, *L*, semejantes a los del procedimiento Galland. Sobre la cuba corre mecánicamente, con movimiento lento, a lo largo de una cremallera, un revolver *A* de varias hélices (que giran sobre el propio eje) transportable de una a otra cuba y que se hace funcionar dos veces al día durante los primeros días (la temperatura de la masa es de 12°-14°), luego 4 veces (cuando la temperatura es de 15°-18°) y los últimos días 2 veces (temperatura 18°-15°). En algunos establecimientos, por economía, sólo se

hace funcionar el ventilador a intervalos cuando la temperatura se eleva. También existen aquí los canales S para la aspiración final del aire seco.

Las ventajas de los diversos procedimientos mecánicos, con respecto al antiguo sistema de maltaje, consisten en poder trabajar de un modo continuo y en cualquier estación del año, en ocupar menos espacio, en poder regular bien la temperatura, en emplear menos personal y en economizar gastos generales, aun contando el tanto por ciento de pérdida.

4.º Tostación del malta. La cebada germinada está demasiado húmeda para poderse conservar sana; y dado el gran consumo de que es

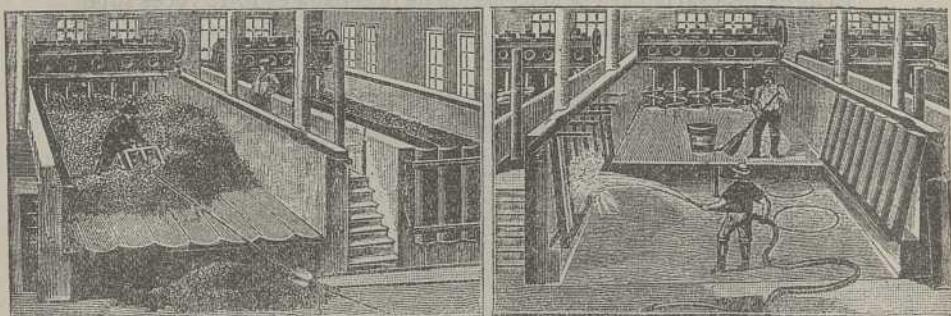


Fig. 160.

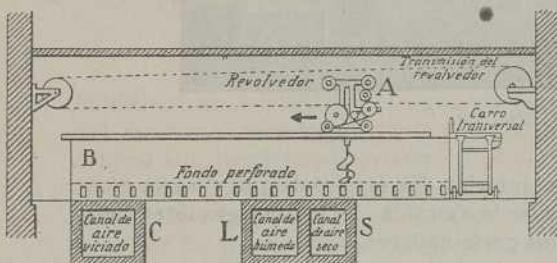


Fig. 161.

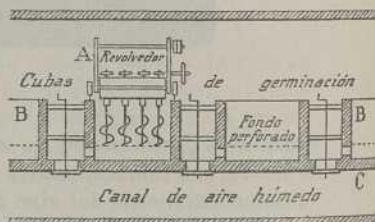


Fig. 162.

objeto en las fábricas de cerveza, conviene preparar grandes partidas, bien desecadas y conservables; hasta existen establecimientos ocupados exclusivamente en la industria de la tostación de malta. Desecando simplemente con aire hasta el 6% de humedad la cebada germinada, se interrumpe el proceso de germinación, y por la inmediata elevación de temperatura hasta 60°, se produce en el malta un principio de sacarificación diastásica, especialmente si la humedad se mantiene a 12-15%; a partir de 70°, se descompone la diastasa y se provoca la formación de unas sustancias que luego dan buen sabor, aroma y cuerpo a la cerveza, suministrando al mismo tiempo el alimento para los fermentos que deberán después producir la fermentación alcohólica. Cuando la temperatura excede de 100°, se carameliza una porción de maltosa, que da el color de las *cervejas obscu-*

ras, y se insolubilizan muchas sustancias nitrogenadas que de otra suerte impedirían la conservación de las cervezas.

Para no destruir mucha diastasa del malta, y si se desea obtener *cervezas claras* y ligeras, debe procederse primero a una desecación gradual con aire tibio hasta llegar a 5-6 % de humedad, porque entonces la diastasa puede soportar, mejor que en estado húmedo, hasta una temperatura de 60-70°, sin perder gran parte de su actividad, mientras que si se calienta a aquella temperatura malta demasiado húmedo (15-20 %) la diastasa es destruida rápidamente y en mayor cantidad. La desecación se realiza siempre con una corriente de aire más o menos caliente, que atraviesa el malta verde dispuesto en capas de 15-20 cm sobre pisos de tela metálica, en diversas cámaras superpuestas, de las cuales la superior comunica con una chimenea que aumenta y facilita la corriente de aire iniciada por ventiladores especiales y calentada directamente por el paso sobre hornillos con carbones encendidos, o bien a través de baterías de tubos o caloríferos calentados del modo ordinario (con vapor o aire caliente). El malta, durante la desecación, se remueve mediante revolvedores mecánicos especiales, primero cada dos horas y después sin interrupción. La temperatura del aire se eleva lentamente, durante 84 a 90 horas de 30-35° (en las primeras horas todavía prosigue, débilmente, el proceso germinativo, haciendo aumentar la diastasa), para terminar a 100-110° (para las cervezas oscuras). Comúnmente se consigue la desecación en menos de 48 horas, pero sólo desde los 80° la diastasa pierde una parte de sus propiedades sacarificantes (a 90° pierde 50 % y a 100°, 85 %) y es una ventaja, porque con un malta demasiado diastásico, la sacarificación es excesiva, y esto conduce a mayor atenuación en la fermentación que le sigue, resultando cervezas de menos cuerpo. También la peptasa es destruida a más de 90° y así las sustancias nitrogenadas resultan menos solubles y la cerveza más conservable.

La figura 163 representa esquemáticamente en sección uno de estos hornos para la tostación, de dos pisos, donde el aire se calienta al pasar por las tuberías *t* que envuelven el conducto de los humos calientes, procedentes del carbón que arde en el emparrillado *F*, y atraviesan después el malta de los pisos *B* y *C* y salen por la chimenea *D*, mientras se mantienen en movimiento los revolvedores *a*. Para obtener 100 Kg de malta seco en 24 horas (temperatura máxima 90-100°) se consumen hasta 20 Kg de carbón. Para obtener las *cervezas oscuras*, tipo *Munich*, una porción del malta así tostado se vuelve a tostar hasta 200°, en tambores de hierro giratorios, calentados exteriormente a fuego directo; así se forma también caramelo que tiñe a la cerveza, y esta cebada se llama cebada de tinte. En los hornos de desecación y maltaje, se compulsa

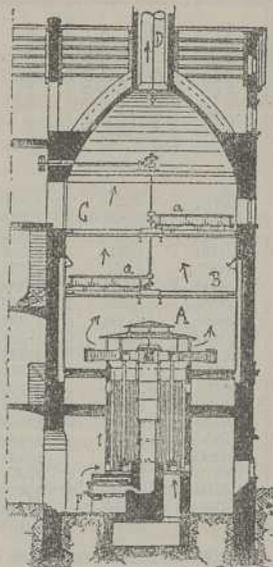


Fig. 163.

rigurosamente la temperatura con aparatos automáticos que dan los diagramas de todas las variaciones en cualquier momento.

Para las *cervezas claras*, actualmente, algunos desecan la cebada germinada, con aire calentado solamente a 25-30°.

La cebada tostada sale de los hornos ordinarios con 2-5 % de humedad y se esparce luego al aire para dejarla enfriar y hasta algunos dejan que absorba otra vez humedad (en 2-3 semanas) hasta 4-5 %, después de lo cual se conserva inalterable en silos o grandes cajas, pronta para ser entregada al comercio con arreglo a los tres tipos de *malta pálido*, *ambarrino* y *parado* (según el método de torrefacción).

Pero en todo caso es preferible un malta que se haya conservado durante 1 a 2 meses, a un malta más viejo (1).

(1) El *valor comercial del malta* está dado en general por el rendimiento en *extracto*, el cual se determina de la manera siguiente: 45 gr del malta molido, se ponen en un matraz tarado con 200 cm³ de agua y se mantienen durante media hora exacta a 45°; luego se eleva la temperatura hasta que desaparece la reac-

TABLA DE BALLING

Peso específico a 17° 5	Grados Balling o/o en peso de sacarosa en 100 gramos de líquido	Peso específico a 17° 5	Grados Balling o/o en peso de sacarosa en 100 gramos de líquido	Peso específico a 17° 5	Grados Balling o/o en peso de sacarosa en 100 gramos de líquido	Peso específico a 17° 5	Grados Balling o/o en peso de sacarosa en 100 gramos de líquido
1,0010	0,250	1,0210	5,250	1,0410	10,142	1,0610	14,904
1,0020	0,500	1,0220	5,500	1,0420	10,381	1,0620	15,139
1,0030	0,750	1,0230	5,750	1,0430	10,619	1,0630	15,371
1,0040	1,000	1,0240	6,000	1,0440	10,857	1,0640	15,604
1,0050	1,250	1,0250	6,244	1,0450	11,095	1,0650	15,837
1,0060	1,500	1,0260	6,488	1,0460	11,333	1,0660	16,070
1,0070	1,750	1,0270	6,731	1,0470	11,571	1,0670	16,302
1,0080	2,000	1,0280	6,975	1,0480	11,809	1,0680	16,534
1,0090	2,250	1,0290	7,219	1,0490	12,047	1,0690	16,767
1,0100	2,500	1,0300	7,463	1,0500	12,285	1,0700	17,000
1,0110	2,750	1,0310	7,706	1,0510	12,523	1,0710	17,232
1,0120	3,000	1,0320	7,950	1,0520	12,761	1,0720	17,464
1,0130	3,250	1,0330	8,193	1,0530	13,000	1,0730	17,696
1,0140	3,500	1,0340	8,438	1,0540	13,238	1,0740	17,929
1,0150	3,750	1,0350	8,681	1,0550	13,476	1,0750	18,161
1,0160	4,000	1,0360	8,925	1,0560	13,714	1,0760	18,394
1,0170	4,250	1,0370	9,170	1,0570	13,952	1,0770	18,626
1,0180	4,500	1,0380	9,413	1,0580	14,190	1,0780	18,859
1,0190	4,750	1,0390	9,657	1,0590	14,428	1,0790	19,091
1,0200	5,000	1,0400	9,901	1,0600	14,666	1,0800	19,324

CORRECCIÓN DE LOS GRADOS BALLING A DIVERSAS TEMPERATURAS

Determinación efectuada a la temperatura de	Corrección del grado Balling	Determinación efectuada a la temperatura de	Corrección del grado Balling	Determinación efectuada a la temperatura de	Corrección del grado Balling	Determinación efectuada a la temperatura de	Corrección del grado Balling
4°	- 0,43	11°	- 0,22	17,5°	0	24°	+ 0,27
5	- 0,40	12	- 0,19	18	+ 0,02	25	+ 0,32
6	- 0,37	13	- 0,16	19	+ 0,05	26	+ 0,37
7	- 0,34	14	- 0,13	20	+ 0,09	27	+ 0,42
8	- 0,31	15	- 0,10	21	+ 0,13	28	+ 0,48
9	- 0,28	16	- 0,06	22	+ 0,17	29	+ 0,54
10	- 0,25	17	- 0,02	23	+ 0,22	30	+ 0,60

La cebada tostada con los humos calientes directamente procedentes del hogar de carbón, comunica a la cerveza cierto sabor a humo. Sucede a veces (p. ej. algunos años atrás en Inglaterra) que quemando carbón rico en arsénico, éste ha ido a depositarse sobre la cebada tostada y han resultado luego cervezas fuertemente arsenicales y venenosas (hasta hallarse más de 1 mg de arsénico en 1 litro de cerveza); sólo en pequeña parte procedía el arsénico del ácido sulfúrico empleado en la preparación de la glu-cosa que algunos usan para la cerveza.

Alemania importó 762519 quintales de malta en 1908 y 577496 quintales en 1909, y exportó 81000 quintales en 1908 y 78700 en 1909.

5.º **Limpieza y molienda.** Antes de proceder a la preparación del mosto, se limpia el malta purgándolo de polvo y de raicillas, haciéndolo pasar por tambores giratorios de tela metálica (a modo de cernedores) con ventiladores. Luego, para obtener un buen rendimiento y facilitar la formación del mosto en las sucesivas operaciones, el malta debe ser molido, pero sólo hasta cierto grado de finura, de suerte que se conserven las películas casi enteras porque en las siguientes operaciones deben servir como material filtrante, y si se moliere demasiado fino, no se podría filtrar

ción azul con el yodo y se marca el tiempo que ha debido mantenerse a 70º, para llegar a tal punto (*duración de la sacarificación*). Después se enfria la masa agregando 200 cm³ de agua fría, y luego con más agua se aumenta el peso del líquido hasta 450 gr; se agita y se filtra, sobre filtro seco, y sobre 100 cm³ del líquido filtrado se determina la densidad a 15º, y con las tablas de *Windisch* o de *Schultze* se deduce la correspondiente cantidad de extracto. También se puede deducir esta cantidad de la tabla *Balling* (pág. anterior) teniendo en cuenta que da valores inferiores en 0,080 gr % para pesos específicos hasta 1,0100, en 0,345 para pesos específicos hasta 1,0500; en 0,480 para pesos específicos hasta 1,0600 y en 0,400 para pesos específicos hasta 1,0800.

Si se quiere determinar directamente la *maltosa*, se toman 10 gr del líquido azucarado filtrado (correspondientes a 1 gr de malta), se diluyen hasta 100 cm³ y sobre este líquido, en varias porciones, se verifica la valoración con el reactivo de Fehling, teniendo en cuenta que 1 cm³ de este líquido corresponde a 0,0075 gr de maltosa.

C. *Lintner* (1886-1908) ha modificado el procedimiento de *Kjeldhal* para determinar la *potencia diastásica del malta* del siguiente modo: 25 gr de malta se extraen durante 6 horas con 500 cm³ de agua a la temperatura ordinaria, y después se filtra; 2 cm³ (si era malta claro) u 8 cm³ (si era malta obscuro) del líquido filtrado se agregan a 100 cm³ de una solución al 2 % de almidón soluble; al cabo de media hora exacta de contacto, se agregan 10 cm³ de sosa cáustica y se realiza la valoración ordinaria con licor de Fehling, dejando caer de una bureta diversas cantidades (p. ej. de 1 a 6 cm³) de aquel líquido, en una serie de tubos de ensayo, cada uno de los cuales contiene 5 cm³ de reactivo de Fehling, calentando durante 10 minutos en agua hirviente y observando cuál es el tubo en que la reducción es completa y cuál aquel en que todavía es incompleta; repítese luego el ensayo más exactamente usando cantidades varias de líquido en los tubos de ensayo, comprendidas entre las correspondientes a aquellos dos; el resultado puede darse por exacto, eligiendo el nuevo tubo en que el licor ha sido exactamente reducido. El poder diastásico se calcula haciendo igual a 100 la cantidad de maltosa correspondiente a 5 cm³ de reactivo de Fehling y a 0,1 cm³ de extracto acuoso de malta; en el cálculo se debe tener en cuenta que 2 cm³ de extracto acuoso han sido diluidos hasta 110 cm³ con las soluciones de almidón soluble y sosa cáustica.

Un buen *malta claro* tiene un poder diastásico de 148-155; el de un *malta obscuro* (más tostado) llega a 70-95.

y la masa no abandonaría el líquido. Entre los diversos tipos de trituradores, se presta muy bien el «molino *Excelsior*» de la casa *Krupp* (figs. 164

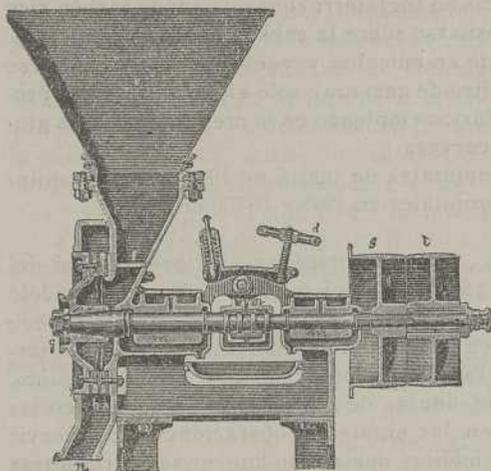


Fig. 164.

y 165) formado por un árbol *g*, con poleas loca y fija, *s* y *t*; el árbol puede hacerse correr sobre los cojinetes *m*, de derecha a izquierda y viceversa, mediante la palanca con volante de mano *d*; un disco dentado *a* queda fijo sobre el triturador, mientras el otro disco dentado *b* gira junto con el árbol *g* y los dientes están bien ajustados para que al girar puedan pasar por los huecos de los dientes del disco fijo. La cebada que llega por la tolva *f* va a romperse entre los dientes de los dos discos, más o menos aproximados, y se des-

carga por la boca *n*. Por economía, los discos están dentados por ambas caras, y cuando se han desgastado demasiado por un lado, se vuelven del otro lado.

La pérdida de peso total de la cebada en todo el proceso de maceración, germinación, tostación, limpieza y trituración, asciende a 20 % aproximadamente.

6.º Preparación del mosto. Consiste en la extracción, en caliente, de todas las sustancias solubles o solubilizadas mediante la acción de la diastasa. La temperatura que

conduce al extracto máximo es de unos 65° (durante 3 horas), mientras que a 55° el almidón es muy poco atacado por la diastasa y a más de 70° la diastasa pierde en gran parte su propiedad sacarificante y el mosto filtra más difícilmente a través de las heces, influyendo en esto la coagulación de una parte de los albuminoides. La cantidad y calidad del agua influyen también sobre la formación del mosto y la presencia de sulfato de cal facilita la formación de maltosa y maltodextrina y aumenta las sustancias nitrogenadas disueltas. Con un quintal de malta y cebada se obtienen de 2 a 3 hectolitros de cerveza.

Existen dos sistemas de preparación del mosto: por *infusión* (a 65°-72°) usado sólo en la fermentación alta que apura más el malta, y por *decocción* a la ebullición, usado siempre para las fermentaciones bajas y a veces tam-

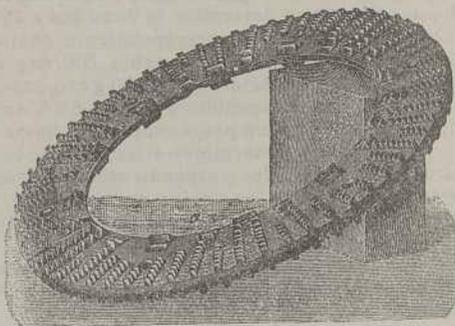


Fig. 165.

bién para las altas y en el caso de maltas demasiado diastásicos o de adiciones de cebada no germinada al mismo malta.

I. El *procedimiento por infusión*, muy usado en Inglaterra y Escocia, algo en Francia y menos en Alemania, se practica de dos modos:

1.º *Por infusión ascendente*: se comienza a amasar la harina de malta con 10 % de agua fría y después con agua caliente en la proporción de 2 partes de agua por 1 de malta a fin de alcanzar la temperatura de 40°. Para elevar 1 Kg de harina (cuyo calor específico es de 0,5 aproximadamente) de la temperatura ordinaria de 20° a la de 40°, se necesitarán 10 calorías, que podrán ser cedidas por 2 litros de agua a la temperatura de 45°, que al perder 10 calorías pasarán a la de 40°; a causa de la disipación inevitable de calor, para llegar a 40° en la masa convendrá partir de agua a 48°-50°.

Esta mezcla se verifica en las tinas de sacarificación, circulares, de palastro, provistas de doble fondo perforado, distante algunos centímetros del fondo verdadero, donde llegan por canalizaciones especiales los tubos conductores del agua caliente (figura 166); el amasado y la sucesiva agitación se verifica con agitadores mecánicos que remueven la masa en todos sentidos: de abajo arriba y viceversa, de la periferia al centro y viceversa, y dan al mismo tiempo un movimiento de rotación a toda la masa.

Obtenido el amasijo a 40° se hace llegar gradualmente agua a 80° con objeto de comunicar en media hora a la masa la temperatura de 63-65°. Agítase durante 60-70 minutos, luego se descarga el líquido abriendo el grifo debajo del fondo agujereado, de suerte

que se filtre a través de las películas depositadas sobre la lámina perforada, y se envía a las calderas. Lo que queda en la tina se vuelve a tratar y agitar con agua a 75° durante un cuarto de hora; descárgase de nuevo el líquido y finalmente se lava el residuo con agua a 85°, enviando todos estos extractos a la caldera. En estos segundos extractos, la cantidad de agua está regulada por el grado de concentración que se quiere dar a la cerveza. Con este procedimiento se obtiene una sacarificación casi completa y la subsiguiente fermentación producirá una fuerte atenuación. Si se quiere que ésta sea menor se trabajará a la temperatura de 72-73° en vez de la de 65°. Obtiénense excelentes resultados con malta fuertemente tostado.

2.º La *infusión descendente* se emplea raramente y consiste en llevar directamente la masa a la temperatura de 65-70° con agua muy caliente y dejar luego descender la temperatura poco a poco hasta 35-40°.

Compréndese que ni uno ni otro de estos procedimientos pueden ser

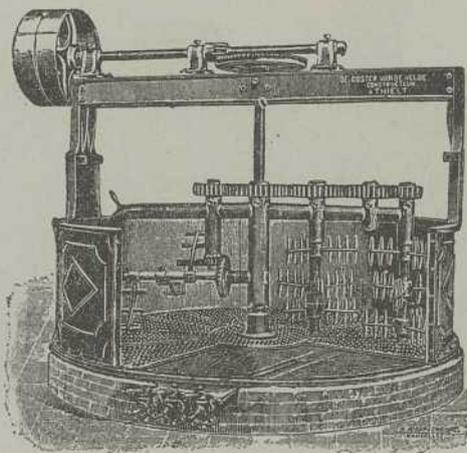


Fig. 166.

aplicados al arroz o al maíz, cuyo almidón sólo es atacable por la diastasa después de haberse calentado con agua a 80-85°; en estos casos se recurre al procedimiento por decocción.

II. *Procedimiento por decocción*: úsase mucho en Alemania del Norte, en Austria y en Bélgica, y permite emplear también en parte cebada no germinada, arroz, maíz, trigo, etc.

Comiéndase por amasar, agitando durante media hora, la harina de malta en una cuba metálica sin doble fondo, con agua fría, para disolver la diastasa; se agrega luego en pequeñas porciones agua hirviendo, para llegar lentamente a la temperatura de 35° en la masa. Un tercio o la mitad de este mosto espeso (*dickmaische*) se envía a una caldera de doble fondo, calentada con vapor. También se usaban mucho las calderas de fuego directo provistas de agitadores con cadena, que se arrastraban sobre el

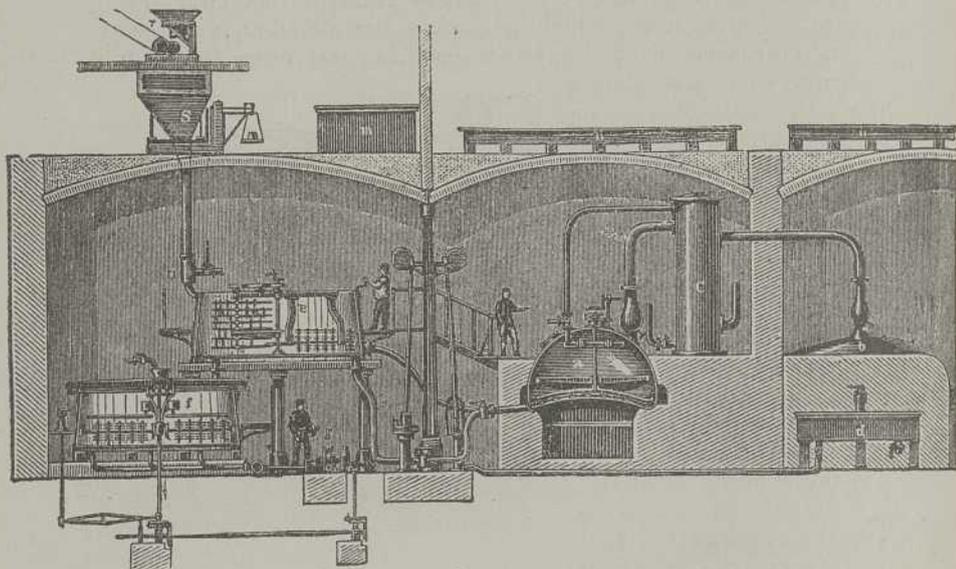


Fig. 167.

fondo para impedir la caramelización de la masa que se deposita (fig. 167; esta figura representa toda una instalación por el procedimiento de infusión o decocción). Se hace hervir durante 20 a 40 minutos y luego se vuelve el mosto hirviendo a la cuba primitiva: de esta suerte la masa adquiere en conjunto una temperatura de 55° aproximadamente. Se vuelve a tomar $\frac{1}{3}$ o $\frac{1}{2}$, se hace hervir y se vuelve a la cuba, cuya temperatura se eleva así a 65°, y entonces la sacarificación alcanza su máximo y el mosto pierde densidad. La desaparición completa del almidón se reconoce por la reacción ordinaria del yodo. Tomando otra vez la mitad del líquido, e hirviéndolo para enviarlo otra vez a la cuba, la temperatura se eleva a 75°. Durante todas estas operaciones, nunca se interrumpe la agitación. Cuantas más decocciones se realicen, más denso resultará el mosto y más oscura será al fin la cerveza. Este mosto turbio se deja sedimentar en tinas de fondo agujereado, como la de la figura 166, o bien se pasa a través de filtros

prensas (v. industria del azúcar) para obtenerlo clarificado y lavar bien las heces que se obtienen en forma de hogazas (1).

Cuando junto con el malta se quieren emplear notables cantidades de otros cereales, se puede también recurrir a la calefacción a presión en los aparatos *Henze*, que ya describimos al tratar de las destilerías (fig. 106). El mosto así obtenido va adicionándose de cierta cantidad de decocción de lúpulo y luego se hierva o cuece nuevamente hasta determinada concentración. Con esa ebullición se destruye definitivamente la diastasa, se intensifica el color, se airea la masa y se oxidan diversas sustancias produciendo también ácidos; se esteriliza el líquido, que resulta también clarificado por la precipitación de sustancias nitrogenadas, precipitación debida en parte a las materias tánicas del lúpulo.

La *decocción del lúpulo* se puede hacer en aparatos aparte, con circulación continua del líquido hirviente, hasta agotar el lúpulo, agregando luego poco a poco la decocción al mosto durante la cocción, especialmente hacia el fin de la misma y no al principio para no perder la parte aromática. Algunos acostumbra todavía agregar directamente el lúpulo a las calderas de cochura del mosto, pero esta práctica no es racional; en cambio la operación resulta mejor haciendo pasar de vez en cuando el mosto hirviente por una caja separada que contiene el lúpulo y haciendo así circular el mosto de la caldera al lúpulo hasta agotar a este último.

Calcúlase que en general deben usarse 400-500 gr de lúpulo por hectolitro de cerveza, o bien 1 $\frac{1}{2}$ -2 Kg por quintal de malta seco puesto en labor; en general se emplea más lúpulo para las cervezas destinadas a ser conservadas largo tiempo (*lagerbier*) y menos para las cervezas de invierno (*schenkbier*). El polvo de lupulina contenido en el lúpulo cede resinas y aceites esenciales; las hojas dan materias tánicas, las nervaduras dan materias amargas; el conjunto da el amargor y el aroma a la cerveza, la cual resulta más conservable. Una cerveza con lúpulo ya se esteriliza a los 75° (*Pasteur*) porque las resinas que contiene son poderosos antisépticos.

La *cochura del mosto* se realiza en calderas de cobre *a* (fig. 167) calentadas a fuego directo o mejor con vapor indirecto (en serpentines o con calderas de doble fondo), continuando la ebullición durante 4-6 horas para los mostos diluidos (de fusión) o sólo 1 $\frac{1}{2}$ -2 horas para los mostos, más concentrados, de decocción; en general deben alcanzarse densidades establecidas para los diversos tipos de cerveza. La cocción dura algunas horas y la temperatura debe aumentarse gradualmente y regularse bien. En las fábricas modernas se emplean termómetros registradores automáticos que

(1) Estas heces o asientos están formados por el conjunto de los involucros (glumelas) del malta, de las sustancias proteicas coaguladas, de las pentosanas, de la grasa de la cebada y de residuos de maltosa y dextrina. Son excelentes como alimento para el ganado, pero deben ser consumidos sin dilación, pues de otra suerte se alteran; también pueden enterrarse o desecarse en aparatos especiales (v. fig. 151). Las heces frescas contienen, p. ej.: 70-80 % de agua, 4-6 % de proteína, 1-3 % de grasa, 8-14 % de sustancias extractivas, 1-3 % de cenizas, 3-9 % de celulosa. Una hez seca puede contener, p. ej.: 6-18 % de agua, 17-26 % de proteína, 4-9 % de grasa, 35-55 % de sustancias extractivas, 3-12 % de cenizas, 9-20 % de celulosa; tiene color rojo pardusco, olor agradable de pan tierno, sabor dulce; como comida para animales domésticos, constituye un buen substitutivo del salvado de trigo y de la avena.

permiten deducir de los diagramas la marcha de esta operación, independientemente de la vigilancia de los operarios. Acabada la cochura, se suspende el caldeo, se deja algo en reposo, y los agentes del fisco realizan ordinariamente la primera verificación (calculan que 1 Kg de malta seco debe dar 25 litros de mosto a 1° de densidad — Balling — o 5 litros a 5°, o 2,5 litros a 10°, etc., con una tolerancia de 10‰). Después de esto se descarga la caldera, pasando el mosto a cestas de malla pequeña, para retener si es caso las hojas de lúpulo, y se impulsa, mediante bombas, hacia el recipiente de refrigeración (*refrescador*) situado ordinariamente en el piso superior de la fábrica. Los refrescadores están formados por espaciosas cubas de hierro, bien limpias, de bordes bajos, en las cuales el mosto deposita las sustancias albuminoideas coaguladas y se deja en ellas de 6 a 7 horas hasta haber adquirido la temperatura de 55-60°, pero nunca inferior, porque entonces podría malearse por gérmenes perjudiciales (butíricos, lácticos, etc.). En Italia el impuesto de fabricación de la cerveza se

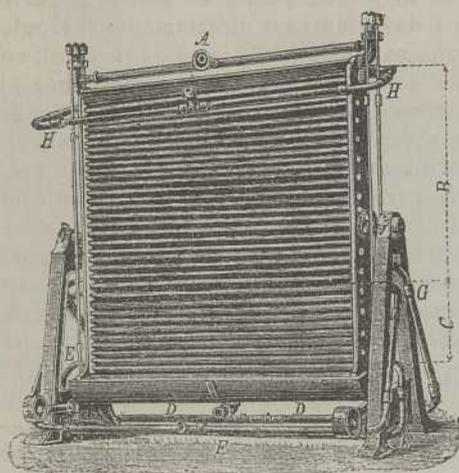


Fig. 168.

aplica midiendo el volumen del mosto en los refrescadores, teniendo en cuenta la temperatura y el peso específico. En los refrescadores se evapora una porción del agua que en verano puede llegar a 4‰. El mosto se enfría luego rápidamente haciéndolo pasar por refrigerantes especiales que rebajan la temperatura (a 2-3° para las fábricas de fermentación baja y a 12-15° para las fábricas de fermentación alta). Un tipo muy usado de refrigerante es el representado por la figura 168 y formado por varios tubos horizontales superpuestos y comunicantes. En los tubos de la primera mitad superior circula agua corriente y en los tubos de la segunda mitad circula la solución incongelable de las máquinas de hielo, que posee la temperatura de 6-8° bajo cero (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 369). El mosto recorre formando como una película de arriba abajo toda la superficie externa de los tubos del refrigerante y así disuelve una notable cantidad del aire necesario para la subsiguiente fermentación y se enfría hasta la temperatura de 6-8° para la fermentación baja y de 10-12° para la fermentación alta. El mosto así enfriado y aireado llega a las tinas de fermentación dispuestas en locales más bajos y frescos o enfriados, en el caso de fermentación baja, a unos 0°, mediante tubos que corren a lo largo del techo y por los cuales fluye también la solución incongelable de las máquinas de hielo. El mosto que se descarga del recipiente superior está turbio y debe filtrarse con sacos de tela cónicos o con filtros-prensas. En algunas fábricas de cerveza modernas se omite la refrigeración del mosto con refrescadores para evi-

tar posibles impurificaciones (difíciles de producirse en mostos a 60° que contengan lúpulo) y se pasa directamente de la caldera a los refrigerantes cerrados y a los filtros prensas, aireándolo luego con aire filtrado a través de algodón en rama.

Los refrigerantes consumen mucha agua, y en las fábricas donde ésta escasea se reutiliza la caliente, que sale del mismo refrigerante, para enfriarla por medio de pulverizadores o dejándola caer por fajas de leña para provocar de un modo u otro una fuerte evaporación y por lo tanto un notable enfriamiento, hasta resultar a veces su temperatura inferior a la del ambiente. Con la cocción del mosto, se ha obtenido por lo tanto una concentración, se ha preparado un líquido esterilizado (aséptico) y se ha extraído el principio útil del lúpulo, cuyo tanino ha precipitado en parte a los albuminoides. Si es preciso, se pueden clarificar los mostos durante la cocción, con adición de un poco de tanino, para obtener los tipos de cerveza claros. Durante el enfriamiento en las cubas, se enriquece el mosto en el oxígeno necesario para oxidar las resinas, para clarificarlo y para cooperar al desarrollo y a la multiplicación de la levadura en los primeros momentos de la fermentación.

En la elaboración de los mostos de cerveza se evita el contacto con objetos de estaño o estañados porque podrían producir enturbiamientos en la cerveza, y tanto más cuanto más ácida y más cargada de CO_2 estuviere.

7.º Fermentación. De la densidad (grados Balling) o del extracto seco del mosto se puede deducir el *rendimiento* de las materias primas, y cuando se trabaja bien el extracto seco forma casi el 70 % del malta seco empleado; en cambio, cuando se trabaja mal, el rendimiento llega a veces sólo a 45 %. El mosto pronto para la fermentación, contiene en preponderancia maltosa, maltodextrinas, dextrinas, algo de sacarosa, glucosa y levulosa, además de substancias nitrogenadas parcialmente peptonizadas y transformadas en aminoácidos; también contiene ácido láctico y fosfatos potásicos. La fermentación con levadura transforma los hidratos de carbono más o menos completamente en alcohol y CO_2 (1).

(1) Como complemento de lo que hemos dicho en las páginas 202 y 220 respecto a los fermentos y a las levaduras en general, añadiremos otras noticias que tienen especial interés para la industria de la cerveza.

Todas las levaduras que atacan sólo a la sacarosa, a la glucosa y la levulosa para dar alcohol y CO_2 son levaduras de *débil atenuación*, y forman el llamado *tipo Saaz* (como las levaduras de cerveza de Lieja que dan cervezas más llenas y dulces, poco alcohólicas). Otras levaduras son capaces de fermentar también la maltosa combinadas en las maltodextrinas, por medio de una enzima especial estudiada por *Delbrück*, la *maltodextrinasa*; estas levaduras dan la atenuación máxima y forman el llamado *tipo Froberg* que produce, por ejemplo, cervezas alcohólicas y muy atenuadas aun con mostos diluidos. Entre el *tipo Saaz* y el *Froberg* existen tipos intermedios que dan atenuaciones bien determinadas en un *mosto normal* en 4 días, a la temperatura de 25-27°.

Otras levaduras son capaces de fermentar la dextrina combinada de las maltodextrinas, porque segregan una enzima llamada por *Delbrück*, *dextrinasa*. Tal es el *Schizosaccharomyces Pombe* aislado de la cerveza de mijo de los egipcios. Estas levaduras forman el llamado *tipo Logos*. Los fermentos *silvestres* son todos de fuerte atenuación y pueden producir enturbiamientos en las cervezas ya preparadas, pero poco atenuadas, porque vuelven a hacerlas fermentar. Los

La concentración del mosto más conveniente a la multiplicación de la levadura es la de 15° Balling (unos 6° del densímetro legal, correspondientes al peso específico de 1,06) (1). Un mosto demasiado diluido o preparado con excesiva cantidad de semillas no germinadas, no tiene suficiente alimento nitrogenado asimilable (aminoácidos), lo cual se remedia a veces agregando *ximógeno* al mosto, cuyo producto se encuentra hoy día en el comercio. Durante el período de desarrollo de los fermentos (primer período de la fermentación), se produce poco alcohol y mucho CO₂.

Úsanse dos métodos de fermentación bien distintos: la *fermentación alta* usada generalmente en Inglaterra, Bélgica, Holanda y buena parte de Francia y antes exclusivamente también en Italia, y la *fermentación baja* usada ordinariamente en Alemania, en Austria, en Dinamarca y en general en los países donde se fabrica la cerveza tipo Munich y tipo Pilsen. En los países cálidos, es más fácil regular la fermentación baja (por medio de refrigerantes) que la fermentación alta, porque a menudo en verano el ambiente exterior tiene ya una temperatura tan elevada que daña a la fermentación alta, y por lo tanto, debiendo recurrirse a instalaciones frigoríficas, resulta preferible usar el sistema de fermentación baja.

La diferencia entre *fermentos bajos* y *fermentos altos* está en que estos últimos están cubiertos de sustancias mucilaginosas y viscosas, y fácilmente se pegan entre sí, y reteniendo las burbujitas de CO₂ que se desprende del mosto, son arrastrados a la superficie, donde producen una fermentación rápida; los otros, en cambio, se acumulan en el fondo de la tina, y ni aun al microscopio se ven aglutinados formando grandes grupos, como se verifica con los fermentos altos. Estos últimos sólo se desarrollan bien a temperaturas superiores a 12° y mejor a unos 24° y producen

fermentos intermedios Saaz-Frohberg y fermentos Frohberg son especialmente activos en la fermentación secundaria y aumentan el cuerpo y la plenitud aparente de la cerveza aun tratándose de cervezas ligeras, y mantienen un beneficioso desprendimiento continuo de ácido carbónico, porque producen la fermentación lenta y tardía de las maltodextrinas y de las mismas dextrinas.—En general, las levaduras, para crecer y multiplicarse, además de los hidratos de carbono y del oxígeno libre, tienen necesidad de sustancias nitrogenadas, pero los nitratos no sirven y aun resultan ser muy perjudiciales; tampoco son útiles las sales amónicas ni los albuminoides verdaderos; en cambio son bien utilizados los productos de descomposición de estos últimos, es decir, los *aminodcidos* (tipo asparragina) producidos por las enzimas proteolíticas, segregadas por las levaduras robustas que descomponen a los albuminoides. También tienen necesidad de sustancias minerales como los fosfatos de cal y de potasa.

Para el desarrollo y la multiplicación de las levaduras es indispensable, como hemos dicho, el oxígeno del aire, y los mostos bien aireados facilitan en los primeros días la multiplicación de los *saccharomyces*, los cuales entonces producen sólo CO₂ y H₂O, pero cuando la provisión del O libre disminuye o cesa, los fermentos producen más especialmente alcohol y CO₂. También existen *saccharomyces* exclusivamente aerobios que se desarrollan como velos en la superficie de los mostos y producen sólo CO₂ y H₂O y hasta destruyen el alcohol producido por los otros fermentos.

(1) La concentración de los mostos para los diversos tipos de cerveza es de 9-10° Balling para cervezas ligeras, 12-13° para cervezas de invierno (*Schenkbiere*), 15-20° para *cervezas dobles* (*Bockbiere* o *Salvatorbiere*) y hasta 25° para *cervezas de mesa* (*Tafelbiere*).

una fermentación completa en 4-6 días, mientras los bajos se desarrollan por debajo de 10°, y después de la primera fermentación tumultuosa a 6-8° (de 8-10 días para la cerveza de Munich, 10-14 para la de Viena, 12-16 para la Pilsner) prosigue la maduración de la cerveza con una fermentación secundaria a baja temperatura (0-2°), que dura dos o tres meses y conduce, empero, a cervezas de menor atenuación, que se pueden producir y consumir aun en verano (*Lagerbier* o *cerveza de verano*). En cambio, las cervezas de fermentación alta están casi siempre más atenuadas, consúmense en seguida (*Schénkbier* o *cerveza de invierno* o *de marzo*) y se preparan especialmente en la estación fría; pero también pueden conservarse, y en algunos casos se preparan expresamente cervezas muy conservables.

He aquí las ventajas y desventajas de ambos procedimientos:

Con la fermentación alta, no son necesarias las costosas instalaciones frigoríficas, y por lo tanto pueden establecerse pequeñas fábricas; además, la cerveza puede entregarse inmediatamente al comercio y el capital, aunque pequeño, se renueva frecuentemente en el curso del año. Pero son muy difíciles la verificación de la marcha de la fermentación y el éxito de la misma, porque fácilmente impurifican al líquido numerosos y variados gérmenes de bacterias que encuentran en aquella temperatura (15-20°) magníficas condiciones para desarrollarse, especialmente en verano, mientras que en las cervezas de fermentación baja sólo pueden desarrollarse fermentos alcohólicos (a 0°-2°).

Con la fermentación alta, en la cual predominan primero los fermentos del tipo Saaz o de tipo intermedio (Saaz-Frohberg), se desarrollan también, además de las bacterias, los fermentos tipo Frohberg (especialmente en la fermentación secundaria) y unos y otros dificultan mucho la preparación de una cerveza perfectamente límpida y que no se enturbie una vez terminada la fermentación, y en cambio se obtiene por fermentación baja, fácil y naturalmente, una cerveza muy límpida. Además, en verano, si no se dispone de agua muy fresca y abundante y bodegas muy frescas y no se toman precauciones extraordinarias y de desinfección, es muy difícil preparar cerveza de fermentación alta, mientras que la fermentación baja se puede realizar en todas épocas del año, merced a las instalaciones frigoríficas. La fermentación baja da cerveza de tipo más constante, porque los fermentos madres de las subsiguientes fermentaciones no se impurifican tan fácilmente y por consiguiente no se renuevan con tanta frecuencia como sucede con la fermentación alta. La racional aplicación de la fermentación baja ha constituido el mayor progreso, en estos últimos 50 años, en la industria de la cerveza (1).

(1) En la fermentación alta, el tipo y el sabor de la cerveza vienen dados por la actividad simbiótica de una mezcla de varios fermentos y bacterias que se hallan presentes en una proporción dada de equilibrio, la cual va modificándose a medida que la impurificación aumenta. Cuando se renueva el fermento, el fermento puro da naturalmente un sabor distinto a la cerveza y no se evita este inconveniente ni aun preparando una mezcla de fermentos y bacterias, como se encuentran normalmente en la fermentación alta parcialmente impurificada. Los fermentos puros, nuevos, son menos resistentes a los ambientes contaminados que los fermentos viejos.

Agregando a un mosto más levadura se inicia y completa más rápidamente la fermentación, pero aun con pequeña cantidad se llega al mismo resultado, si bien con más tiempo y por lo tanto con más peligro de impurificación. Cálculase ordinariamente que deben emplearse 250 a 300 gr de levadura comprimida por Hl de mosto, y tanta más, cuanto más concentrado está el mosto. La levadura se deslíe primero en algunos litros de mosto y luego en cantidad mayor, y finalmente se vierte en la tina agitando la masa.

En la misma fermentación baja, pero especialmente en la alta, es de gran importancia mantener la mayor limpieza y una desinfección cuidadosa en todos los instrumentos, los recipientes y los locales que sirven para la elaboración de la cerveza. Presta valiosos auxilios, con este objeto, el empleo del agua hirviendo o de soluciones diluidísimas, antisépticas, de HF o fluoruro amónico o fluosilicato amónico o bisulfito de calcio o hipoclorito de cal. Pero en todos estos casos debe ponerse gran cuidado en eliminar en seguida y completamente los desinfectantes mediante abundantes lavados con agua caliente, para no dañar a los fermentos; para eliminar completamente el cloruro de cal se aclara con soluciones de bisulfito y luego con agua caliente; y los restos del bisulfito (sal que se agrega a veces durante el maltaje para evitar la acción de los fermentos lácticos) también deben ser completamente eliminados, porque si quedan en el mosto, con la *fermentación alcohólica, que es un proceso de reducción*, puede dar ácido sulfhídrico, que comunica a la cerveza mal sabor y pésimo olor. (En las fábricas de cerveza se desarrollan a veces bacterias capaces de dar H₂S.)

Desde hace algunos años se ha hallado alguna ventaja en los rendimientos y en la calidad de la cerveza agregando al mosto, en el momento de iniciar la fermentación, un cultivo puro de bacilos del ácido láctico, preferiblemente el *bacillus Delbrücki* (pág. 230).

Cualquiera que sea el sistema de fermentación, ésta se divide siempre en dos fases: la *primaria* o *tumultuosa* y la *secundaria*. La primaria se inicia al cabo de 12-14 horas de la insemnación de la levadura, es decir,

Procúrase hoy conservar pura la fermentación durante el mayor tiempo posible, impidiendo la preponderancia de las bacterias con buenas decocciones de lúpulo, cuya resina tiene una acción aglutinante y paralizante sobre las mismas bacterias, y así pueden ser eliminadas de las tinas con las primeras espumas que aparecen en la superficie del mosto en fermentación; entonces se recogen los fermentos más puros de las espumas subsiguientes durante la fermentación tumultuosa para preparar las levaduras de las siguientes fermentaciones; si se retarda la recolección de fermentos, aumentan los fermentos tipo Froberg. *Effront* propuso con éxito, a fin de mantener naturalmente puros y constantes los cultivos, la adición de *ácido abietínico*, que es uno de los componentes de la *lupulina* y de la colofonia, para aglutinar y volver inocuas las bacterias en los mostos en fermentación (v. pág. 251). Así se eliminan fácilmente con las primeras espumas y se pueden recoger después fermentos más puros, que si conviene se lavan también con agua purísima o mejor con agua adicionada de un poco de HF o fluoruro amónico (5-10 gr por Hl de agua) a la cual resisten los fermentos, pero no las bacterias; pero no debe olvidarse que con las lociones, los fermentos, en general, se debilitan notablemente, a menos de regenerar su vigor, antes de usarlos, haciéndolos crecer y multiplicar en un poco de mosto esterilizado y exento de lúpulo.

cuando ésta ha crecido en parte notablemente, a expensas del oxígeno disuelto en el mosto, y continúa tres o cuatro días en la fermentación alta y 10 ó 12 días en la baja con desprendimiento de notables cantidades de CO_2 , que produce un denso *sombrero* de espuma blanca, sobre la cual se observan manchas parduscas de resinas del lúpulo y de bacterias aglutinadas. En las fermentaciones altas se separa esta primera espuma, y la segunda, más oscura, se recoge para iniciar las sucesivas fermentaciones.

En la fermentación baja y en las grandes fábricas modernas, la fermentación en las tinas se inicia de la manera ya descrita en la página 229 para las fábricas de alcohol, porque así se mantiene más puro el fermento.

Durante la fermentación tumultuosa la temperatura se eleva notablemente y para impedir que exceda de $22\text{-}25^\circ$ en la fermentación alta y de $7\text{-}8^\circ$ en la fermentación baja, se hace circular agua en el primer caso o soluciones incongelables frías en el segundo caso, en recipientes adecuados o refrigerantes de dobles placas sumergidas en el mosto (figura 169).

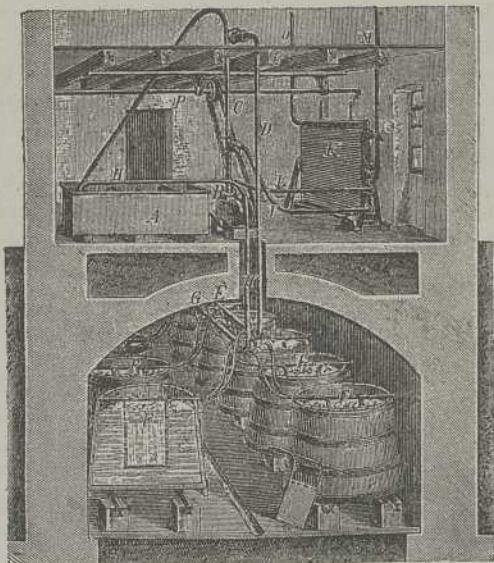


Fig. 169.

Cada tina lleva colgada una tablilla sobre la cual se inscribe todos los días la temperatura y el peso específico del mosto para seguir la atenuación, que debe ser de $58\text{-}62\%$ en la fermentación primaria y llegar a $70\text{-}75\%$ en la fermentación secundaria, si se desea obtener una cerveza conservable aun en los locales menos frescos de los consumidores (1). Terminada la fermentación tumultuosa, el sombrero de la es-

(1) **Determinación de la atenuación o del extracto aparente y real de la cerveza.** El *extracto aparente* se deduce de la densidad de la cerveza bien agitada (para desprender el CO_2) y del correspondiente grado Balling (pág. 302). El *extracto real* se deduce del peso específico (y con la tabla Balling) de la cerveza privada del alcohol, evaporando los $\frac{2}{3}$ y regenerando con agua el volumen primitivo. El *extracto del mosto* se calcula (con mediocre exactitud) agregando al extracto real la cantidad de alcohol (determinada como en el vino, pág. 262) multiplicada por 1,92.

El *grado de atenuación real*, A , se refiere a 1 Hl del mosto e indica cuántas partes de 100 de *extracto* del mosto se han transformado en alcohol y CO_2 ; se calcula por la siguiente fórmula: $A = \frac{D-d}{D} \times 100$, en la cual D indica el $\%$ de extracto del mosto y d el $\%$ de extracto real de la cerveza.

Algunos, en la práctica, substituyen el $\%$ de extracto por los grados Balling

puma se hunde y casi desaparece, arrastrando hacia el fondo a los fermentos en suspensión en el mosto, y se inicia la *fermentación secundaria*, que se deja continuar durante 15 a 20 días en los barriles de expedición instalados en bodegas a 10-12°, en caso de fermentación alta, después de lo cual, la cerveza, clarificada y filtrada, puede entregarse al consumo. En cambio, en la fermentación baja se completa la fermentación secundaria en grandes cubas alquitranadas interiormente, no completamente llenas, durante 1-3 meses en las bodegas de maduración, que se mantienen siempre a una temperatura de 0 a 2° y donde adquiere la atenuación requerida y el aroma característico. Los fermentos que se depositan en las cubas de fermentación se pueden recoger y se entregan al comercio prensados, para los panaderos y los pequeños fabricantes de cerveza.

En algunas fábricas modernas, se utiliza el anhídrido carbónico que se desprende de las cubas de fermentación, cerrando estas últimas con tapas especiales y conduciendo el CO₂, con aspiradores, primero a través de solu-

y obtienen valores no muy exactos. Si suponemos $D = 15^\circ$ Balling y $d = 5^\circ$, la atenuación real será:

$$A = \frac{15 - 5}{15} \times 100 = 66,66 \%$$

Pero no se olvide que los grados Balling se refieren a Kg de azúcar o de extracto en 100 Kg de solución y por consiguiente un mosto que indique 15° Balling (= peso específico 1,0615) contiene 15 Kg de extracto en 100 Kg de mosto, o bien 15,922 Kg (es decir, $15 \times 1,0615$) en 1 Hl de mosto, y la cerveza privada de alcohol que indica 5° Balling tiene un peso específico de 1,0200 y 1 Hl contiene 5,100 Kg de extracto; por consiguiente han fermentado 10,822 Kg y la *atenuación verdadera* por cada Hl será $\frac{10,822}{15,922} \times 100 = 67,6 \%$.

Los prácticos prefieren orientarse acerca del grado de atenuación de los mostos, determinando el *grado de atenuación aparente* (A') o sea determinando en la cerveza el extracto aparente d (sin eliminar el alcohol y sí sólo el CO₂ por agitación); la fórmula es $A' = \frac{D - d}{D} \times 100$; por ejemplo, un mosto con 16° Balling tiene un peso específico de 1,0658 y en 1 Hl contiene 17,05 Kg de extracto, y una cerveza con 7° Balling de extracto aparente tiene un peso específico de 1,0281 y corresponde a 7,20 Kg de extracto. La atenuación aparente es por lo tanto de $\frac{17,05 - 7,20}{17,05} \times 100 = 57,9 \%$ por Hl.

La atenuación se puede también deducir de una manera algo menos exacta si en lugar de los grados Balling se toman los grados del *densímetro legal* (es decir, las centésimas de las cifras indicadoras del peso específico, por ejemplo: al peso específico 1,063, corresponden 6°, 3 del densímetro legal, y el peso específico 1,210 = 21°, y el peso específico 1,005 = 0°, 5, etc.), por lo tanto 16° Balling = peso específico 1,658, o sea 6°, 58 del densímetro; y 7° Balling = peso específico 1,0281 = 2°, 81 densimétricos; por consiguiente, la atenuación aparente es

$$A' = \frac{6,58 - 2,81}{6,58} \times 100 = 57,3 \%$$

que se aproxima mucho más al valor antes hallado que si se hubiese calculado con grados Balling, y es suficientemente exacto para la práctica; así, tanto para la atenuación real como aparente, se puede hacer caso omiso de la tabla de Balling y concretarse a determinar el peso específico. Obsérvese, por fin, que la densidad legal expresa el peso de mosto contenido en el volumen que ocuparía un Kg de agua, medido a 17°, 5.

ciones de permanganato potásico, con objeto de purificarlo, y luego a compresores, para liquidarlo (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 680) y poderlo utilizar luego en la misma fábrica o venderlo.

Las cubas de fermentación y las destinadas a la conservación de la cerveza son de madera de roble o de pino de Boston o de abeto, y la capacidad varía de 15 a 40 Hl y aun las hay mayores. Hanse propuesto cubas de vidrio, que mantienen en la cerveza un sabor puro; las de 42 Hl de capacidad cuestan unas 1000 pesetas. Las bodegas tienen paredes y pavimento de cemento (1 m más alto que la primera capa de agua del subsuelo) para poderlos lavar cuando conviene. El techo es de mampostería. Estas bodegas están provistas de aberturas de tiro para separar el anhídrido carbónico, de puertas dobles (siempre del lado norte), para evitar la entrada de aire caliente del exterior, y de alumbrado eléctrico para evitar las ventanas, que disipan el frío. Las cubas y toneles se hallan a 50-60 cm sobre el suelo, ligeramente inclinados hacia delante para poderlos vaciar completamente y limpiar con facilidad. A lo largo del techo corren los tubos para la circulación de las soluciones frías incongelables (en el caso de fermentación baja) que mantienen una temperatura ambiente inferior a 6° en las bodegas de fermentación e inferior a 2° ó aun a 0° en las bodegas de maduración o de depósito.

Unos 10 ó 15 días antes de espitar las grandes cubas que se llenaron ya varias veces para evitar el contacto del aire y los peligros de los fermentos acéticos, se cierra fuertemente el tapón para sobresaturar la cerveza, a ligera presión, con el ácido carbónico que todavía se desprende más ó menos débilmente según el tiempo de la maduración de la cerveza. Si antes de cerrar el tapón, la cerveza contenía por ejemplo 0,15-0,25 % de CO₂, después contiene 3-8 % y esto aumenta notablemente su *conservabilidad*.

PROCEDIMIENTO RÁPIDO DE NATHAN-BOLZE, patentado en 1900 (D. R. P. 135539). Ensayóse aplicándolo por primera vez en escala industrial, en 1904 en Berlín, en el Instituto de fermentaciones, y los resultados fueron satisfactorios, pero la aplicación francamente industrial no se ha realizado tan rápidamente como cabía esperar, tratándose de un procedimiento que permite preparar en 8 ó 10 días cerveza ya madura, trabajando prácticamente en condiciones de esterilización, como se podría hacer sólo en un laboratorio o como se ha hecho ya en las fábricas de alcohol que trabajan por el procedimiento Amyló (pág. 234). El mosto, todavía caliente y esterilizado, procedente de las grandes calderas, pasa a un gran recipiente herméticamente cerrado y esterilizado, de fundición esmaltada (con esmaltes especiales, inatacables) envuelto por un recipiente de hierro en el cual se puede hacer correr el agua. Es de una capacidad de 125 ó más hectolitros y se llama *Hansena*. Está provisto de robustos agitadores (figura 170) para tener constantemente en movimiento el mosto durante la fermentación a fin de acelerar la transformación de la maltosa en alcohol y CO₂.

Rebajada la temperatura a 50°, haciendo correr agua por la envoltura, equilibrando la depresión interna (producida por la condensación del vapor) con aire esterilizado, se interrumpe la llegada del aire (que ha servido también para airear el mosto) y se substituye por CO₂, conti-

nuando la refrigeración del mosto hasta 10°. Por un tubo especial se introduce el cultivo de fermentos puros y cada hora se agita un poco toda la masa. El CO₂ que se desprende en abundancia del Hansena se elimina para acelerar la fermentación y se pasa a las lociones con permanganato y en parte a los compresores, como se ha visto en la página 314. El CO₂ no comprimido se utiliza para destruir el sabor de *cerveza verde* (o fresca) de la cerveza ya fermentada y lista del Hansena, haciéndolo burbujear en

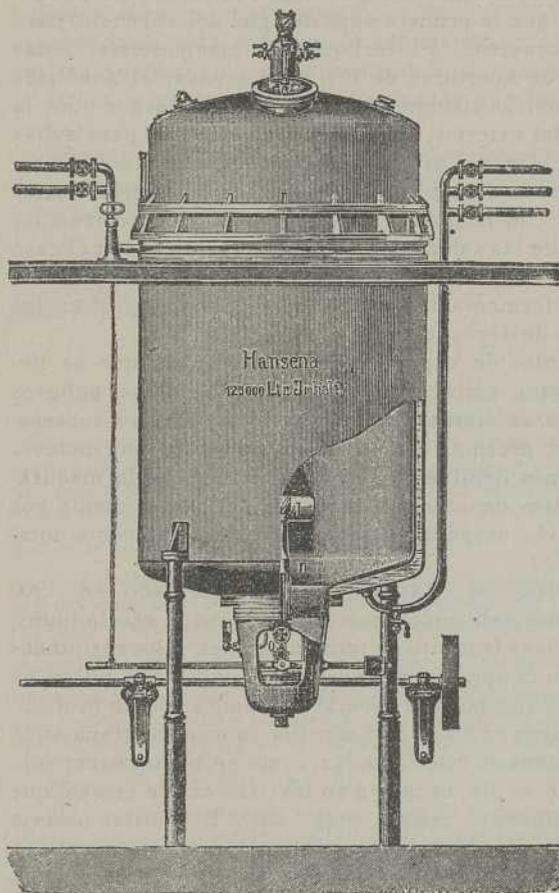


Fig. 170.

ella desde el fondo (una vez separado el fermento depositado en el fondo) a la temperatura ordinaria, pero agitando continuamente la masa, porque es precisamente el CO₂ el que se lleva de la cerveza los productos volátiles que dan el olor y sabor desagradables a la cerveza verde. El CO₂ sale continuamente por arriba del Hansena, pasa a los purificadores y vuelve a penetrar en la cerveza, durante 10 horas consecutivas. La fermentación primaria queda terminada en menos de tres días, y una vez acabado el burbujeo de CO₂, se rebaja la temperatura de la cerveza hasta 0° y se satura, durante 24 horas, con CO₂ débilmente comprimido. Después se filtra y se pasa a barriles para ser entregada al consumo y así resulta apta para conservarse aun en las estaciones cálidas.

Un procedimiento semejante para la fabricación de la cerveza, sencillo, rápido, económico (el Hl de cerveza costaría 3 pesetas menos), aun cuando no podría dar una cerveza finísima, rica en aroma (bouquet), podría emplearse en los países cálidos y en fábricas pequeñas. Existen ya algunas de estas fábricas en Europa, y en 1907 se fundó una en Milán (*cerveza Italia*) con una modificación de la patente Nathan, que corresponde a un sistema intermedio entre el antiguo procedimiento de tinas y el nuevo procedimiento de Nathan. Trabájase siempre en depósitos de hierro

esmaltado, tanto durante la fermentación primaria como durante la maduración (3-4 semanas). Esos recipientes cuestan 25 libras por hectolitro de capacidad.

Si al procedimiento de Nathan se agrega el sistema de preparación del mosto de *Meura* (1891)—que ha reducido dicha preparación a su máxima sencillez, porque el malta, finamente molido, se mostea en un cilindro horizontal provisto de agitadores que permite calentar y enfriar rápidamente la masa y obtener en una hora el mosto pronto para la cocción, después de haberlo pasado por un filtro prensa — se comprende que la fabricación de la cerveza común haya quedado reducida a una industria libre de aquellas dificultades prácticas y teóricas que durante mucho tiempo se habían considerado como insuperables.

8.º **Expendición de la cerveza.** La cerveza se entrega al comercio en botellas o en barriles de medio o de un hectolitro y debe estar perfectamente límpida, fresca y sobresaturada de anhídrido carbónico. Para conseguir la limpidez, al antiguo sistema de la clarificación con gelatina o de filtración con sacos, se ha substituído el *filtro-prensa*, muy racional y rápido, que da una cerveza brillante. La filtración se verifica en bastidores especiales, con papel de filtro o mejor con pasta de celulosa (la que sirve para fabricar papel) bajo una presión de media atmósfera aproximadamente. Estos filtros prensas para la cerveza difieren poco en la forma y son iguales en el principio a los usados en la filtración de zumos azucarados que se hallarán descritos en el capítulo del azúcar. El embotellamiento se practica con todos los cuidados que hoy también se aplican en los establecimientos enotécnicos que preparan vinos espumosos saturados de CO_2 . Pero vamos a dedicar algunas líneas a la manera de preparar los toneles y las pipas que deben contener cerveza, porque estas operaciones no se practican en ninguna otra industria.

Para que la cerveza en el consumo al detalle conserve su buen sabor debe mantenerse fresca y saturada de CO_2 , hasta el momento de verterla en los vasos, y a este fin presta buenos servicios el ácido carbónico líquido empleado en la forma representada en la *Química inorgánica*, tomo I, figura 192, página 686.

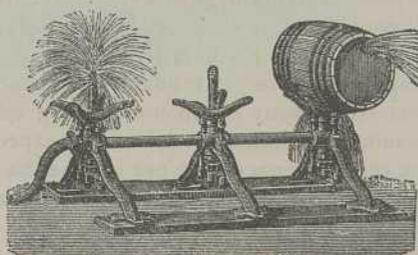


Fig. 171.

RESINIFICACIÓN Y ALQUITRANADO DE LOS TONELES. La buena conservación de la cerveza depende en su mayor parte de la pureza de los ambientes y recipientes en que se conserva. Por lo tanto, además de las lociones y desinfecciones generales, los toneles y especialmente los barriles que devuelven vacíos los consumidores, deben ser primeramente lavados y rociados abundantemente con agua a presión, interior y exteriormente, por medio de aparatos automáticos (fig. 171) y luego se desinfectan mediante vapores de formol u otros antisépticos o, mejor todavía, se alquitranan interiormente como se había hecho ya en Baviera y como hoy

día se hace en casi todas partes, mediante resinas naturales o artificiales, que deben ser transparentes y tener preferentemente un punto de fusión de unos 50°; hoy no se admiten las resinas aromáticas, sino que se preparan por fusión mezclas de colofonia con otros residuos de la destilación de la trementina, vueltos más elásticos con aceite de resina (10 %). En algunas fábricas se usa una mezcla fundida de esta composición: 50 partes de pez de Borgoña, 20 de estearina, 10 de cera del Japón, 10 de parafina, 5 de trementina de Venecia y 5 partes de dammar. Para purgar a los barriles de la resina vieja cada vez que vuelven a la fábrica, y alquitranarlos de nuevo, se calientan interiormente utilizando una disposición especial (fig. 172) mediante el aire procedente de un ventilador

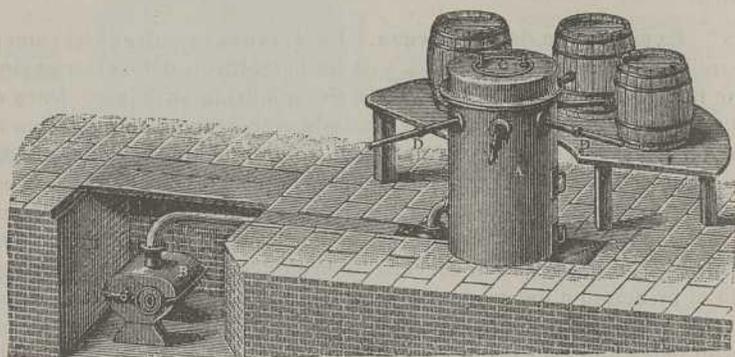


Fig. 172.

Root *B*, calentado al atravesar un horno de cok incandescente, e inyectado luego por los tubos *D* en los barriles durante 5 minutos; se descarga la pez vieja y en los barriles así esterilizados con aire caliente se introduce rápidamente la pez fundida y calentada a 250° a razón de unos 200-250 gr por Hl; se pone el tapón al barril y éste, aun caliente, se hace girar continuamente mediante mecanismos especiales y al cabo de algunos minutos se separa el exceso de pez que se ha mantenido líquida, y se vuelve a hacer girar el barril hasta que se haya enfriado. La misma operación se realiza en los grandes toneles que se emplean en la maduración de la cerveza.

Pastorización. La cerveza está más expuesta aún que el vino a numerosas alteraciones o enfermedades (enturbiamientos debidos a la mala calidad de las primeras materias o a incompleta sacarificación o a exceso de substancias albuminoideas, acidificación por los ácidos acético o láctico, fermentación pútrida debida a diversas bacterias, etc.) y difícilmente se consigue obviar estos inconvenientes como no sea perfeccionando los sistemas de elaboración. Para poder conservar largo tiempo la cerveza en frascos o para expedirla a través de países cálidos y para prevenir alteraciones, es recomendable pasteurizarla; para efectuarlo se introducen las botellas, con cierre reforzado, en cubas que contienen agua fría, que

luego se calienta *lentamente* hasta 60-65° como máximo, y se mantienen a esa temperatura durante 10 minutos, tapando la caja para evitar proyecciones peligrosas si algunas botellas estallaren; después el baño se enfría *lentamente* hasta la temperatura ordinaria. Rara vez se efectúa la pasteurización de cervezas de fermentación alta porque adquieren mal sabor, mientras que las de fermentación baja no se alteran y se encuentran en buen estado aun al cabo de 10 años.

En las grandes fábricas se emplean aparatos de pasteurización muy perfeccionados y de movimiento automático de las botellas en tinas especiales por las cuales circula el agua contra corriente con calefacción y enfriamiento graduales.

De los diversos aparatos perfeccionados que actualmente se usan, la figura 173 representa el circular, tipo *Gasquet*, cuyas cámaras se llenan

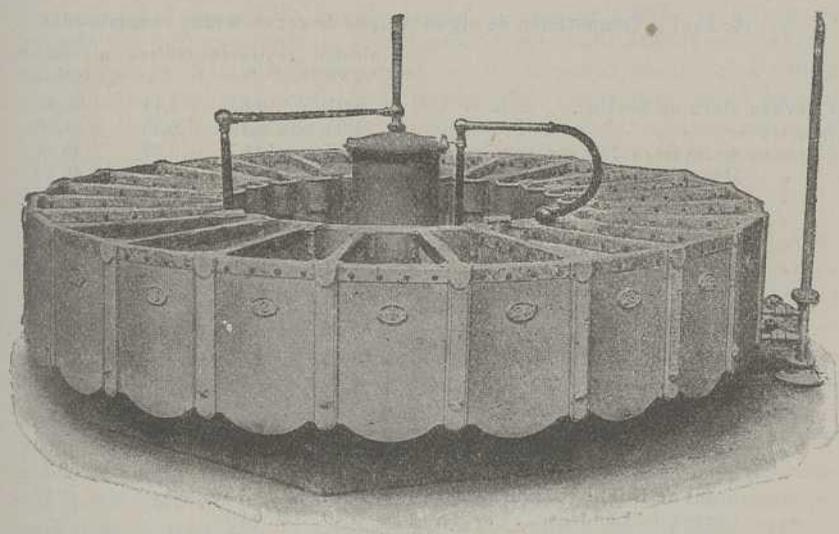


Fig. 173.

sucesivamente con cestos llenos de botellas, que pueden elevarse mediante grúas, y el agua, a temperaturas gradualmente crecientes, es aspirada de cada cámara por medio de un tubo que comunica con una bomba, para ser calentada en un termosifón central y pasar a la cámara siguiente: cada cinco minutos, un timbre da la señal para descargar las botellas de una tina enfriada, la cual se recarga en seguida con otras botellas.

Empleando botellas de un vidrio especial, se ha reducido actualmente a menos de 1 % la proporción de botellas que en esa operación se rompen.

Cerveza sin alcohol. De igual manera que se usa vino sin alcohol (pág. 278), se ha propuesto la fabricación y recomendado el empleo de cer-

veza sin alcohol, tratando el mosto directamente a 0° con fermentos que han sufrido un tratamiento especial con objeto de destruir casi toda la zimasa, preservando la peptasa y las otras enzimas proteolíticas que desdoblán los albuminoides y no dan alcohol con los hidratos de carbono. Estos fermentos hacen desaparecer el sabor de mosto fresco y la cerveza se emplea antes de iniciarse la fermentación alcohólica, la cual, sin embargo, se verificaría sólo de un modo limitado (D. R. P. 180128).

Composición y análisis de la cerveza. Existen en las diversas naciones variadísimos tipos de cerveza y de cada tipo se conocen generalmente las variedades *clara* y *oscura* (1). La densidad varía de 1,010 a 1,030, el alcohol oscila entre 3,5 y 4,5% en volumen, pero las cervezas destinadas a

(1) He aquí la composición de algunos tipos de cerveza muy renombrados:

	alcohol % vol.	extracto %	cenizas %	atenuación real %
Cerveza clara de Berlín	3,91	4,85	0,14	60,50
Lagerbier " "	4,00	6,15	0,20	54,70
Cerveza de Baviera de exportación.	4,78	10,67	0,29	45,44
Münchener Spatenbräu (en Munich)	3,23	6,61	0,28	48,40
" " (en Milán)	5,23	—	—	—
" " Salvator	4,64	9,08	0,28	49,00
" " Spaten-Tafelbier	7,00	10,35	—	57,40
" " Bock-Bier.	4,20	7,10	—	54,20
" " Weissbier.	3,51	4,73	—	59,58
Wiener Lagerbier.	3,62	6,01	—	54,50
Pilsener.	3,47	4,97	—	59,00
de Francia del Norte	3,20	4,04	—	61,20
de Amsterdam	4,30	7,00	—	36,40
Lambic de Bruselas	5,94	3,30	—	78,00
Faro de Bélgica.	4,33	5,1	—	62,80
Bass'e Burton ale (clara)	6,15	6,87	—	64,00
Schotch ale (clara).	8,50	10,90	—	59,9
Stout de Dublín (oscura)	7,23	6,15	—	70,64
Porter de Londres.	5,40	6,00	—	63,3
Americana.	5,89	6,45	—	63,15
Cerveza Milana: tipo Pilsen.	3,92	5,43	0,21	57,91
" " Munich	3,50	5,58	0,20	54,63
Porretti (Varese)	3,98	5,66	0,22	57,45
Italia (fabricada en Milán por el procedimiento Nathan-Bolze modificado)	4,78	6,00	2,22	59,43

La *atenuación real* (o *grado de fermentación*, pág. 313) se calcula multiplicando el % de alcohol por 1,92 (= d') agregando el extracto de la cerveza d para obtener así el extracto D que contenía el mosto antes de la fermentación y entonces $\frac{D-d}{D} \times 100 =$ atenuación ó % de extracto fermentado.

Algunas fábricas inglesas obtienen la *cerveza Stout* partiendo de una mezcla de 65% de malta claro, 10% de malta obscuro para color, 10% de malta caramelizado y a veces 10% de azúcar de caña y 5% de maíz. Esta cerveza muy oscura se atenúa poco haciéndola fermentar en toneles pequeños y queda con un sabor pleno, dulce, influyendo también el hecho de que el agua de Londres, por ejemplo, casi no contiene yeso y tiene una dureza muy pequeña (esa cerveza contiene también poco lúpulo). La *cerveza Stout* para la exportación se prepara con mostos que marcan 25° Balling, mientras que la *cerveza Porter* es más ligera. Las cervezas claras de Berlín se preparan con buena porción de malta de trigo (75%).

la exportación contienen 5 y 5,5 % de alcohol y algunas cervezas especiales son aún más ricas. También oscila bastante el extracto, pero en las cervezas comunes fluctúa entre 5 y 6 % (del cual 1 % es azúcar maltosa), aunque ciertos tipos de cerveza contienen hasta 12 %. La cantidad de cenizas es generalmente inferior a 0,3 %. El ácido carbónico disuelto oscila entre 0,15 y 0,40 %.

El análisis de la cerveza se practica casi de la misma manera que el del vino (pág. 283), pero se separa bien el ácido carbónico, calentando la cerveza a 40° y agitándola en una bureta durante algunos minutos, antes de determinar el *peso específico* y la *acidex*: ésta no pasa de 0,3 % y se expresa en ácido láctico (1 cm³ álcali $\frac{1}{10}$ N = 0,009 gr de ácido láctico) o en cm³ de álcali normal empleados por 100 cm³ de cerveza; para evitar la espuma en la destilación del alcohol (1) se adiciona a la cerveza una pizca de tanino. Las *substancias nitrogenadas* se determinan sobre el extracto de 40 cm³ de cerveza por el método de Kjeldahl (pág. 16) multiplicando el nitrógeno hallado por 6,25 para obtener la correspondiente cantidad de substancias albuminoideas. El *azúcar reductor* se determina por el reactivo de Fehling y se calcula como maltosa (nota de la pág. 302). En la cerveza se buscan siempre las adiciones abusivas de ácido salicílico, de fluoruros, de ácido sulfuroso, etc. Puede verse el análisis completo en el Tratado de *Química analítica aplicada* de V. Villavecchia.

Estadística. En Italia no floreció en el pasado la industria de la cerveza, especialmente porque la bebida más común, después y aun antes que el agua, es el vino, producido en Italia abundantemente y a bajo precio. La cerveza que se fabricó en épocas remotas fué siempre relativamente mala, porque se preparaba por fermentación alta; era poco conservable en verano, y la expendían en malas condiciones los vendedores al detalle y se consumía casi en el mismo lugar de producción en un lapso de tiempo limitado a un par de meses del año. Las mejores cervezas eran entonces las de Chiavenna. Los perfeccionamientos técnicos de esta industria fueron tardíos en Italia, y sólo en estos últimos años se ha notado un despertar racional con la concentración de cuantiosos capitales en algunas grandes fábricas capaces de trabajar con los mejores procedimientos modernos, con personal técnico de primer orden procedente del extranjero.

En 1911 había en Italia 86 fábricas de cerveza en actividad.

La importación en toneles (además de 4000 Hl en botellas) formaba en Italia la tercera parte de la producción nacional y procedía por mitad de Austria-Hungría, por $\frac{1}{3}$ de Alemania y por $\frac{1}{10}$ aproximadamente de Suiza (al precio de 32 a 36 liras el Hl).

(1) El alcohol se puede calcular indirectamente mediante la fórmula $A = \frac{S}{\bar{S}}$

en la cual *A* indica el % del alcohol, *s* el peso específico de la cerveza, \bar{S} el peso específico de la cerveza privada de alcohol por evaporación de $\frac{2}{3}$ y regeneración con agua del volumen primitivo; búscase primero en la tabla del alcohol (pág. 263) el % en peso correspondiente al valor $\frac{s}{\bar{S}}$, se divide luego por \bar{S} y se obtiene el verdadero % de alcohol.

Producción, importación y consumo de la cerveza en Italia

	Producción HI	Importación HI en toneles	Consumo	
			Total HI	por habitante litros
1880	116000	46900	163000	0,57
1890	160900	99500	260000	0,86
1894-95	95500	60000	156000	0,50
1900	154000	54750	209000	0,66
1903	185000	70000	255000	0,79
1904	220000	80000	300000	0,92
1905-06	304000	90000	394000	1,20
1906-07	360000	94494	455000	1,50
1907-08	400000	95213	495000	1,60
1908-09	473000	88100	561000	1,80
1909-10	563000	89737	651000	2,00
1910-11	598000	83365	680000	2,10
1911-12	721000	97700	815000	2,40
1912-13	673000	90000	763000	2,30
1913-14	652300	66000	718000	2,20
1914-15	526000	12000	538000	1,70

Se observa que el consumo prepondera especialmente en el Norte y en el centro de Italia, y aun aquí, sólo es grande en las ciudades, de manera que si se refiere el consumo medio anual por habitante, a Turín, a Milán o a Roma, debería ser, cuando menos, decuplicado (1).

(1) La producción de cerveza en Italia ha tenido un incremento superior al consumo, de suerte que la competencia hizo rebajar los beneficios, como puede observarse en el siguiente cuadro referente a las principales fábricas:

	Capital social	Dividendos en %		
		1910	1911	1912
Fábrica de cerveza Poggi y C. ^a Busalla (Génova)	L. 900000	3 %	3 %	3 %
Cerveza Spluga (Chiavenna)	1000000	—	—	—
Sociedad Toscana C. Paskowski, Florencia	1500000	8	8	8
Sociedad Cervisia — Génova	1000000	—	—	—
Cerveza Milano — Milán	2000000	12	12	7
> Italia — Milán	1500000	9	9	9
> Michel — Milán	1500000	—	5	4
> Lombarda — Monza-Milán	200000	7	—	—
> Peroni — Roma	3500000	8	10	10
> Metzger — Turín	1000000	6	7	7

He aquí la producción de algunas fábricas en 1912-1913: A. Poretti, Varese, 56300 HI; Soc. Peroni, Roma 63600; Birra Milano 37200; Birra Italia, Milán 30000; Brauerei Spies, en Rimini 40300; Dormisch, en Udine 31000; Birrerie Meridionali, Nápoles 30749.

La importación de cerveza en 1913 procedía por $\frac{2}{3}$ de Austria-Hungría y $\frac{1}{3}$ de Alemania.

La producción de cerveza en otras naciones fué en 1900 la siguiente (en millares de hectolitros):

	1881	1900	1905	1908	1910	1913	Media por habitante año, litros
Alemania	35000	67000	66000	69500	64 000	68000	118 (1909) 101 (1910)
Austria-Hungría	12000	20000	—	20400	19000	25000	80 »
Inglaterra	45000	59000	—	59000	58000	60667	153 »
Bélgica	9000	14000	—	14000	16000	16000	211 »
Francia	8000	9000	13700	—	14000	16000	32 »
Estados Unidos de A.	19000	48000	—	64000	70000	73000	63 »
Rusia	7000	—	6500	—	6200	11500	5 »
España	—	1000	—	—	—	400	— »
Suiza	1000	—	—	—	1500	3000	— »
Holanda	—	—	—	—	—	1800	38 »
Noruega	—	—	—	—	—	500	31 »
Suecia	—	—	—	—	—	2850	56 »
Dinamarca	—	—	—	—	—	350	104 »
Rumanía	—	—	—	—	—	—	— »
Japón	—	—	—	294	280	354	— »
Nueva Zelanda	—	—	—	—	2456	—	— »
Argentina, Chile, Brasil	—	—	—	—	2241	1100	— »
En el mundo	—	—	—	—	271000	275000	— »

Atendiendo al consumo medio anual por habitante, se halla que en la Alemania del Norte el consumo era sólo de 98 litros, mientras para el Gran Ducado de Baden ascendía a 158 litros. Y también en Francia los habitantes de Lille consumían por término medio 360 litros al año.

M. Delbrück calculaba en 1911 que en el mundo para la fabricación de la cerveza se consumían 360000000 Ptas. de cebada y 40000000 Ptas. de lúpulo, y en las fábricas estaba afectado un capital de 4000 millones de pesetas.

En Alemania en 1900 existían 10000 fábricas de cerveza. En 1909 en Baviera se producían 18 millones de Hl, en Wurtemberg 5,5, en Baden 3, en Alemania del Norte 38.

La Schultheiss Brauerei de Berlín en 1911 produjo 1500000 Hl. La fábrica A. Dreher de Schwechat-Viena produjo 1100000 Hl.

En los Estados Unidos de América en una gran fábrica de cerveza cerca de Nueva York se producen anualmente 900000 barriles de cerveza y existen máquinas frigoríficas capaces de producir 16000 quintales de hielo al día.

En Inglaterra la fábrica Guinness y C. de Dublín produce unos 3 millones y medio de Hl de cerveza al año.

En Italia, el impuesto de fabricación fué de 0,60 liras hasta 1891 y luego se elevó a 1,20 liras (así se explica la disminución brusca del consumo en aquella época) por cada grado sacarimétrico y por Hl, medido con el sacarímetro centesimal a 17°,5 en el mosto en el *refrescador*, con

una bonificación de 12% por pérdidas de elaboración; en conjunto, el impuesto oscila entre un mínimo de 12 liras y un máximo de 19,20 liras por Hl, según la fuerza de la cerveza. La cerveza importada paga 3 liras más. A las cervezas exportadas se bonifica el impuesto a razón de 12 liras por Hl; los importadores también pueden elegir la aplicación del impuesto a base de los grados de extracto, agregando a éstos los del alcohol, multiplicados por 2. El gobierno, en 1905-1906, recaudó 4 1/2 millones de liras por el impuesto de fabricación en Italia; y en 1906-1907, recaudó 5 295 000 liras; en 1910-1911, 8 000 000 liras. Durante la guerra europea la tasa se elevó a 1,80 liras por grado-hectolitro y para 1920 estaba proyectado elevarla a 3 liras.

En Alemania la cerveza cuesta unas 15 pesetas por Hl, pero con el impuesto de 1910 el precio ha experimentado un ligero aumento; en Italia, el precio es de unas 40 liras por Hl (el precio de la importada de renombradas fábricas es de unas 50 liras el Hl).

La exportación española de cerveza fué en 1909 de 196 Hl por 9808 pesetas; en 1910 de 241 Hl por 12064 ptas., en 1911 de 357 Hl por 17850 pesetas; en 1916 de 5018 Hl por 250890 ptas., en 1917 de 8884 Hl por 444 194 ptas., en 1918 de 13695 Hl por 684755 ptas. y en 1919 de 9585 Hl por 479250 ptas. (dirigida especialmente a Melilla y a Canarias). La importación española en los últimos años fué de 3400 litros por 1462 ptas. en 1917, 1608 litros por 691 ptas. en 1918 y de 4577 litros por 1968 ptas. en 1919 (proveniente principalmente de Inglaterra, Holanda y Alemania).

Algunos derivados del alcohol etílico

Etilato sódico C_2H_5ONa . Puede obtenerse disolviendo el sodio metálico en alcohol absoluto: $C_2H_5OH + Na = C_2H_5ONa + H$ pero en realidad por enfriamiento de la masa densa se separa el alcoholato cristalizado con 3 C_2H_5OH que pierde sólo calentándolo hasta 200° en corriente de hidrógeno, dejando un polvo blanco fofo. Este se obtiene en cambio directamente si se calienta con reflujo alcohol absoluto previamente disuelto en éter o tolueno y agregando la cantidad calculada de sodio; cuando éste se halla todo disuelto se separa el polvo de etilato puro. Con exceso de agua se descompone en alcohol y sosa cáustica. También disolviendo $NaOH$ en alcohol concentrado se forma alcoholato sódico.

Es un compuesto muy usado por aplicarse a las más variadas síntesis orgánicas y para eliminar agua y alcohol.

Antes de la guerra europea costaba a 35-40 ptas. el Kg.

Etilato de calcio $(C_2H_5O)_2Ca$. Se forma así disolviendo el calcio metílico en alcohol, como calentando alcohol absoluto con carburo de calcio.

Alcoholes superiores al etílico

Alcoholes propílicos C_3H_7O . Conócense los dos isómeros teóricamente previstos: 1. *Normal* $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ (*propanol-1* o *etilcarbinol*).

Puede obtenerse del fuselöl (pág. 248) por destilación fraccionada, o de su éter bromhídrico. Es de olor agradable, hierve a 97°, tiene el peso específico 0,804 y es solubilísimo en agua, pero insoluble en una solución saturada de Ca Cl_2 fría (a diferencia del alcohol etílico). Por oxidación da ácido propiónico y esto demuestra la constitución que se le atribuye.

2. *Alcohol propílico secundario o isopropílico* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH}_3$ (*propanol-2* o *dimetilcarbinol*). Es un líquido incoloro que hierve a 81° y tiene el peso específico 0,789. Obtiénese del yoduro de isopropilo, y por lo tanto, indirectamente, de la glicerina, o reduciendo la acetona con amalgama de sodio, lo cual confirma la constitución asignada.

Alcoholes butílicos $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Conócense los 4 isómeros previstos por la teoría:

1. *Alcohol butílico normal* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*butanol-1* o *propilcarbinol*). Es un líquido de peso específico 0,810 que hierve a 117°; tiene un olor irritante; 12 volúmenes de agua a 22° disuelven un solo volumen, y aun éste se separa del agua por adición de una sal soluble. Encuéntrase en el aceite de flema (fuselöl) y se puede obtener haciendo fermentar por el *bacillus butylicus* (contenido en los excrementos de las vacas) la glicerina o la manita (rendimiento 8-10 %). Sintéticamente se obtiene por los distintos procedimientos generales (pág. 190). Su constitución resulta de sus síntesis y de la posibilidad de transformarlo por oxidación en ácido butírico normal.

2. *Alcohol butílico secundario* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ (*butanol-2* o *etilmetilcarbinol*). Es un líquido de olor fuerte, especial, que hierve a 100° y tiene un peso específico de 0,808. Puede obtenerse de la eritrina $\text{C}_4\text{H}_8(\text{OH})_4$, alcohol tetraivalente, tratándola con HI; o bien del butileno normal, tratándolo con HI y saponificando el éter yodhídrico resultante.

3. *Alcohol isobutílico* $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (*metilpropanol*), se llama

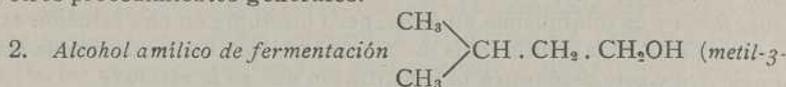
también alcohol butílico de fermentación porque abunda en el fuselöl de patatas, del cual se extrae formando el yoduro. Es un líquido incoloro, que hierve a 107°, tiene un peso específico de 0,806 y olor espirituoso característico. Su constitución se deduce del hecho de dar, con los oxidantes, ácido isobutírico de constitución conocida.

4. *Alcohol butílico terciario* $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (*trimetilcarbinol* o *metilpropanol-2*). Está contenido en pequeña cantidad en el fuselöl; prepárase partiendo del isobutileno, que al ser calentado con SO_4H_2 al 75 % adiciona una molécula de agua. Cuando está puro, forma prismas o tablas rómbicas que funden a 25°,5 y entonces tiene un peso específico de 0,786; hierve a 83°. Con los oxidantes da ácido acético, acetona y CO_2 .

Alcoholes amílicos $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$. Conócense los 8 isómeros teóricamente posibles y entre ellos los más importantes son los siguientes:

1. *Alcohol amílico primario normal* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*pentanol-1*). Hierve a 138°, y tiene un peso específico de 0,817. Su impor-

tancia es escasa y se obtiene reduciendo el aldehído valerianico normal o por otros procedimientos generales.



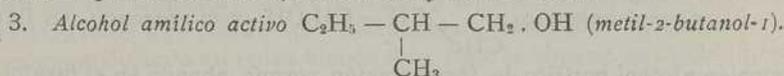
butanol-1 o *isobutilcarbinol*). Es un líquido que hierve a 130° y tiene un peso específico de 0,810; es sólido a -134°. Se disuelve en 50 vol. de agua a 13°,5 pero en presencia de un poco de alcohol etílico la solubilidad aumenta bastante. Tiene una acción bactericida superior a los demás alcoholes y por lo tanto en su elaboración industrial, dada su gran toxicidad, hay que tomar grandes precauciones para preservar la salud de los obreros. Si el alcohol amílico se pudiese obtener a precios más bajos podría emplearse en la preparación del isopreno, y luego en la del caucho sintético. Comunica su olor característico y su sabor ardiente al fuselöl y abunda en el mismo. La acción tóxica del alcoholismo es debida especialmente a este alcohol, que siempre acompaña al aguardiente y a otros licores. Naturalmente, existe en la esencia de camomila romana e industrialmente se obtiene del fuselöl (nota de la pág. 248). Usase en gran cantidad para preparar el sulfato de amilo, óptimo disolvente para el acetato de celulosa.

Italia ha tenido el siguiente comercio de alcohol metílico: importación: 3 Hl en 1908, 10 en 1910, 14 en 1911, 3 en 1912, 3 en 1913, 8 en 1914, 28 en 1915, 5 en 1916, 4 en 1917; exportación: 227 Hl en 1908, 338 en 1910, 710 en 1911 por 128000 liras, 648 en 1912, 241 en 1913 por 43400 liras, 724 en 1914, 1791 en 1915 por 609000 liras, 512 en 1916, 73 en 1917.

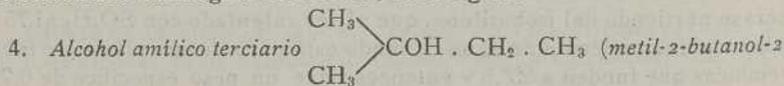
Antes de la guerra se pagaba de 200 a 300 Ptas. el quintal.

Los *Estados Unidos* de América en 1911 produjeron 2500 quintales.

Alemania exportó 818 quintales en 1910, 563 en 1911 y 1237 en 1912; importó 27 quintales en 1910, 360 en 1911 y 1973 en 1912.



De acuerdo con la existencia de un átomo asimétrico de carbono en su molécula, concóense tres isómeros: el *alcohol d-amílico*, el *alcohol l-amílico* y el *d-l* o *inactivo*. El más interesante es el primero. Hierve a 128°, su peso específico es 0,816 y está también contenido en el alcohol amílico de fermentación. Desvía hacia la izquierda al plano de polarización de la luz; los derivados halogenados o el ácido valerianico que de él provienen son en cambio dextrógiros, mientras que el yoduro derivado del estereoisómero dextrógiro de alcohol, es levógiro.



o *hidrato de amileno* o *dimetiletilcarbinol*). Es un líquido aceitoso de vago olor a menta; hierve a 102° y se prepara por adición indirecta de agua al amileno, mediante la acción del ácido sulfúrico. Ejerce una acción soporífera.

Alcoholes superiores. Citaremos el *alcohol exílico normal primario* $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$ o *exanol* que se puede obtener del ácido *caprónico*

$C_6H_{12}O_2$ y se encuentra en estado de éter butírico o acético en el aceite etéreo de semillas del *Heracleum giganteum* y en los frutos del *Heracleum spondylium*; hierve a 157° (a 740 mm de presión) y su peso específico es 0,820 a 20° .—El alcohol caprotílico o isoexílico $(CH_2)_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, hierve a 150° y se encuentra en las vinazas y en el fuselöl.—Alcohol eptílico (o alcohol enantílico) $C_7H_{14}O$. De los 38 isómeros posibles se conocen 20.—Alcoholes octílicos $C_8H_{16}O$: el normal está contenido en el *Heracleum spondylium* y en el *giganteum*; el alcohol octílico secundario (o alcohol caprílico o metilexilcarbinol) se forma destilando el aceite de ricino.—Otros alcoholes superiores se obtienen reduciendo los aldehidos correspondientes con polvo de zinc y ácido acético; son sólidos casi como la parafina.—El alcohol cetílico o exadecílico normal $C_{16}H_{34}O$, combinado con el ácido palmítico, forma el componente principal de la esperma de ballena.—Alcohol cerílico $C_{26}H_{54}OH$ (cerotina): se encuentra como éter cerótico en la cera china y en la grasa de lana (suarda); funde a $76-79^\circ$.—Alcohol melísico $C_{30}H_{61} \cdot OH$ o alcohol miricílico: se halla como éter palmítico en la cera de abejas y en la de carnauba y se obtiene libre por saponificación con potasa alcohólica.

II. Alcoholes monovalentes no saturados

Son semejantes a los saturados, pero como contienen uno o dos enlaces dobles, adicionan fácilmente, como las olefinas y las diolefinas, dos o cuatro átomos de hidrógeno, o de halógenos, etc., para dar compuestos saturados. Si contienen un triple enlace $-C \equiv CH$, como el acetileno, dan compuestos metálicos explosivos (pág. 167).

El alcohol vinílico $CH_2 = CH \cdot OH$ (etenol) parece que se halla contenido en el éter sulfúrico comercial, pero no ha sido todavía aislado, y cuando se intenta preparar por síntesis, se obtiene en vez de él, como en otros casos de compuestos semejantes, un isómero, el aldehido acético $CH_3 - CHO$, lo cual se ha pretendido explicar por una adición inicial de una molécula de agua que después se separaría súbitamente, dando origen al isómero.

Alcohol alílico $CH_2 = CH - CH_2OH$ (propenol). Es un líquido de densidad 0,8573 a 15° , de olor picante, que hierve a 98° ; es muy soluble en el agua. Fórmase en pequeña cantidad en la destilación de la madera (el alcohol metílico bruto contiene 0,2 % y el producto de cola de la rectificación entre $80-100^\circ$ contiene 50 %). Industrialmente se obtiene calentando la glicerina (4 partes), con una parte de ácido oxálico cristalizado (o ácido fórmico) y 0,3 % de cloruro amónico; ya por debajo de 130° se desprende CO_2 con formación de éter glicerinfórmico $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2O \cdot CHO$; si se hace luego subir la temperatura a $205^\circ-210^\circ$, el éter comienza a des-

componerse y a 260° la descomposición es completa con desprendimiento de CO_2 y H_2O y destila (entre 195° y 200°) el alcohol alílico bruto, que se redestila hasta que una pequeña porción con potasa ya no da separación de aceite. Del destilado se obtiene el alcohol alílico como aceite, agregando potasa, se decanta el aceite y se deseca en contacto prolongado con trocitos de KOH ; luego se vuelve a destilar y se deseca de nuevo sobre carbonato potásico previamente calcinado y al fin sobre barita. El rendimiento es de 22.25 % del peso del ácido oxálico. Adiciona Cl , Br , CN , Cl OH , pero no directamente H . Oxidado con cuidado, recobra O y H_2O y regenera la glicerina, o da acroleína (aldehído alílico) y ácido acrílico, lo cual demuestra que se trata de un alcohol primario.

Úsase para preparar el bromuro y el yoduro de alilo, los éteres del ácido salicílico y cinámico, etc. El alcohol costaba a 35-40 ptas. el Kg y el purísimo el doble.

Algunos derivados del alcohol alílico se encuentran en el reino vegetal, por ejemplo la *esencia de ajo* contiene el disulfurdialilo y el trisulfurdialilo; la *esencia de mostaza* contiene el *sulfocianato de alilo* $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{S}$ (o alitiocarbimida), pero el *aceite esencial de mostaza* se obtiene no sólo de los panes exprimidos de las semillas de mostaza negra (que lo contienen en estado de glucósido del mironato potásico, fácilmente descompuesto por la enzima *mirosina*), sino que se prepara también artificialmente destilando *yoduro de alilo* con sulfocianato potásico; el producto natural (con 94 % de isosulfocianato de alilo) costaba antes de la guerra europea a 50 pesetas el Kg y el artificial a 15 ptas. el Kg. Úsanse para preparar los compuestos de mostaza, y en medicina como vesicatorios, etc.

El **citronelol** $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ se halla, p. ej., en el aceite de rosas.

Alcohol propargílico $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ (*propinol*). Es un líquido de olor agradable, menos denso que el agua, y hierve a 114°.

Geraniol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ o bien $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$. Es un aceite que hierve a 121° a la presión de 17 mm; su olor es agradable y se extrae del aceite de geranio. Por oxidación da el *citral* (es el correspondiente aldehído) que se encuentra en las esencias de mandarina, naranja, limón y aun más en la de verbena de Indias (60 %).

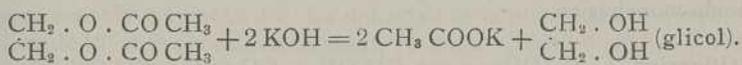
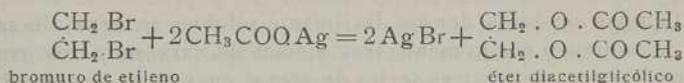
III. Alcoholes polivalentes

a) Alcoholes bivalentes o glicoles $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$.

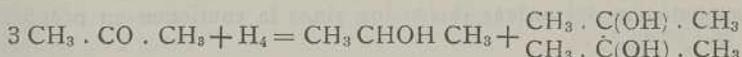
Substituyendo en los hidrocarburos dos átomos de hidrógeno, unidos a dos átomos de carbono diferentes, por dos oxhidrilos, se obtienen alcoholes divalentes, que contienen dos grupos alcohólicos; pero no es posible

unir dos grupos oxhidrlicos a un mismo átomo de carbono — aun cuando se conozcan compuestos semejantes en los derivados etéreos llamados *acetales* — porque aun en el caso de que se formaran, se desdoblarían en seguida en una molécula de agua y otra de aldehído o cetona.

Los alcoholes bivalentes fueron llamados *glicoles* por su sabor dulce por *Wurtz*, que los preparó transformando primero un hidrocarburo bihalogenado en el correspondiente éter, mediante acetato de plata, y saponificando luego el diacetato formado, con barita y sosa cáustica o tratándolo a la ebullición con agua y óxido de plomo o soluciones de carbonato sódico:



Un grupo especial de glicoles, las *pinaconas*, que contendrían dos grupos alcohólicos terciarios (C . OH) adyacentes, se forman reduciendo las quetonas con sodio metálico y agua, o mejor, se obtienen junto con alcohol isopropílico, por electrólisis de una solución diluida de ácido sulfúrico y acetona y la consiguiente reducción por el hidrógeno que se desprende en el electrodo negativo:



esta *pinacona* (2-3 dimetil 2-3 butandiol) funde a 38°, hierve a 172° y cristaliza también con 6 H₂O; destilada con ácido sulfúrico diluido se transforma en *pinacolina* (CH₃)₃ . C . CO . CH₃ con separación de una molécula de agua y transposición de un alquilo.

Los glicoles tienen aspecto casi oleaginoso; su solubilidad y su sabor dulce aumentan con el peso molecular; el peso específico y el punto de ebullición son mucho más elevados que en los alcoholes monovalentes de igual número de átomos de carbono. Los grupos oxhidrlicos de los glicoles se comportan como los de los alcoholes monovalentes y forman uno o dos éteres simples o compuestos, u otros tantos alcoholatos (sódicos, etc.) o compuestos halogenados (p. ej. las *clorhidrinas*) o aldehídos o ácidos; además pueden formar anhídridos por separación de una molécula de H₂O.

Glicol etilénico (*etanodiol 1-2*) C₂H₄(OH)₂: líquido denso, que hierve a 198° y por oxidación da ácido glicólico HO₂C — CH₂ OH y ácido oxálico HO₂C — CO₂H.

Glicoles propilénicos: concóense dos isómeros: el *glicol α-propilénico* CH₂OH . CHOH . CH₃ (*propandiol 1-2*) hierve a 188° y se forma también en la destilación de la glicerina con sosa cáustica. Contiene un átomo de carbono asimétrico, y por la acción de ciertos fermentos se logra aislar el

estereoisómero levógiro.—El glicol β -propilénico hierve a 216° y además de obtenerse por la síntesis ordinaria, se forma en la fermentación bacterica de la glicerina.

En los glicoles superiores, cuando los grupos OH distan entre sí 4 átomos de carbono (γ -glicoles), por separación de agua se forman derivados del furano, análogos a los compuestos pirrólicos y tiofénicos.

b) Alcoholes trivalentes $C_n H_{2n-1} (OH)_3$

Son líquidos incoloros, densos, fácilmente solubles en agua, de sabor dulzaino, y contienen por lo menos tres átomos de carbono y tres grupos oxhidrúlicos capaces de dar tres series de éteres cuando se combinan con un ácido monobásico.

Glicerina $C_3 H_5 (OH)_3$ o sea $CH_2OH - CH OH - CH_2OH$ (*propan-triol*). Fué descubierto por *Scheele* en 1779; *Chevreur* y *Braconnot* (1817) la reconocieron como componente de todos los aceites y grasas; la fórmula y la constitución fueron establecidas más tarde (*Pelouze*, *Wurtz* y *Berthelot*). Abunda en la Naturaleza, pero no en estado libre, sino combinada con ácidos grasos elevados, en estado de éteres (*glicéridos*) que forman las grasas y los aceites; éstos contienen 9-11 % de glicerina combinada.

Existe libre en las grasas rancias y se forma en pequeña cantidad en la fermentación del azúcar (todos los vinos la contienen en proporción de 0,98-1,67 %).

Durante la guerra europea en Alemania se preparó algo de glicerina con procesos biológicos y se entregó al comercio en estado puro con el nombre de *protol* (1).

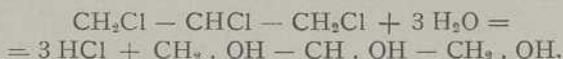
El principal manantial de glicerina para uso industrial está constituido por las fábricas que elaboran y desdoblan las grasas (estearinerías, jabonerías). Sintéticamente se puede obtener partiendo del propileno que procede del yoduro de isopropilo, transformándolo con cloro, en caliente, en cloruro de propileno $C_3 H_6 Cl_2$, el cual, con cloruro de yodo,

(1) Parece ser que el método usado es el de *Counstein-Ludecke*, basado en la observación de que en la fermentación del azúcar se forma tanto menos alcohol y tanta más glicerina cuanto mayor es la cantidad de sulfito sódico que se agrega al mosto en fermentación, y así de una solución al 10 % de azúcar (con adición de mínima cantidad de sulfato amónico, fosfato sódico y sales potásicas), se obtuvieron los siguientes rendimientos:

Sulfito empleado	gr	25	50	100 (o más)
Glicerina formada	>	113	196	271
Alcohol	>	400	287	233
Aldehído	>	24	58	86
CO ₂	>	396	358	294

Cuando la fermentación está terminada se separa la levadura (recuperable) por filtración y el aldehído y el alcohol por destilación; del líquido residuo se separan sales y ácidos con cloruro de calcio y el exceso de éste con carbonato sódico, se filtra y se concentra el líquido filtrado para obtener glicerina algo impurificada por glicol.

da triclorhidrina $C_6 H_5 Cl_3$ y ésta, calentada con agua a 170° , da la glicerina sintética:



Esta síntesis y también la obtenida por oxidación del alcohol alílico $CH_2 : CH \cdot CH_2 OH$ demuestran la constitución de la glicerina. De otro lado, es posible obtener sintéticamente la glicerina partiendo de los elementos y pasando al acetileno, al acetaldehído (pág. 167), al ácido acético, al acetato de calcio (que por destilación da acetona), y luego, por reducción, al alcohol isopropílico, y de éste al propileno; el cual como antes hemos visto, permite llegar a la glicerina (*Friedel y Silva*).

PROPIEDADES. La glicerina es un líquido oleaginoso, incoloro, denso, de peso específico 1,2641 a 15° . La densidad de la glicerina a temperatura t distinta de 15° se deduce de la siguiente fórmula: $1,26413 + (15 - t) 0,000632$. Es muy higroscópica cuando está concentrada y casi no lo es cuando contiene 20 % de agua. Es soluble en agua y en alcohol en cualquier proporción: mezclando 58 partes de glicerina con 42 partes de agua ocurre desprendimiento de calor; tiene sabor dulzaino.

Es insoluble en éter y en cloroformo; en acetona seca la glicerina anhidra se disuelve sólo hasta 5 %; si está acuosa es mucho más soluble; hierve a 290° , pero a esta temperatura se descompone en parte; en cambio, puede destilarse sin alteración en el vacío (a 10 mm de presión, hierve a 162°). Cristaliza a -40° , o antes si está aguada; los cristales separados funden luego a 22° .

Calentándola largo tiempo a $130-160^\circ$ en presencia de ácido sulfúrico, la glicerina pierde una o varias moléculas de agua formando unos anhídridos o éteres de glicerina o *poliglicerinas* (*A. Nobel* 1890); *W. Will* (1904) logró el mismo resultado calentando durante 7 a 9 horas la glicerina a $290-295^\circ$ y expulsando por destilación el agua que se forma. Obtiénese así aproximadamente 60 % de *diglicerina* $C_3H_5(OH)_2 - O - C_3H_5(OH)_2$ y algo de tri- y poliglicerina; y todos estos productos se pueden eterificar como la glicerina y dan p. ej. *tetranitrodiglicerina* que no se congela ni aun a -20° y es un explosivo poderoso como la trinitroglicerina (v. también las patentes de *C. Claassen*: D. R. P. 181754 y 198768 de 1907). Según la patente americana 978443 de 1910 y 13234 de 1911, la glicerina se polimeriza fácilmente al calentarla a 275° en presencia de 0,5-1 % de acetato sódico; al cabo de una hora se ha polimerizado el 70 %.

Calentada rápida y fuertemente, se descompone en parte, produciendo acroleína de olor picante característico. Calentada con P_2O_5 o con bisulfito potásico, pierde $2H_2O$ y da el correspondiente aldehído $CH_2 : CH \cdot CHO$ (acroleína).

100 partes de glicerina disuelven las siguientes partes de diversas substancias: 98 partes de carbonato sódico, 60 partes de borax, 50 de cloruro de zinc, 40 de yoduro potásico, 10 de ácido bórico, 50 de tanino y también bromo, amoníaco, cloruro férrico, etc.

La glicerina tiene un índice de refracción de 1,476 a 13° , que varía proporcionalmente a la dilución. Por medio de la siguiente *tabla de Lenx*

se puede determinar la concentración de las soluciones de glicerina, tanto por el peso específico como por el índice de refracción:

% Glicerina	Grados Baumé, Beck, Gerlach	Peso específico a 12°-14°	Índice refrac. a 12°,5-12°,8	% Glicerina	Grados Baumé, Beck, Gerlach	Peso específico a 12°-14°	Índice refrac. a 12°,5-12°,8
100	30,7	1,2691	1,4758	54	18,0	1,1430	1,4065
99	30,4	1,2664	1,4744	52	17,4	1,1375	1,4036
98	30,1	1,2637	1,4729	50	16,9	1,1320	1,4007
97	29,8	1,2610	1,4715	48	16,2	1,1265	1,3979
96	29,6	1,2584	1,4700	46	15,5	1,1210	1,3950
95	29,4	1,2557	1,4686	44	15,0	1,1155	1,3921
94	29,1	1,2531	1,4671	42	14,3	1,1100	1,3890
93	28,9	1,2504	1,4657	40	13,6	1,1045	1,3860
92	28,7	1,2478	1,4642	38	13,0	1,0989	1,3829
91	28,5	1,2451	1,4628	36	12,3	1,0934	1,3798
90	28,2	1,2425	1,4613	34	11,5	1,0880	1,3772
88	27,7	1,2372	1,4584	32	11,0	1,0825	1,3745
86	27,1	1,2318	1,4555	30	10,3	1,0771	1,3719
84	26,6	1,2265	1,4525	28	9,6	1,0716	1,3692
82	26,1	1,2212	1,4496	26	9,0	1,0663	1,3666
80	25,6	1,2159	1,4467	24	8,3	1,0608	1,3639
78	25,1	1,2106	1,4438	22	7,6	1,0553	1,3612
76	24,5	1,2042	1,4409	20	6,9	1,0498	1,3585
74	24,0	1,1999	1,4380	18	6,1	1,0446	1,3559
72	23,5	1,1945	1,4352	16	5,6	1,0398	1,3533
70	23,0	1,1889	1,4321	14	4,9	1,0349	1,3507
68	22,3	1,1826	1,4286	12	3,8	1,0297	1,3480
66	21,6	1,1764	1,4249	10	3,4	1,0245	1,3451
64	21,0	1,1702	1,4213	8	2,8	1,0196	1,3430
62	20,3	1,1640	1,4176	6	2,1	1,0147	1,3405
60	19,8	1,1582	1,4140	4	1,3	1,0098	1,3380
58	19,2	1,1530	1,4114	2	0,7	1,0049	1,3355
56	18,6	1,1480	1,4091				

La corrección de las densidades al variar las temperaturas se hace agregando 0,7 % por cada grado por encima de los 15° y restando 0,7 % por cada grado por debajo de los 15°.

También la viscosidad específica (pág. 135) varía fuertemente con el contenido de agua.

La glicerina tiene la interesante propiedad de impedir la precipitación de diversos hidratos metálicos (es decir, de mantenerlos disueltos): por ejemplo, en presencia de glicerina, la potasa cáustica no precipita las sales de cromo, de cobre, etc. Con los álcalis forma alcoholatos solubles poco estables. No reduce las sales de plata o de cobre y por lo tanto no contiene grupos aldehídicos; no la tiñen el ácido sulfúrico concentrado ni la NaOH a la ebullición. Los halógenos obran sobre la glicerina, no como substituyentes, sino como oxidantes. Tiene la propiedad de invertir el azúcar y de solubilizar el almidón (100 partes de glicerina y 6 partes de fécula a 190° dan *fécula soluble* en agua, que se puede separar de la glicerina precipitándola con alcohol, después del enfriamiento).

La glicerina, como los otros alcoholes polivalentes (glicol, eritrita e isómeros, e igualmente la glucosa y sus isómeros, galactosa, etc., pero no

el azúcar de caña, la quercita y la dextrina), tiene la interesante propiedad, cuando es adicionada en suficiente cantidad, de transformar la reacción alcalina de las soluciones de bórax en una reacción ácida que permite valorar exactamente el ácido bórico y el bórax.

Por la acción de ciertos esquizomicetos, la glicerina puede dar alcohol butílico normal, ácido butírico y en parte alcohol etílico.

Como alcohol trivalente, la glicerina puede dar tres tipos de éteres (mono, di y triésteres), según que uno, dos o tres grupos OH estén substituidos por residuos ácidos inorgánicos u orgánicos. En este último caso, puede regenerar los glicéridos; p. ej. calentando un exceso de ácido esteárico con glicerina a 200° y a presión reducida, hasta que no se separa más agua, se forma la *triestearina*.

Oxidando con precaución la glicerina, se forma primero *ácido glicérico* $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH OH} - \text{CO OH}$ y éste, oxidado ulteriormente, engendra al *ácido tartrónico* $\text{CO OH} - \text{CH OH} - \text{CO OH}$, con lo cual queda demostrado que en la glicerina existían dos grupos de alcohol primario ($-\text{CH}_2\text{OH}$), y como el ácido tartrónico tiene todavía carácter alcohólico, deberá contener un grupo de alcohol secundario. Así queda completamente demostrada la constitución de la glicerina.

USOS DE LA GLICERINA. La mayor parte se emplea en la fabricación de nitroglicerina y por lo tanto de dinamita. A veces se adiciona a los vinos ligeros para darles cuerpo (*scheelización*, de *Scheele*, descubridor de la glicerina); empléase en las fábricas de licores, de jarabes, de conservas, de confituras, porque es dulce y densa y en parte antifermenatativa; adiciónase al chocolate, al tabaco, a los cosméticos, al apresto de tejidos, a las correas de cuero para que no se resequen; úsase en perfumería, para extraer de las flores y hierbas aromas delicados que se alterarían si se extrajeran por destilación.

Adóptase como líquido incongelable y lubricante en los contadores de gas (solución con densidad de 1,13), para untar objetos de hierro con objeto de preservarlos del enmohecimiento, para fabricar tintas de copiar, jabones, cremas para el calzado, para conservar preparaciones anatómicas, etc.

PREPARACIÓN INDUSTRIAL. La casi totalidad de la glicerina se obtiene como producto secundario del tratamiento de las grasas. Hasta 1885 se aprovechaban sólo las aguas residuarias de las estearinerías (que desdoblan las grasas con cal o con ácido sulfúrico o con vapor o con fermentos), pero hoy día se utilizan también casi todas las *subleñas* de las fábricas de jabón (donde se tratan directamente las grasas con sosa cáustica y luego con sal) (1).

Del 9-11 % de glicerina contenida en las grasas, puede recuperarse hasta 8-10 % (pero sólo 4 % cuando el desdoblamiento se hace con ácido sulfúrico; en cambio el agua y los fermentos dan el rendimiento máximo).

Según la procedencia de las soluciones impuras, diluidas, de glicerina,

(1) Las *subleñas* de los jabones tienen reacción alcalina y una de ellas dió al análisis los siguientes resultados: agua 61 %, glicerina 16,5, y sales 22 % (de las cuales $\frac{9}{10}$ eran Cl Na , $\frac{1}{10}$ Na_2SO_4 , $\frac{1}{10}$ CO_2Na_2). La densidad oscila entre 3 y 7° Bé y la glicerina oscila de ordinario entre 6 y 12 %.

se tratan de diverso modo: Las sublejías de los jabones (que con frecuencia se concentran algo en las mismas fábricas de jabón y se venden a las refinerías de glicerina) se tratan con 1 a 2 ‰ de cal o de sulfato de hierro, luego se mezcla con chorro de aire, se decanta y el líquido se acidifica ligeramente con ácido clorhídrico, se espuma, se agrega una pequeña cantidad de sulfato de alúmina, se decanta otra vez, se alcaliniza ligeramente, se pasa por un filtro-prensa y se concentra en calderas abier-

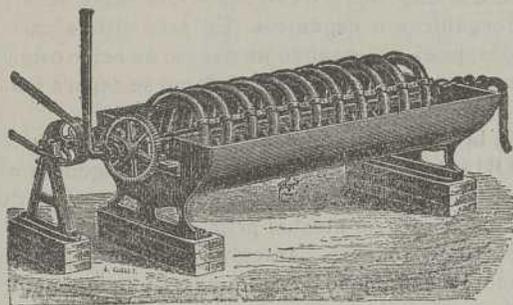


Fig. 174.

tas provistas de agitadores, hasta que comienza a separarse cloruro de sodio y luego se prosigue la concentración en el vacío hasta 28° Bé, separando la sal que se va depositando. Esta *glicerina bruta* contiene 85-90 ‰ de glicerina y 1 ‰ de sales y tiene un color amarillo subido y hasta pardusco. A veces se separan los álcalis de las sublejías de las fábricas de jabón fijándolos mediante adición de un poco de resina y calentando de manera que al hervir suba a la superficie el jabón de resina y se pueda decantar (para utilizarlo adicionándolo a los jabones ordinarios).

La cal libre se podría precipitar también con un poco de ácido oxálico u oxalatos o con CO_2 . La concentración no se practica en calderas abiertas porque haciendo hervir fuertemente las soluciones acuosas, el vapor de agua que se desprende arrastra sensibles cantidades de glicerina, y por esto la concentración, hasta cierto punto, se practica en aparatos especiales (fig. 174: aparato *Droux*; y figura 175: aparato *Morane*) en los que giran serpentines o dobles discos de plancha entre los cuales circula el vapor a presión; los aparatos están provistos de una envoltura y el vapor de la solución sale rápidamente por un tubo que comunica con un aspirador; cuando se ha alcanzado la concentración de 18-20° Bé se decanta o se filtra y luego se prosigue la concentración en el vacío hasta 27-28° Bé.

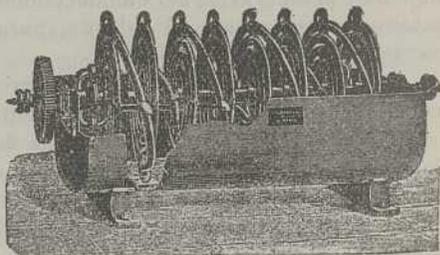


Fig. 175.

En algunos casos se decolora la glicerina así obtenida, añadiendo cuando está hirviendo todavía, carbón animal, y filtrando después con filtros-prensas. Esta glicerina contiene siempre algunas sales en disolución. Aun resulta más pura la glicerina si primero se hace pasar por la solución una corriente de vapor de agua recalentado, de manera que se alcance la temperatura de 110-120° para eliminar los ácidos o los productos más volátiles, luego se destila con vapor recalentado hasta 170-180° y

así pasa toda la glicerina pura que se rectifica en un primer aparato hasta 22° Bé y en un segundo aparato al vacío y con vapor recalentado hasta 28° Bé, a cuya concentración casi toda la sal se separa. La destilación en el vacío se efectúa también empleando aparatos de triple efecto (tipo *Pick*, *Quim. inorg.*, tomo II, página 83, y en este tomo, capítulo del *Azúcar*), con los cuales se separa fácilmente la sal a medida que se deposita, sin interrumpir la destilación.

Estos aparatos para purificación y destilación, según los detalles que los caracterizan, llevan el nombre del correspondiente inventor (*Hagemann*, *Scott*, *Jobbins*, *van Ruymbeke*, *Lehmann*, *Heckmann*, etc.).

El procedimiento de *Heckmann* consiste en destilar el agua glicerosa ya concentrada a más de 20° Bé, en una caldera *A* (fig. 176) a la cual se envía, por el serpentín perforado, vapor recalentado a 200-220° y a la presión de $\frac{1}{2}$ atmósfera. Para evitar que la espuma sea arrastrada junto

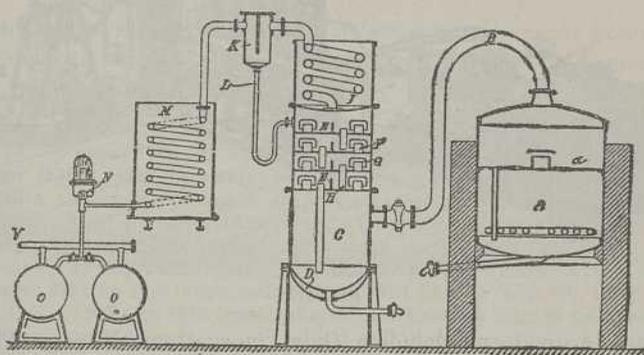


Fig. 176.

con vapor de agua y glicerina, a los $\frac{2}{3}$ de la altura de la caldera existe un disco taladrado (*a*) con tubo de desprendimiento. Los vapores salen por el tubo *B* y van a condensarse en el recipiente *C*, calentado a 80-90° con vapor indirecto que circula por el doble fondo *D*. Sobre el recipiente se eleva una columna de rectificación con desflamador *K* semejante a la empleada en la rectificación del alcohol (pág. 238), pero mucho más baja.

Como durante la ebullición, con una bomba aspirante en *V*, se practica también un poco el vacío en todo el aparato, del recipiente *C* continuará desprendiéndose especialmente vapor de agua con poca glicerina; ésta se separa en la columna y en el alambique y vuelve al recipiente, mientras en el refrigerante *M* sólo se condensa vapor de agua, que se examina en densidad, color y sabor en la probeta *N*, y luego se recoge en los recipientes *O*. Al fin se encuentra en *C* glicerina a 95-99 %.

En lugar de la columna rectificante se emplean también baterías de cobre en serie, verticales y comunicantes (fig. 177), en las que se produce la condensación fraccionada de los vapores de glicerina y de agua procedentes de la caldera *B* (calentada en parte a fuego directo) a la cual llega vapor de agua por *v*, que se recalienta en el horno *T*. En todo el aparato se hace el vacío mediante la bomba *Z* y así se puede graduar a voluntad, a medida que destila, la llegada a la caldera de nueva glicerina

que se encuentra en el depósito contiguo A. Compréndese que en el primer cilindro o tubo de condensación, que pronto alcanza la temperatura de 100° se separará glicerina casi pura, concentrada, y en los tubos siguientes, sólo enfriados por el aire ambiente, se tendrá glicerina cada vez más diluida, y por fin, agua solamente. Debajo de cada tubo se encuentran sendos cilindros horizontales que recogen las diversas soluciones de glicerina de concentración decreciente, parte de las cuales se somete a una nueva destilación. Así se obtienen excelentes gliceras para dinamita, las cuales deben tener un peso específico de 1,263 (98,99%), y no deben contener cal, ácido sulfúrico, cloro ni arsénico.

La decoloración completa, al final, se puede lograr con negro animal o carbón vegetal especial o con hidrosulfito sódico o mejor todavía con

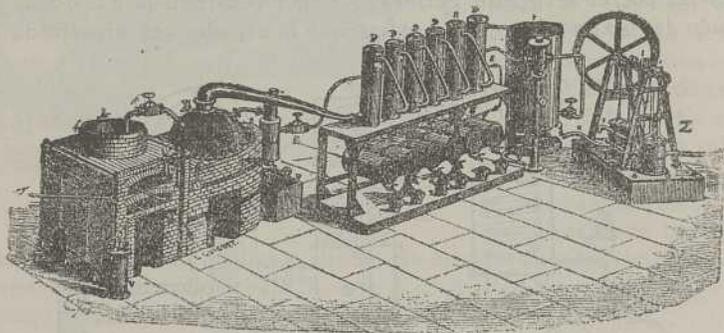


Fig. 177.

sulfoxilato de zinc-formaldehídico (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 113). Se ha obtenido glicerina muy pura manteniéndola algún tiempo a 0° y provocando luego la cristalización con algunos cristallitos de glicerina pura, preparados aparte enfriando a -40° (procedimiento *Kraut*). Si se desea más pura se cristaliza por segunda vez.

También se ha intentado la purificación por ósmosis, pero no se han obtenido buenos resultados.

En estos últimos años se aprovechan también las aguas glicerosas procedentes del desdoblamiento biológico o catalítico de las grasas (capítulo de las grasas): se neutralizan (o mejor, se alcalinizan muy ligeramente) con lechada de cal y después de un prolongado reposo, se decanta o se filtra, se concentra hasta 15° Bé en el vacío, se deja en reposo para separar más cal, se decolora sobre filtro de carbón y se concentra hasta 28° Bé. Recordaremos que se han hecho varias tentativas para obtener glicerina de los líquidos de desecho de las fábricas de alcohol (vinazas o borlandas líquidas), pero hasta el presente sin gran éxito (D. R. P. 114492, 125788, 129578, 141703 y 147558).

ESTADÍSTICA Y PRECIO. La producción y el comercio de la glicerina (de estearinerías y jabonerías) en las diversas naciones se expone en las siguientes cifras (1):

(1) España en 1910 produjo 2500 t de glicerina, y exportó 893 t; en 1916 exportó 844 t; en 1917, 1004 t; en 1918, 904 t y en 1919, 222 t por 265890 ptas.; especialmente dirigida a los Estados Unidos, Italia, Uruguay y Gran Bretaña. La

			1890	1900	1905	1908	1910	1912	1913	1918
Francia . . .	prod. {	estear. t	6000	—	—	12000	—	14000	—	—
		jabon. »	3500	—	—					
	export. »	3856	7450	—	7000	—	6811	—	—	
Alemania . .	prod. {	estear. t	3000	2000	—	—	—	3000	—	—
		jabon. »	2000	8000	—	—	—	9000	—	—
	export. »	—	2730	—	1580	—	—	—	—	
	import. »	—	—	—	5373	—	—	—	—	
Inglaterra .	prod. {	estear. t	1200	—	—	16000	—	—	—	—
		jabon. »	5500	—	—					
	export. »	—	—	—	10000	12000	—	—	—	
	import. »	—	—	—	—	3350	—	—	—	
Italia	prod. t	180	—	190	215	294	220	505	—	
	export. »	—	—	—	893	1763	2282	1259	—	
	import. »	—	—	—	198	270	789	761	6828	
E. U. de A. .	prod. {	estear. t	—	—	10000	—	—	20000	—	—
		jabon. »	—	—	13000					
	export. »	—	—	—	—	—	—	—	10000	
	import. »	—	—	—	16000	18000	—	—	—	
En el mundo	prod. {	estear. t	26000	40000	—	72000	80000	—	—	—
		jabon. »	14000	40000	—					

Distínguense en el comercio (1): A) *glicerinas brutas*, de estearinerías (por saponificación calcárea o por destilación en caso de saponificación

importación española fué de 44222 Kg en 1911, 51381 Kg en 1912, 87593 Kg en 1913 por 142775 ptas.; 1088 Kg en 1916, 289 Kg en 1917, 31 Kg en 1918, 69480 Kg en 1919 por 113252 ptas., proveniente en su mayor parte de Gran Bretaña.

En Italia se producían antes de la guerra unos 3500 quintales de glicerina para farmacia, 1000 quintales de residuos oscuros de glicerina destinados a los ferrocarriles, y unos 1500 quintales purísima para dinamitas, pero para este objeto también se importaba. Durante la guerra europea Italia tuvo la siguiente importación: 335 t en 1914 (exportadas 1094), 791 t en 1915 (exp. 40), 1590 t en 1916, 4189 t en 1917 y 6828 t en 1918 (casi toda de los Estados Unidos de América) por valor de 65 millones de liras.

En Francia tres cuartos de la producción se obtienen en Marsella, donde una sola refinería, antes de la guerra europea, producía 2500 t anuales, y la exportación se dirigía especialmente a los Estados Unidos de América.

Alemania tenía el siguiente movimiento comercial de glicerina:

	glicerina bruta		glicerina pura	
	importac.	exportac.	importac.	exportac.
1910 t	4685	1688	914	2596
1911 »	5143	2463	1241	2394
1912 »	5875	2316	1186	3736
1913 »	5374	2237	1107	3937

(1) **Ensayos de la glicerina:** la *bruta*, blanda, a 28° Bé, contiene 1/2 % de cenizas, no se enturbia con HCl y sólo débilmente con acetato de plomo; la de la saponificación sulfúrica, además de presentar mal sabor y mal olor, da 3-5 % de cenizas con 84-86 % de glicerina y el HCl y el acetato de plomo producen enturbiamientos (ácidos grasos) y precipitados. En la glicerina destinada a las fábricas de nitroglicerina y de dinamita se practican las siguientes determinaciones: el agua se deduce de la diferencia de peso de 20 gr de glicerina, después de haberla calentado en un matracito durante 10 horas a 100° y algunas horas a temperatura algo más elevada. 5 gr de glicerina, una vez calentados en cápsula de platino a 180° hasta que ya no se desprenden vapores, se pesan y después de calentados corto tiempo no deben acusar disminución de peso; se preparan luego las cenizas, del modo acostumbrado, y en ellas se investigan los metales o las sales. La *glicerina para nitroglicerina* debe haber sufrido por lo menos una destilación, no debe contener azúcar o ácidos grasos, debe poseer reacción neutra y no contener nada de Pb, Ca, y otros metales o metaloides; sólo se toleran vestigios de Cl, As, Fe; la densidad debe ser superior a 1,26 a 15°. La glicerina purísima no contiene más de 0,03 % de cenizas, y otro tanto de sustancias orgánicas extrañas, y para

sulfúrica) y de jabonerías (de sublejías o del desglicerinado de las grasas, tratándolas con vapor o agua a presión). La *glicerina de saponificación* derivada de las estearinerías es la mejor porque para las bujías se emplean grasas mejores que para los jabones, y aunque se presente más oscura se logra decolorarla más fácilmente que la *glicerina de lixiviación* proveniente de las sublejías de las fábricas de jabón. B) *glicerinas refinadas*, que se dividen en blondas, blancas, para dinamita y químicamente puras.

Los *precios* de la glicerina han sufrido grandes variaciones por diversas causas, pero a menudo por acuerdos entre especuladores. Así, entre 1867 y 1880 el precio osciló entre 30 y 105 ptas. el quintal; en 1881 a causa de fuertes especulaciones, subió a 220 pesetas y desde entonces se comenzó a utilizar seriamente también la glicerina de las sublejías de las fábricas de jabón. En 1884 el precio de la glicerina para dinamitas había bajado a 60 ptas.

En 1908-1909 los *precios* de la glicerina bruta de II, pardo oscura, eran: a 24° Bé, 38 pesetas el quintal; a 28° Bé, de 45 pesetas; el de la clase pardo clara a 28° Bé, de 58 pesetas y el de la clase blanda a 28° Bé, de 100 pesetas; la refinada, amarilla, a 28° Bé costaba 116 pesetas, la refinada blanca 1 a 28° Bé, 125 pesetas; a 30° Bé, 135 pesetas; finalmente, la purísima bidestilada, para nitroglicerina, a 31° Bé, costaba a 150 pesetas el quintal. Estos precios, a comienzos de 1910 aumentaron en 25 %; a fines de 1910 en 50 % y aun en 70 % y a comienzos de 1911 continuaban manteniéndose elevados, especialmente por el gran consumo de las fábricas de dinamita de la América del Norte para los trabajos del Canal de Panamá y otras obras públicas. Durante la guerra europea la glicerina para dinamitas se pagó hasta a 800 y 900 ptas. quintal.

la dinamita estas dos impurezas no deben exceder de 0,25 %. El ácido oxálico se descubre neutralizando la glicerina con NH_3 , acidulándola con ácido acético y precipitando con CaCl_2 . La riqueza en glicerina se determina por la densidad, separando bien las burbujitas de aire en caliente, y utilizando la correspondiente tabla (pág. 332); en Alemania se usa una escala especial *Berthelot* que indica un grado más que la escala Baumé; 26° de ella corresponden a un peso específico de 1,210; 28° = 1,230; 29° = 1,240 y 30° = 1,250; el índice de refracción se determina con algunas gotas, a las temperaturas indicadas en la tabla. En muchos casos también se determina directamente el *número de acetilo* (nota siguiente). En cambio debe desecharse el procedimiento de determinación de la glicerina mediante permanganato y potasa cáustica en caliente, deduciendo la cantidad de glicerina de la cantidad de ácido oxálico formado y precipitado después como oxalato de calcio. Otros emplean, con mejor éxito, el procedimiento *Hehner-Richardson-Jaffe*, perfeccionado por *Tortelli*, bastante rápido, destruyendo la glicerina con bicromato y ácido sulfúrico y determinando cuánto bicromato se ha consumido (o según *Gautier-Schulze*, cuánto CO_2 se desprende), valorando el exceso empleado con solución valorada de tiosulfato sódico o mejor con sulfato ferroso amónico; con este método se supone que la glicerina no contiene cloruros, nitratos ni otras sustancias orgánicas; estas impurezas son de todos modos eliminables con óxido de plata (los cloruros), con acetato de plomo y carbonato de calcio (las sustancias orgánicas), terminando con una decoloración con carbón animal, en caliente.

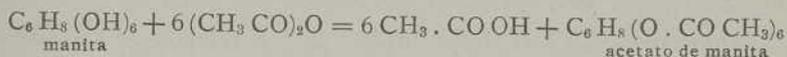
Hállase espuesto este asunto con mayor extensión en la *Química analítica aplicada* de V. Villavecchia y en el *Manual del fabricante de jabones* de Scansetti.

c) Alcoholes tetra y polivalentes

Generalmente son sustancias dulces, cristalizadas, que se descomponen hacia la temperatura de ebullición. Distingúense entre sí también por la forma cristalina de los derivados fenilhidracínicos.

Diferéncianse de los hidratos de carbono (azúcares, exceptuando la dulcita) porque no reducen el reactivo de Fehling, pero se derivan de ellos por reducción.

La *cuantivalencia de los alcoholes* viene dada por el número de oxhidrilos alcohólicos que contienen y por lo tanto por el número de residuos de ácidos monobásicos que fijan para formar esteres neutros. Para semejante determinación se presta el anhídrido acético, con el cual se pueden substituir los grupos oxhidrílicos con sendos grupos acetílicos $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}-$ (1):



(1) Determináse el llamado *número de acetilo*, tan usado en los análisis de grasas y aceites, de los cuales se preparan los correspondientes *ácidos grasos* insolubles, saponificando 40-50 gr de grasa con 40 cm³ de solución de KOH (peso específico 1,4) y 40 cm³ de alcohol, calentando 1/2 hora en baño maría, diluyendo luego con 1 litro de agua en vasija abierta, y haciendo hervir durante 3/4 de hora para evaporar el alcohol; luego se acidula con H₂SO₄, se hierve hasta que los ácidos grasos se han separado transparentes, entonces se decantan con embudo de llave, se lavan un par de veces con agua caliente y se desecan en la estufa a 100-105°. Para determinar el número de acetilo se tratan algunos gramos de la substancia con los grupos oxhidrílicos (o unos 20 gr de ácidos grasos oxhidrílicos) con 2 ó 3 veces su volumen de anhídrido acético (CH₃CO)₂O y algunas gotas de ácido sulfúrico concentrado (antes, en vez de ácido sulfúrico, se empleaba acetato sódico fundido, en cantidad igual al anhídrido acético y se calentaba durante un par de horas en baño maría con refrigerante de reflujo). La masa se calienta espontáneamente y en pocos minutos queda acetilada; déjase luego enfriar, se añade carbonato cálcico para precipitar el ácido sulfúrico y se filtra; la porción filtrada se destila o se evapora para separar el acetato puro formado, líquido o cristalizado.

En el caso de los ácidos grasos, la porción filtrada se diluye con 600-700 cm³ de agua en un vaso y se hace hervir durante 30-40 minutos para separar todo el ácido acético formado, dirigiendo también al fondo del vaso una ligera corriente de CO₂ para evitar resaltos. Con un sifón, se decanta luego el agua que se halla encima del compuesto acetílico y se trata éste con otros 500 cm³ de agua haciendo hervir más para luego volver a decantar y repetir dos o tres veces semejante operación, hasta que las aguas de loción no tienen reacción ácida; entonces se recoge sobre filtro mojado y se deseca en la estufa el compuesto acetílico.

Disuélvense 0,5-1 gramos de este compuesto acetílico en alcohol puro, neutro, y se calientan durante 3/4 de hora en baño maría, con refrigerante de reflujo, en un matraz de 150 cm³ con 30-50 cm³ de potasa alcohólica medio normal; una vez frío, se valora el exceso de álcali, que no ha tomado parte en el desdoblamiento del éter acético, con ClH medio normal, en presencia de fenoltaleína como indicador.

A 56 gr de KOH fijados, corresponde un grupo oxhidrílico OH por cada molécula-gramo de substancia. En el caso de ácidos grasos, como existe también el grupo carboxílico -CO₂H, se procede así: 3 ó 4 gr de compuesto acetilado se disuelven en alcohol puro, neutro y se dosifica la acidez del grupo carboxílico, en frío, en presencia de fenoltaleína, con álcali 1/2 normal, y éste da el *número de*

También se pueden preparar éteres con el ácido bromobenzoico, determinando luego el bromo en el éter resultante, para deducir el número de grupos oxhidrúlicos. Con el benzaldehído dan compuestos bien definidos que sirven para separarlos de variadas mezclas.

Eritrita o *ficita* (*butantetrol*) $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$. Encuéntrase naturalmente libre en el *protococcus vulgaris* y como éter orchillico (*eritrina*) en líquenes y en algas. Forma cristales que funden a 112° , hierve a 330° , y es muy poco soluble en alcohol e insoluble en éter. Obtiénese descomponiendo la *d*-glucosa, o sintéticamente partiendo del crotonileno y su constitución se deduce de que por reducción con HI se transforma en yoduro de butilo secundario normal. Reacción análoga verifican los alcoholes polivalentes más elevados de cadena normal. De los cuatro estereoisómeros posibles y conocidos, el más común, que es el que estamos describiendo, es ópticamente y establemente inactivo.

Pentaeritrita $\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_4$. Funde a 253° . Una parte se disuelve en 18 partes de agua a 15° . Oxidada con ácido nítrico da ácido glicólico, ácido oxálico y un aldehído $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ cuyo compuesto fenilhidracínico $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ funde a 108° . Oxidada con mezcla crómica da ácido fórmico y bióxido de carbono.

Arabita $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ (*pentoxipentano*): cristaliza en prismas aciculares que funden a 102° ; tiene sabor dulce y se forma reduciendo con H naciente el correspondiente azúcar, arabinosa; reduciendo la xilosa se obtiene el isómero llamado *xilita*.

Manita $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ (*exanexol*). Abunda en diversos vegetales (alerce, apio, caña de azúcar, *agaricus integer* con 20 % de manita, etc.) pero especialmente en algunas especies de fresnos (*fraxinus ornus* u *ornus europaea*) cuyo zumo desecado forma el maná común (1) del cual, con alcohol,

ácido acético; al líquido neutralizado se agrega un determinado exceso de potasa alcohólica $\frac{1}{2}$ normal, se hierve corto rato al baño maría y se valora de nuevo con HCl $\frac{1}{2}$ normal el exceso de álcalis no combinado con los grupos acéticos.

El álcali combinado después de la primera neutralización, expresado en mg de KOH y referido a 1 gr de compuesto acetilado da el número de acetilo. En los ácidos grasos, la suma del número de ácido acético y el número de acetilo, se llama número de saponificación acético. Del número de acetilo (*N*) se puede también deducir la magnitud molecular (*M*) de la substancia alcohólica, mediante la fórmula $M = \frac{56100}{N} - 42$.

(1) El maná se extrae especialmente del *Fraxinus ornus* y del *Fr. rotundifolia* que abundan en Sicilia y Calabria y de los cuales se hace rezumar fácilmente, practicando largas incisiones verticales, en verano y en otoño. Parece que se encuentra en la savia ascendente, antes de llegar a las hojas, y algunos lo creen producido por acciones enzimáticas. El que se encuentra en el comercio, en bruto, contiene 12-13 % de agua, 10-15 % de azúcar, 32-42 % de manita, 40-41 % de substancias mucilaginosas, de ácidos orgánicos y de materias nitrogenadas, 1-2 % de substancias insolubles y 1-2 % de cenizas. El maná australiano (del *Myoporum platycarpum*) contiene hasta 90 % de manita. En los alrededores de Palermo se cultiva el *Fraxinus sostrata*, que da un maná de baja calidad.

se extrae manita pura, y se decolora varias veces con carbón. Fué descubierta en el maná por Proust en 1806. Obiténesse sintéticamente reduciendo la fructosa o la glucosa: $C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6$.

Conócense la forma ópticamente inactiva, la levógira y la dextrógira; ésta es la más común; la actividad óptica es débil, pero se hace evidente por la adición de bórax. En caliente pierde H_2O dando anhídridos (manitana $C_6H_{12}O_5$, y mántida $C_6H_{10}O_4$); en el vacío, destila sin alteración.

100 partes de agua disuelven 16 partes en peso de manita a 16° .

De las soluciones alcohólicas se separa cristalizada en prismas triclinicos aciculares; de las soluciones acuosas cristalizada en gruesos prismas rómbicos, de sabor dulce, que funden a 160° .

El árbol de maná crece en terrenos fértiles, secos y hasta rocosos, y comienzan a practicarse en él incisiones a partir del 10° año, durante 10 a 15 años seguidos; luego se suspenden y en las nuevas ramas que echa se abren incisiones a partir del año 7° , durante otros 10 a 15 años seguidos; suspéndense de nuevo, y así se sigue hasta los 80 ó 100 años. 1 Ha, plantada con 4500 árboles, da hasta 100 Kg de maná anuales, del cual sólo $\frac{1}{20}$ en canutillos. La recolección se practica en agosto y septiembre.

El maná se usa en farmacia como purgante ligero para los niños; tiene sabor dulce y es soluble en agua y en alcohol; contiene, junto con la manita, otros azúcares, como la estaquiosa y la maninotriosa.

Para extraer la manita se disuelve el maná en la mitad de su peso de agua que contenga una clara de huevo; se hace hervir durante algunos minutos, se cuela y la masa filtrada, una vez solidificada por enfriamiento, se exprime fuertemente, en sacos, con prensas a propósito, o mejor, se centrifuga lavándola al mismo tiempo con agua muy fría. Se disuelve de nuevo en agua y se hace hervir con carbón animal; se filtra a presión, se hace cristalizar y se centrifuga. Las aguas madres sirven para disolver nuevo maná. La finura de los cristales depende de la concentración y de la temperatura del ambiente; a veces se estorba expresamente la cristalización removiendo la masa.

Algunos someten primero las soluciones de maná a una fermentación láctica; así separan mucho lactato de cal y luego extraen la manita de los líquidos resultantes.

La manita no fermenta con la levadura de cerveza, pero con creta y queso podrido da mucho alcohol, ácidos volátiles, CO_2 y H_2 . Oxidada con precaución con HNO_3 forma *d*-manosa y *d*-fructosa; con el *bacterium sorbose* da sólo *d*-fructosa.

La manita posee un débil poder rotatorio hacia la izquierda ($-0^\circ,15$) que es aumentado por los álcalis, e invertido por el bórax, resultando la manita dextrógira. Es soluble en $6\frac{1}{2}$ partes de agua a 18° ; en 80 partes de alcohol (al 60%) a 15° ; y en 1400 partes de alcohol absoluto; es insoluble en el éter.

El maná del comercio, en canutillos, se vendía hasta a 4-6 pesetas el Kg; en trozos, a granel a 2 pesetas; los desperdicios a 1 peseta; el precio medio en la plaza de Génova ha aumentado (gracias a Cefalú) de 2,60 liras en 1901, gradualmente hasta 5,70 liras en 1910; y la manita pura, cristalizada, hasta 9-12 el Kg. Las mejores clases de maná son las de Cefalú, Gerace y Smauro; no es tan bueno el tipo de Capaci, que también se produce en Cinisi, Belmonte, Castellamare del Golfo, etc.; la producción siciliana, que representa la casi totalidad de la producción mundial, fué en 1900 de unos 3600 quintales; en 1902 de 7000 quintales; en 1905 de 5100 quintales; en 1906 de 6900 quintales; en 1908 de 4550 quintales y en 1910, menos de 3000 quintales, por el tiempo poco favorable. Anualmente se elaboran unos 3000 quintales para extraer casi 1000 quintales de manita, de los cuales se consume $\frac{1}{6}$ ó $\frac{1}{4}$ en Italia.

La exportación del maná de Italia ha sido de 1776 quintales en 1908 por 657120 liras, 3770 quintales en 1912 por 2639000 liras, 2672 quintales en 1914 por 1212750 liras, 2780 quintales en 1916 por 2085000 liras, 2059 quintales en 1918 por 1750000 liras.

Estereoisómera de la manita es la **dulcita** (o *melampirina*) $C_6H_8(OH)_6$ bastante difundida en ciertos vegetales y en el maná de Madagascar. Forma prismas monoclinicos, dulces, que funden a 188° y son casi insolubles, aun en agua caliente. Se prepara por síntesis reduciendo la lactosa y la galactosa. Es ópticamente inactiva, aun adicionándole bórax.

Otro estereoisómero de la manita es la **sorbita** $C_6H_8(OH)_6$, que funde a 104° - 109° , o bien a 75° si ha cristalizado con una molécula de agua. Por síntesis se obtiene reduciendo la *d*-glucosa o la *d*-fructosa. Con bórax se presenta ligeramente dextrógira.

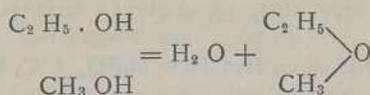
Otros isómeros son la **talita** y la **idita**. Estos isómeros (*exitas*) se separan en general unos de otros mediante los acetales obtenidos con el aldehído benzoico.

DD. DERIVADOS DE LOS ALCOHOLES

A. Derivados de los alcoholes monovalentes

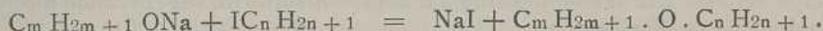
I. Éteres alcohólicos

Fórmanse ordinariamente eliminando una molécula de agua (p. ej. con ácido sulfúrico o con ácido clorhídrico caliente) de dos moléculas de alcohol que se condensan en una molécula de éter, como sucede entre dos moléculas de ácido cuando forman un anhídrido:



Estos éteres, llamados también *éteres óxidos* y *anhidroles*, no se forman con alcoholes secundarios o terciarios. El primer término de la serie, el éter metílico, es gaseoso y los términos sucesivos se presentan líquidos y después sólidos al elevarse el peso molecular, pero pierden gradualmente el olor etéreo que caracteriza a los primeros miembros.

Estos éteres son, por su fórmula bruta, isómeros de alcoholes, pero su constitución resulta de la *síntesis de Williamson*, que obtuvo los éteres haciendo actuar el alcoholato sódico sobre el derivado halogénico del alcohol:



Si en el alcoholato sódico el sodio en vez de estar unido al oxígeno lo estuviera directamente al carbono, la reacción expresada conduciría a la formación de un alcohol y no de un éter; en efecto, si el etilato sódico fuese $\text{NaCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, reaccionando con CH_3I daría alcohol propílico: $\text{CH}_3\text{I} + \text{NaCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{NaI} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$; pero en realidad no se obtiene alcohol propílico, sino éter metiletilico, y así queda demostrada la composición de los alcoholatos metálicos y la de los éteres, en los cuales todos los átomos de hidrógeno son iguales entre sí.

Por la acción del Ag_2O sobre los derivados halogenados de los alcoholes (pág. 25) se forman también éteres: $2\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Ag}_2\text{O} = 2\text{AgI} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

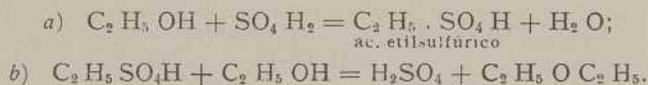
Si en la formación de los éteres son iguales los radicales alcohólicos que se condensan, se obtienen los *éteres simples*, p. ej. el éter etílico $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; si los radicales son diferentes se obtienen los *éteres mixtos*, p. ej. el éter metiletilico $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Sabatier, *Senderens* y *Mailhe* (1909-1910) obtuvieron diversos tipos de éteres, incluso mixtos y de la serie aromática, por la acción de los vapores de los alcoholes recalentados ($250-350^\circ$), sobre óxidos metálicos (de titanio, de torio, de tungstenio y mejor de aluminio); el rendimiento es cuantitativo y

no se forman hidrocarburos etilénicos como sucede en el procedimiento de deshidratación por el ácido sulfúrico; el proceso es continuo y pseudo-catalítico, porque se forma alcoholato de aluminio intermedio, muy poco estable: $(C_2H_5O)_3Al_2 = Al_2O_3 + 3(C_2H_5)_2O$. Este método general es en varios casos de aplicación industrial ventajosa.

Cuando se preparan los éteres partiendo de los alcoholatos en solución alcohólica, no debe haber una cantidad excesiva de agua (más de 50 %) porque el alcoholato se descompondría en alcohol e hidrato alcalino y no se formaría el éter.

Cuando se preparan con ácido sulfúrico (o HCl) se llega a cierto equilibrio entre los productos que reaccionan, los intermedios y los finales; este equilibrio es regido por la ley de las masas y no se puede exceder determinado rendimiento más que eliminando alguno de los nuevos productos formados (p. ej. destilando el éter a medida que se forma):



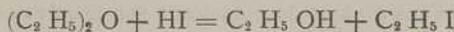
El ácido sulfúrico se regenera y puede transformar de nuevo alcohol en éter; por lo tanto, teóricamente, una primera porción de ácido sulfúrico debería bastar para transformar una cantidad infinita de alcohol en éter, pero en la práctica debe añadirse siempre algo de H_2SO_4 , pues se consume una pequeña parte en la formación de SO_2 , de etileno, y productos sulfonados. Este proceso tampoco es absolutamente continuo en la práctica, puesto que en la primera fase de la reacción (a) se forma agua, que no es enteramente eliminada por destilación, y al cabo de cierto tiempo se acumula en tal cantidad que se establece un equilibrio entre la formación del éter y la descomposición del ácido etilsulfúrico regenerando alcohol y ácido sulfúrico.

Los éteres son muy estables y en frío no reaccionan casi nada con los álcalis, ácidos diluidos, Na, PCl_5 .

Recalentando los éteres con agua y un poco de ácido mineral se regenera el alcohol:

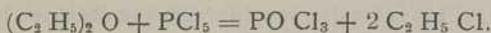


lo mismo sucede saturando el éter a 0° con HI gaseoso:



y luego, el HI transforma también al alcohol en yoduro; cuando se tratan éteres mixtos, el yodo se une de preferencia con el radical de menor número de átomos de carbono.

También el PCl_5 descompone en caliente a los éteres:



Los halógenos dan productos de sustitución, como con los hidrocarburos; en cambio el ácido nítrico da productos de oxidación.

En los éteres se reproducen todos los casos de isomería que se presentan en los grupos alcohólicos de que derivan y también ocurren

frecuentes casos de *metameria* (pág. 25); p. ej. el $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5 \text{H}_{11}$, éter metilamílico es metámero del éter etilbutílico $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_4 \text{H}_9$ y del éter dipropílico $\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3 \text{H}_7$; todos estos isómeros corresponden a la fórmula empírica $\text{C}_6 \text{H}_{14} \text{O}$.

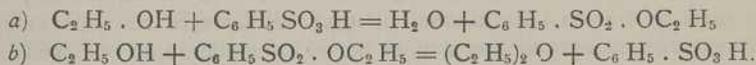
Éter metílico $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ (*metanoximetano*). Es un gas que se liquida a -23° y entonces tiene un peso específico de 1,617; es semejante al éter etílico. Un vol. de agua disuelve 37 vol. de este gas, y 1 volumen de ácido sulfúrico disuelve 600 vol.

Éter etílico $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}$ (*etanoxietano*): $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$. Fué preparado por vez primera en el siglo XVI por *Valerius Cordus* con el espíritu de vino. Habíase creído que contenía azufre y de entonces data el nombre de *éter sulfúrico* aun hoy día usado; la verdadera composición fué establecida por *Saussure* y por *Gay-Lussac* (1807 y 1815) y la constitución fué anunciada por *Laurent* y *Gerhardt* y confirmada experimentalmente por *Williamson*. Se ha creído durante largo tiempo que el ácido sulfúrico empleado en la fabricación del éter tenía por función única fijar y robar agua al alcohol; pero como junto con el éter destila siempre una porción del agua formada en la reacción, semejante hipótesis no podía prevalecer y *Berzelius* y *Mitscherlich* atribuyeron el proceso de eterificación a la acción catalítica del ácido sulfúrico.

Más tarde, *Liebig* sostuvo que el éter se formaba por descomposición directa del producto intermedio (ácido etilsulfúrico) con separación, en caliente, de SO_3 . *Graham* logró demostrar que el ácido etilsulfúrico, calentado sólo a 140° , no da éter, pero éste se forma en presencia de alcohol. En 1851 *Williamson* dió la verdadera interpretación del proceso, dividiendo la reacción en dos fases (*a* y *b*), salvo los productos secundarios que se han hallado más tarde y que explican la pérdida de H_2SO_4 .

La eterificación puede provocarse también con ácido fosfórico, arsénico, bórico o clorhídrico, en lugar del ácido sulfúrico.

El anhídrido sulfuroso que siempre se forma y se pierde en este proceso, no se produce si en vez de H_2SO_4 se emplea un ácido sulfónico aromático, p. ej. $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \text{H}$ o el correspondiente cloruro $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \text{Cl}$ (*Kraft* y *Ross* D. R. P. 69115) a una temperatura algo superior a 100° :



También parece estar quizás destinado a un porvenir industrial el procedimiento de *J. W. Harris* (patente americana 711656), que parte del acetileno, lo transforma en etileno mediante H y luego con H_2SO_4 forma ácido etilsulfúrico, que con agua da éter etílico.

Mejor serviría el ácido metiónico $\text{CH}_2(\text{SO}_3 \text{H})_2$ propuesto por *Schröter* y *Sondag* en 1908, con el cual se obtienen también todos los éteres superiores y basta $\frac{1}{10}$ del peso del alcohol para tener una destilación continua de éter.

Senderens transforma cuantitativamente en éter los vapores de alcohol que se dirigen al óxido de aluminio precipitado y calcinado y calentado exactamente a 260° .

PROPIEDADES. Es un líquido de olor agradable, incoloro, muy móvil, que hierve a $34^{\circ},9$ y se solidifica a -129° si está seco, o bien a -40° si está acuoso; funde a -113° , y tiene a 15° un peso específico de 0,7196 (0,712 a 25° , 0,7289 a $6^{\circ},9$, 0,736 a 0°). El éter impurificado por agua y alcohol se reconoce en seguida por su p. esp. que puede aumentar hasta 0,735 a 15° cuando contiene $7\frac{1}{2}\%$, es decir, el máximo, de agua. En el comercio se designa también la densidad del éter en grados Baumé (escala de líquidos más ligeros que el agua).

La tensión de los vapores de éter a diversas temperaturas es la siguiente (en mm de mercurio):

temp.	-20°	-10°	0°	$+10^{\circ}$	20°	30°	40°	50°	70°	90°	110°	120°
pres. mm Hg	67,5	113,4	183,4	286,4	433	636	910	1271	2308	3898	6208	7702

Su evaporación produce un frío intenso. Se inflama con gran facilidad, pero mezclado con 35-50 % de tetracloruro de carbono deja de ser inflamable. Mezclado con aire da mezclas explosivas. Se obtiene anhídrido destilándolo sobre un poco de sodio.

I. Meunier (1907) ha establecido que la mezcla de vapores de éter y de aire es inflamable y explosiva entre un mínimo de 75 mg y un máximo de 200 mg de éter por litro de aire.

Siendo los vapores de éter mucho más pesados que el aire (peso molecular = 74), se acumulan fácilmente formando una capa densa, invisible, en el suelo de las salas en que se manipula y puede dar origen a incendios o explosiones imprevistas.

Se disuelve en HCl concentrado. Si está puro y seco se conserva al aire; si contiene agua o alcohol adquiere reacción ácida. El agua disuelve hasta 6,5 % de éter, a 19° , y el éter disuelve, a 20° , 2,25 % de agua aproximadamente. Si se ponen 20 cm³ de agua en una probeta graduada y se superponen 20 cm³ de éter puro y se sacude bien, dejando luego en reposo, el volumen de la capa de agua aumenta en 2 cm³ (solubilidad del éter en agua; pero una pequeña porción del agua pasó al éter); si el éter contuviese alcohol, el aumento de volumen sería mayor de 2 cm³; si contuviese mucho alcohol se formaría una solución única de agua y éter. Si a una solución de una parte de éter en tres partes de alcohol se agrega agua, ésta se disuelve, pero se separa un poco de éter, mientras en una solución de 1 parte de éter en 4 de alcohol el agua se disuelve sin separarse éter. Puede reconocerse un éter acuoso por el enturbiamiento que produce agitando con un poco de sulfuro de carbono. El éter se disuelve en gran cantidad en el ácido sulfúrico monohidratado, formando ácido etilsulfúrico, ácido etiónico y sulfato etílico; el ácido sulfúrico al 92,5 % disuelve también ávidamente el éter inalterado o casi inalterado, pero calentando esta solución se forma sulfato de etilo y ácido etiónico, que a temperatura elevada da etileno (1 vol. de ácido sulfúrico disuelve 1,67 vol. de éter); en cambio si se diluye el ácido sulfúrico hasta 55° Bé (una vez fijado el éter), el éter se puede recuperar más completamente (pág. 350). Es un excelente disolvente para muchas sustancias orgánicas y especialmente las grasas. Con ciertas sustancias inorgánicas (cloruro de estaño, de aluminio, de fósforo, de antimonio, etc.) se une como éter de cristalización. Con el cloro

en frío da sucesivamente: el éter monocloretilico $\text{CH}_2\text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (que hierve a 98°), éter dicloretilico 1-2, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (hierve a 145°), éter tricloretilico $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (hierve a $170\text{-}175^\circ$) y el éter perclorétilico $(\text{C}_2\text{Cl}_5)_2\text{O}$ que hierve a 68° descomponiéndose en C_2Cl_6 y $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{OCl}$ cloruro de tricloracetilo. El éter disuelve Br , I , FeCl_3 , HgCl_2 , AuCl_3 , ácido crómico.

La acción de la luz sobre el éter produce un poco de H_2O_2 , aldehído acético, ácido acético y alcohol vinílico $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{OH}$. En contacto con negro de platino se inflama. Vertiéndolo en una probeta que contenga cloro gaseoso, estalla y forma HCl , pero en la obscuridad la reacción se verifica con lentitud y forma percloréter. El éter es un anestésico que se usó antes que el cloroformo y que hoy vuelve a emplearse porque es menos peligroso; para semejante uso el éter debe ser muy puro.

Mezclado con CO_2 líquido rebaja la temperatura a $79^\circ,5$ bajo cero. A más de 500° se descompone dando aldehído acético.

PREPARACIÓN INDUSTRIAL DEL ÉTER. Habíanse usado en muchas fábricas las calderas de *O. Süssenguth* de dobles paredes de hierro, revestidas interiormente de plomo, y luego se emplearon calderas de hierro plumbado homogéneamente, y el caldeo de las grandes calderas se hacía con vapor a presión que circulaba en dobles paredes o camisas capaces de soportar la presión o mejor y más económicamente en serpentines de cobre plumbados dispuestos en el interior de la caldera (p. ej. caldera tipo *Barbet* fig. 178). Para la temperatura de $135\text{-}140^\circ$ esos materiales, aun estando fabricados por gruesas piezas de plomo fundido, eran rápidamente corroídos en pocos meses. *A. Hempel* trató de atenuar este inconveniente formando la mitad interior de la caldera con una sola pieza de plomo endurecido, con los serpentines de caldeo dispuestos en el mismo espesor de las paredes; estas calderas, aunque caras, son mucho más duraderas, y no dan lugar a las usuales reparaciones de los serpentines, con las correspondientes interrupciones del trabajo.

Mientras hasta pocos años atrás se fabricaba primero éter bruto impurificado por agua, alcohol y anhídrido sulfuroso, y luego se sometía en otra dependencia de la fábrica a purificación y rectificación, hoy en cambio tienden a generalizarse las instalaciones de trabajo continuo que dan directamente éter puro, como la que construye la casa *Barbé* en Francia o las casas *Eckett* de Berlín y *F. H. Meyer* de Hannover. En la fig. 179 se representa el esquema de una fábrica de éter según la disposición de *H. Meyer*: en la caldera *a* se halla la primera mezcla de alcohol y ácido sulfúrico en la proporción de 9 partes en peso de ácido sulfúrico concentrado a 66° Bé (exento de HNO_3 o ácido nitrosilsulfúrico cuando se trabaja en caldera de cobre) y 5 partes de alcohol al 90% exento de fuselol; el conjunto se calienta con vapor indirecto hasta la temperatura de forma-

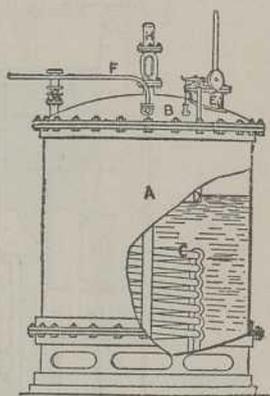


Fig. 178.

ción del éter. Del recipiente *a'*, colocado bajo el techo, llega de un modo continuo y regulado un chorro de alcohol que en *a* se transforma rápidamente en éter bruto, cuyos vapores una vez atravesado el recipiente de seguridad *b* que retiene las salpicaduras, penetran en la columna *c*, donde son lavados con una lluvia de solución de sosa y pasan a rectificarse en la columna *f*, donde se condensan en preponderancia el agua y el alcohol arrastrados, que luego descienden por la columna de rectificación *ii*, donde el agua se descarga por debajo mientras los vapores de alcohol se rectifican y suben al desfleador *i₃*, se condensan en el refrigerante *k* y el

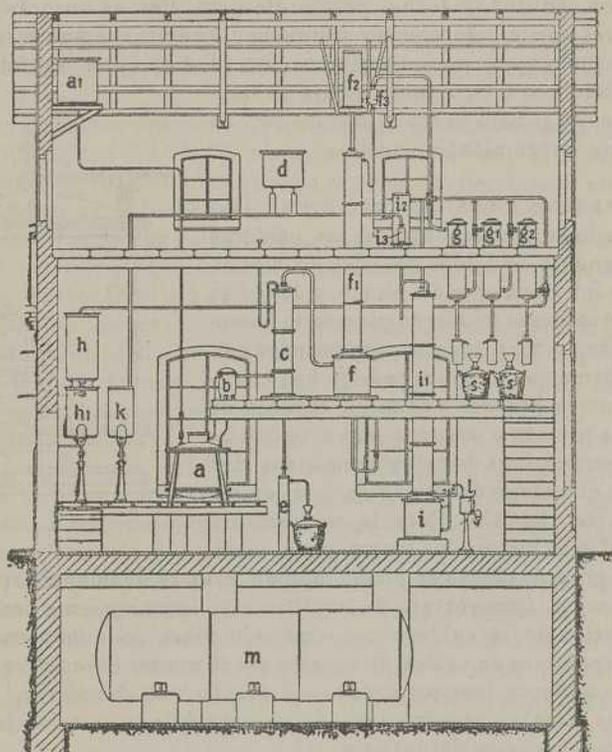


Fig. 179.

alcohol líquido, puro y concentrado, se recoge en el recipiente *m*. Los vapores de éter rectificados en la columna *ff₁*, pasan al desfleador *f₂f₃* y el éter al fin pasa sucesivamente por los tres cilindros purificadores y desecadores *g₁g₂* para ser recogido en las vasijas *ss*.

Los vapores de éter que escapan de *g₁g₂* se condensan con solución in congelable de una máquina frigorífica en el recipiente *h*, y el condensado se recoge en *h₁*.

Algunos fabricantes de éter parten de una mezcla formada por 5 partes de alcohol al 95 % y 12 partes de ácido sulfúrico de 66° Bé.

Teóricamente por 100Kg de éter se requieren 124,3Kg de alcohol puro.

El rendimiento práctico de éter con respecto al alcohol empleado es al menos de 95 % aprox. del teórico con un consumo aprox. de medio Kg de ácido sulfúrico por 100 Kg de éter.

Un aparato para pequeñas producciones es el de Heckman, representado por la fig. 180. A es el recipiente de alcohol que alimenta regularmente, por medio de la espita *a* y pasando por las vasijas de vidrio *b*, al destilador *B*, donde se encuentra el ácido sulfúrico concentrado; el vapor indirecto, a presión, llega al serpentín por el tubo *e*. El éter que continuamente destila se condensa en el serpentín *C* envuelto por el agua fría.

En general, los locales donde están instalados los aparatos destiladores están separados por gruesas paredes de los locales donde se realiza la condensación, a fin de evitar los graves peligros de incendio y de explosiones. En cada local existen canales y numerosas bocas de aspiración para extraer rápidamente los vapores que eventualmente se esparzan por la atmósfera. Los vapores de éter que destilan se condensan en aparatos que sólo comunican con la atmósfera por un tubo que desemboca fuera del local. El aire da la máxima energía de explosión cuando en 1000 litros están contenidos 125 gramos de éter, y la mínima con 38 gr o con 200 gr de éter, pero en este último caso la mezcla gaseosa se inflama con un cuerpo en ignición o con la chispa eléctrica.

Si la temperatura de eterificación excede de 140°, el rendimiento disminuye, porque con el alcohol y H_2SO_4 se forma mucho etileno: $C_2H_5.OH = H_2O + C_2H_4$; por otra parte, si la temperatura es inferior a 130°, destila mucho alcohol sin tomar parte en la eterificación.

El alcohol destinado a la fabricación de éter se desnaturaliza para librarlo de impuestos, y en Alemania, p. ej. se le añaden 250 gr de aceite animal (de *Dippel*) el cual en la eterificación queda fijado y descompuesto por el H_2SO_4 ; en Italia se desnaturaliza agregando ácido sulfúrico al alcohol.

D. Annaratone (D. R. P. 231395 de 1909) obtiene mejores rendimientos en éter haciendo entrar los vapores de alcohol, recalentados a 130°, en una columna de cobre llena de bolas de piedra, por la cual circula o llueve ácido sulfúrico que continuamente sale diluido por la parte inferior; por 100 Kg de éter se necesitarían sólo 180 Kg de vapor de caldeo en vez de los 700 Kg que se necesitaban con el procedimiento antiguo. De lo alto de esta columna o caldera salen los vapores de éter que arrastran el exceso de vapores de alcohol; estos últimos se condensan en otra

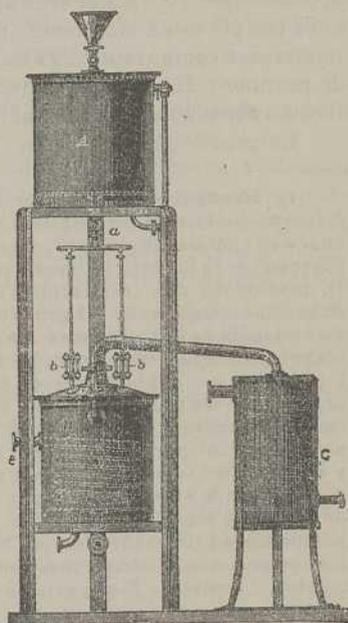


Fig. 180.

columna rectificante superpuesta mantenida a temperatura conveniente; los vapores de éter se rectifican todavía en otra columna que condensa algo de alcohol y luego pasan al refrigerante de serpentines, donde son completamente condensados. Al alcohol condensado se le da de modo continuo la concentración requerida pasándolo por una columna rectificante.

P. Fritzsche (1912) ha propuesto fabricar éter fijando el etileno del gas de aceite (pág. 93) con ácido sulfúrico, y el ácido etilsulfúrico resultante, después de diluido con agua y calentado, daría éter y regeneraría completamente el ácido sulfúrico.

USOS Y PRODUCCIÓN. El éter se usa en pequeña cantidad como anestésico; pero en gran cantidad en la preparación del colodión y de la seda artificial (por 1000 Kg de seda aprox. 5000 Kg de éter), además de emplearse para las pólvoras sin humo (pólvora B) (1). Usase como disolvente de numerosos compuestos orgánicos en las fábricas de materias colorantes y de perfumes. En Irlanda se bebe en copitas como los licores: ¡he aquí una forma refinada de alcoholismo!

La producción de éter en Alemania, en 1902, se ha evaluado en unas

(1) **Recuperación del éter diluido en el aire.** En la fabricación de las pólvoras sin humo y más especialmente de la pólvora B (v. Explosivos) se emplean enormes cantidades de éter, mezclado con alcohol. En la fábrica de Ferrania (Savona) de la Società Italiana Prodotti Esplosivi, donde se fabricaba la pólvora B, funcionaba una instalación capaz de producir 20000 Kg diarios de éter. En Francia, en algunas de las grandes fábricas de pólvora B, el consumo diario de éter excedía de 100 toneladas, sin contar que aprox. 50 % del éter empleado en la elaboración era recuperado. Dados estos enormes consumos se comprende lo interesante que debía de ser el problema de la recuperación del éter. El aire aspirado de las galerías o de los cajones de desecación de la pólvora B (la cual contenía aprox. 35 % de éter y 18 % de alcohol) contiene hasta 400 gr de éter y alcohol por m³; parte de este aire se hace pasar por un cajón frigorífico a -15° y así este aire sale con sólo 20-30 gr de éter por m³ y va a unirse con el otro, no enfriado, para volver a pasar por las galerías o cajones a 40° a volverse a saturar de alcohol y éter. La circulación de este aire es producida por aspiradores de potencialidad 10000-15000 m³ por hora y la porción que se enfría es sólo de 1/6 ó 1/10. La composición del disolvente condensado por el frío es de 60 % de éter y 40 % de alcohol. La pólvora B que sale de aquellos cajones contiene todavía más de 20 % de disolvente y se deseca luego completamente en desecadores especiales con ligera circulación de aire, el cual sale con menos de 35 gr de éter-alcohol por m³ y generalmente no pasa a los recuperadores. Con este sistema de los frigoríferos se recupera (sólo de las galerías o cajones) aprox. 56 % del éter y 36 % del alcohol empleado.

Otro sistema de recuperación consiste en fijar al éter haciendo pasar el aire a través del ácido sulfúrico concentrado, el cual lo fija ávidamente y una vez diluido lo cede en gran parte por simple caldeo (pág. 346). También se ha propuesto emplear en vez del ácido sulfúrico el aceite de ricino, que fija el éter y también el alcohol, y da un rendimiento elevado, mientras con ácido sulfúrico se recupera aprox. 60 % del disolvente total.

J. H. Bregeat fija el alcohol y el éter del aire con *cresol* (v. derivados de benceno) que hierve entre 195 y 205° y fija aquellos compuestos aun diluidísimos en el aire (hasta 5 gr por m³): de la solución se recupera todo el alcohol y el éter calentándola en recipientes de hierro a 125-130° y el *cresol* una vez enfriado vuelve a la circulación. Con este proceso se puede recuperar 92-95 % de alcohol y éter al estado concentrado con un gasto mitad de cuando se emplea ácido sulfúrico, y un tercio de cuando se emplean máquinas frigoríficas.

2000 t sin contar el que posteriormente se fabricó en gran cantidad para la producción de la seda artificial por el sistema Chardonnnet-Lehner.

En Italia se fabricó mucho éter antes de 1910, cuando las fábricas de seda artificial trabajaban por el procedimiento de Chardonnnet. Durante la guerra europea se fabricó también para la pólvora sin humo (pólvora B); está protegido por unos derechos de aduanas de 90 liras. La importación en Italia ha descendido a 25 quintales. La destilería Gulinelli, de Ferrara, en 1907 produjo 3588 quintales de éter. A causa de la crisis de las fábricas de seda artificial en Italia, la producción de éter en 1910 estaba ya en plena baja.

El éter exento de impuestos se vendía en Alemania antes de la guerra a 100 pesetas el quintal, si tenía el peso específico de 0,722, a 112 pesetas el de la farmacopea, de peso específico 0,720. El sometido a impuestos, químicamente puro y destilado sobre sodio se vendía en Alemania a 5 pesetas el Kg. En Bélgica, el éter para seda artificial en 1909 costaba a 64 pesetas el hectolitro y en Austria a 68 pesetas.

ENSAYO DEL ÉTER. El acuoso o mezclado con alcohol tiene un peso específico de 0,720-0,722-0,725, hasta 0,733. Agitando 20 cm³ de éter con 5 cm³ de agua, ésta no debe presentar reacción *ácida*. El ozono y el agua oxigenada se revelan con una solución de KI que en presencia de aquellas impurezas parda al cabo de una hora en la obscuridad. Si el éter es acuoso, vuelve verde o azul al sulfato de cobre calcinado y blanco.

En una mezcla de alcohol y éter *Fleischer y Frank* (1907) determinaron la cantidad de los dos componentes vertiendo 10 cm³ en una probeta graduada que contenía, p. ej., 5 cm³ de bencina y 5 cm³ de agua; después de haber agitado, del aumento de volumen del agua se obtiene la cantidad de alcohol; y del aumento de volumen del benzol se deduce la cantidad de éter. Puede verse, para más detalles, *VILLAVECCHIA, Química analítica aplicada*, tomo I.

Derivados del éter. Del éter se conocen diversos derivados clorurados.

También se ha preparado el *peróxido de etilo* C₂H₅O . O . C₂H₅ introduciendo los grupos etílicos en el peróxido de hidrógeno mediante el sulfato de etilo. Es un líquido difícilmente soluble en agua, que hierve a 65° y es muy fácilmente inflamable, aun cuando químicamente, respecto a otros reactivos, sea bastante estable.

Bayer en 1901 preparó también el peróxido hidratado de etilo C₂H₅O . OH que es un líquido incoloro fuertemente oxidante, soluble en agua, que hierve a unos 95° y da una sal de bario y otras sales.

II. Tioalcoholes y tioéteres

Tienen la misma constitución que los alcoholes y que los éteres, estando simplemente substituído el oxígeno de éstos por el azufre. Forman líquidos muy volátiles e inflamables casi insolubles en agua, de olor alíaceo repugnante; pero en los términos superiores el olor disminuye y la

solubilidad en el agua acaba por desaparecer, pero se mantienen siendo solubles en alcohol y en éter.

a) **Tioalcoholes** $C_n H_{2n+1} SH$ (o *mercaptanes* o *tioles* o *sulfhidratos alkilicos*). Sus puntos de ebullición son inferiores a los de los correspondientes alcoholes; su carácter es débilmente ácido y dan unas sales llamadas *mercáptidas*, p. ej. con óxido de mercurio. Son solubles en los álcalis concentrados. Su constitución se evidencia si se suponen derivados del H_2S , uno de cuyos átomos de H está substituido por un radical alcohólico: p. ej. el *etantiol* o *mercaptán* común $C_2H_5 SH$. Como ácidos son monobásicos y las sales se obtienen también con Na o K metálicos; las sales de plomo son amarillas y se obtienen con acetato de plomo en solución alcohólica. El ácido nítrico transforma los mercaptanes en ácidos *alkilsulfónicos* $C_2H_5 SH + 3O = C_2H_5 SO_3H$.

Las sales de Na, etc., con yodo dan *bisulfuros*, $2 C_2H_5 SNa + I_2 = Na_2I + (C_2H_5)_2 S_2$, que con H dan los mercaptanes y con $NO_3 H$ dan *bisulfóxidos* $(C_2H_5)_2 S_2 O_2$; el H_2SO_4 concentrado da *bisulfuros* y se reduce a SO_2 .

b) **Tioéteres** $(C_n H_{2n+1})_2 S$ (o *sulfuros alkilicos*). Son líquidos neutros y fácilmente volátiles y en ellos aparece claramente la variabilidad de la cuantivalencia del azufre (desde divalente a exavalente).

Pueden suponerse derivados del ácido sulfhídrico cuyos dos átomos de H están substituídos por dos grupos alkilicos. Con las sales metálicas dan *compuestos dobles*: p. ej., el sulfuro dietílico con $HgCl_2$ da $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$. Adicionan halógenos, p. ej. $(C_2H_5)_2S Br_2$, y con HNO_3 diluido fijan un átomo de oxígeno y dan p. ej. $(C_2H_5)_2SO$ (*sulfóxido dietílico*); con oxidantes más enérgicos adicionan otro átomo de O y forman las *sulfonas*, p. ej. *dietilsulfona* $(C_2H_5)_2SO_2$. Los sulfóxidos, con H, dan los sulfuros, mientras que los sulfuros no se reducen. Adicionan las halógenoparafinas para dar compuestos del *sulfonio*, p. ej. con IC_2H_5 y *etantioetano* se forma *yoduro de trietilsulfonio* $(C_2H_5)_3SI$ que análogamente a los yoduros metálicos, con hidrato de plata forma el *hidrato de trietilsulfonio* $(C_2H_5)_3S \cdot OH$.

MODOS DE FORMACIÓN. 1.º Se obtienen de los hidrocarburos halogenados o de las sales alkilsulfúricas, calentándolos con una solución alcohólica o acuosa de sulfhidrato o sulfuro de potasio: $C_2H_5Br + KSH = KBr + C_2H_5SH$; $2 C_2H_5Br + K_2S = 2 KBr + (C_2H_5)_2S$; $2 C_2H_5 \cdot SO_4K + K_2S = 2 SO_4K + (C_2H_5)_2S$.

2.º De los éteres, con sulfuro de fósforo (P_2S_5); pueden obtenerse también *sulfuros mixtos* por los métodos indicados y aun otros.

Sulfhidrato de metilo (*metantiol*) $CH_3 \cdot SH$. Se encuentra en los gases de la descomposición anaerobia de la albúmina (y por lo tanto se encuentra también en los intestinos de los animales). Líquido nauseabundo, que hierve a 6º y es más ligero que el agua.

Sulfuro de metilo $(CH_3)_2S$ (*metantiometano*). Líquido de olor etéreo desagradable; hierve a 37º.

Sulfhidrato de etilo $C_2H_5 \cdot SH$ (*etantiol* o *etilmercaptán* o *mercaptán*). Líquido que hierve a 36° ; es de olor repugnante y se usa para preparar el *sulfonal* (1). Con etilato sódico, en solución alcohólica da la *mercaptida sódica* C_2H_5SNa , substancia blanca y cristalina, y se puede preparar también la *mercaptida mercúrica* $(C_2H_5S)_2Hg$.

Sulfuro dietílico $(C_2H_5)_2S$. Líquido insoluble en agua que hierve a 92° ; da un compuesto bromurado cristalino $(C_2H_5)_2SBr_2$.

Bisulfuro de etilo (*etanditioetano*) $(C_2H_5)_2S_2$. Hierve a 151° y se obtiene del mercaptán con yodo.

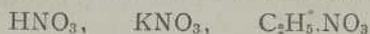
Sulfóxido dietílico (*etansulfoxietano*) $(C_2H_5)_2SO$. Líquido denso, soluble en H_2O y reducible.

Etilsulfona $(C_2H_5)_2SO_2$ (*etansulfonetano* = *dietilsulfona*): hierve sin alterarse y no se reduce.

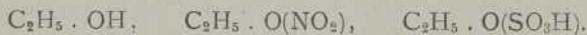
Yoduro de trimetilsulfonio $(CH_3)_3SI$. Se obtiene del azufre y ICH_3 . Forma cristales blancos solubles en agua, que con $AgOH$ dan el *hidrato* $(CH_3)_3SOH$, base enérgica que desaloja al NH_3 de sus sales.

III. Éteres de los alcoholes con ácidos inorgánicos

Estos éteres, formados por un residuo alcohólico y por un residuo ácido, se llaman **éteres compuestos** o **ésteres** (nombre poco usado derivado del alemán). Vamos ahora a describir los derivados de ácidos minerales y más adelante hablaremos de los derivados de ácidos orgánicos, después de haber estudiado estos ácidos. Los éteres compuestos se pueden considerar derivados de ácidos minerales cuyo H ácido ha sido substituído por el radical alcohólico, como si fueran sales, o bien se pueden derivar de los alcoholes por substitución del H oxhidrílico por un radical ácido:



o bien:



Los ácidos *monobásicos* dan una sola clase de éteres, es decir, *éteres neutros*.

(1) El **sulfonal** es un importante anestésico (pág. 180) y se obtiene saturando la solución de etilmercaptán en acetona con ácido clorhídrico gaseoso o por acción del cloruro de zinc, y el mercaptol así formado $(CH_3)_2C(SC_2H_5)$ oxidado con permanganato potásico da el *sulfonal* $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$ que cristaliza en prismas incoloros, inodoros, insípidos, que funden a 125.126° y hierven inalterados a 300° . Es poco soluble en agua, alcohol y éter, muy soluble en agua y alcohol hirvientes, y calentado en un tubo junto con polvo de carbón de madera despide el olor desagradable del *mercaptán* (que se percibe aun en vestigios de $\frac{1}{400}$ millo-nésimas de miligramo). Se vende a unas 30 ptas. el Kg.

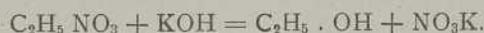
Los ácidos *bibásicos* dan dos series de éteres, los *neutros* y los *ácidos*: $C_2H_5 SO_4H$ es, p. ej., un éter ácido del ácido sulfúrico y $(C_2H_5)_2SO_4$ es un éter neutro del mismo ácido.

Los ácidos *tribásicos* dan tres especies de éteres, de constitución análoga a la de las sales.

Los **éteres neutros** son líquidos neutros, de olor agradable, algo volátiles e insolubles en agua.

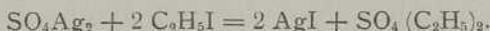
Los **éteres ácidos** tienen reacción ácida y menos estabilidad; son inodoros y volátiles sin descomposición y solubles en agua.

En general, estos éteres, con álcalis o con agua en caliente (150-180°), se descomponen regenerando los componentes, es decir, son *saponificables*:

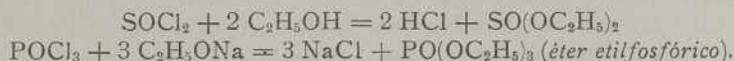


FORMACIÓN: 1) Se forman en general haciendo reaccionar los componentes (alcohol absoluto + ácido): fíjase el agua a medida que se forma y se destila el éter resultante. Para los diversos ácidos, se parte de las sales correspondientes y se hacen actuar en presencia del H_2SO_4 concentrado a la temperatura de 100-130° con objeto de obtener ácido en estado naciente y de eliminar el éter a medida que se forma. También se obtienen, aún más fácilmente, saturando la mezcla del alcohol y sal con HCl gaseoso.

2) De la sal de plata del ácido con yoduro alcohólico:



3) Del alcohol o de los alcoholatos con el cloruro del ácido:



4) Haciendo pasar la mezcla de vapores del alcohol y del ácido por un catalizador, se forma hasta 50 % de éter.

1. **Éteres del ácido sulfúrico y ácidos alcoilsulfúricos.** Prepáranse generalmente con ácido sulfúrico fumante y alcohol, o con sulfato de plata y yoduro alcohólico, o bien con los alcoholes y cloruro de sulfurilo, $SO_2 Cl_2 + 2 C_2H_5 OH = 2 HCl + SO_2 (C_2H_5O)_2$; se preparan también éteres ácidos (*ácidos alcoilsulfúricos*). Los alcoholes terciarios no dan éteres de esta clase.

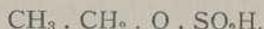
Sulfato etílico $(C_2H_5)_2SO_4$. Es un líquido oleaginoso que huele a menta; es fuertemente ácido; hierve a 208° y se saponifica fácilmente hasta con sólo hervirlo con agua. Fórmase calentando el ácido etilsulfúrico: $2 C_2H_5 SO_4H = SO_4H_2 + SO_4(C_2H_5)_2$.

Ácido etilsulfúrico $C_2H_5 \cdot SO_4H (= C_2H_5O \cdot SO_3H)$. Fórmase como primer producto en la fabricación del éter (pág. 345). Es soluble en agua y se distingue del ácido sulfúrico en que sus sales de calcio, estroncio, bario y plomo son solubles y las del ácido sulfúrico son insolubles. Da sales bien cristalizadas y entre ellas la de potasio se emplea mucho para

preparar compuestos etilados, destilando p. ej. en seco $\text{KBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{K} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

2. **Derivados del ácido sulfuroso:** a) éteres sulfurosos; b) ácidos sulfónicos.

a) *Sulfito etílico:* $\text{SO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ y *ácido etilsulfuroso* $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$. Este último sólo se conoce en estado de sal. Ambos son fácilmente saponificables porque el azufre no está unido directamente al C:



b) *Ácido etilsulfónico* (o *ácido etansulfónico*) $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. Se obtiene de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{SO}_3\text{Na}_2 = \text{NaI} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ y también oxidando los tioalcoholes: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$; o bien $2\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{Ag}_2\text{SO}_3 = 2\text{AgI} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_3$ (*etilsulfonato etílico*). Los compuestos sulfónicos ácidos no son saponificables, el dietilsulfónico sólo es saponificable por mitad, porque en los ácidos sulfónicos el azufre está unido al carbono: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$; y la presencia del oxhidrilo está probada por el hecho de que con PCl_5 forma $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ el cual con H da el *ácido etilsulfónico* $\text{C}_2\text{H}_5\text{SHO}_2$, cuyas sales con los alcohalógenos forman las *sulfonas*. Los *ácidos sulfónicos* son ácidos enérgicos y dan sales solubles en agua.

3. **Éteres del ácido nítrico.** Son explosivos si se calientan bruscamente; hirviéndolos con álcalis se saponifican. El estaño y el ácido clorhídrico *los reducen* dando *hidroxilamina* NH_2OH , es decir, separando el nitrógeno del radical como en la saponificación.

Nitrato de metilo (o *éter metilnítrico*) $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{NO}_2$. Se obtiene tratando una mezcla de alcohol metílico y nitrato potásico con ácido sulfúrico conc. Forma un aceite incoloro de olor desagradable y de sabor dulce, soluble en alcohol y en éter, insoluble en agua; hierve a 66° , tiene una densidad de 1,182 a 22° y es explosivo y de manipulación muy peligrosa.

Nitrato de etilo $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}_2$. Se obtiene de alcohol absoluto y ácido nítrico concentrado, evitando la producción de productos nitrosos, bastante peligrosos, mediante adición de un poco de urea. Es un líquido que hierve a 86° . Llámase también *éter etilnítrico*.

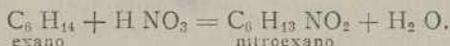
4. **Éteres del ácido nitroso.** Se obtienen haciendo burbujear el trióxido de nitrógeno (N_2O_3) en los alcoholes o bien tratando estos últimos con nitritos alcalinos y H_2SO_4 . Se reducen también con H naciente dando alcohol y NH_3 .

Nitrito de etilo $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NO}$, llamado antes *éter nítrico*. Disuelto en alcohol, lleva el nombre de *spiritus aetheris nitrosi* y sirve para modificar el sabor de varias substancias. Úsase además para preparar los *djazo-compuestos*.

5. **Nitroderivados de los hidrocarburos.** Son *isómeros de los éteres nitrosos*; hierven a temperatura mucho más elevada y se distinguen tam-

bién de ellos por *no ser saponificables* y por reducción dan compuestos orgánicos *amidados*, de manera que el nitrógeno no se separa del radical orgánico: CH_3NO_2 (nitrometano) + $3 \text{H}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Fórmanse tratando yoduros alquílicos con nitrito de plata: $\text{CH}_3 \text{I} + \text{Ag NO}_2 = \text{Ag I} + \text{CH}_3 \text{NO}_2$; pero para compuestos más elevados en la serie se forman simultáneamente éteres nitrosos, los cuales se separan por destilación. Entre los diversos sistemas de formación, citaremos el basado en la acción del HNO_3 *diluido* en caliente, sometido a presión, sobre las parafinas:



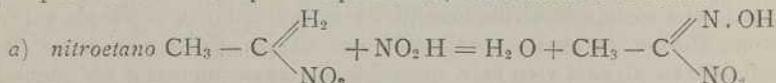
El ácido nítrico *concentrado* no da nitrocompuestos con las parafinas, pero reacciona fácilmente con los hidrocarburos aromáticos.

La diferencia de *constitución* entre *nitroderivados* y *éteres nitrosos* se manifiesta en la saponificación, por el hecho de que en los nitroderivados el nitrógeno está unido al carbono, $\text{H}_3\text{C} - \text{NO}_2$, mientras que en los éteres está unido el oxígeno $\text{H}_3 \text{C} . \text{O} . \text{N} : \text{O}$.

Esto vendría a confirmar también la constitución hipotética del *ácido nitroso* ($\text{O} : \text{N} . \text{OH}$).

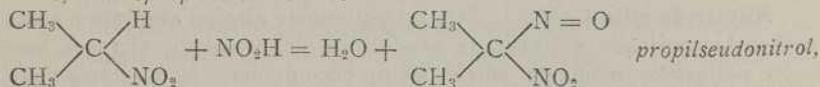
El hidrógeno del átomo de carbono unido al nitrógeno puede ser en parte substituído por metales o por bromo, por lo cual debe haber adquirido carácter ácido, p. ej. $\text{Na CH}_2 \text{NO}_2$, pero la influencia acidificante del grupo NO_2 no se extiende al hidrógeno de los otros átomos de carbono.

Estas nitroparafinas reaccionan con ácido nitroso de diferente modo, según que se trate de compuestos primarios, secundarios o terciarios:



ácido etílnítrico, cuyas sales son rojas.

b) *nitropropano secundario*



cuyas sales son azules.

c) Los derivados terciarios no reaccionan.

Estas reacciones sirven para distinguir los alcoholes primarios de los secundarios y terciarios.

R. Schenck (1908 D. R. P. 211198) ha preparado también de varias maneras el *tetranitrometano*. El nitroetano puede servir también en la preparación de explosivos, para rebajar el punto de congelación de la nitroglicerina.

Cloropicrina (*tricloronitrometano*) $\text{CCl}_3 . \text{NO}_2$; hierve a 112° y se forma por la acción simultánea del ácido nítrico y del cloro sobre diversos compuestos orgánicos.

Se forma también calentando con vapor directo una mezcla de 60 gr de ácido pícrico, 7 Kg de agua y 1,5 Kg de hipoclorito de calcio, reco-

giendo el aceite que destila (cloropicrina) el cual se lava con solución diluísima de sosa, se decanta, se deseca y se destila. Es soluble en alcohol, éter, benzol y poco soluble en agua. Es un poderoso e irritantísimo lacrimógeno, usado abundantemente durante la guerra europea (1). Si se calienta estalla. Reduciendo una solución o emulsión acuosa con limaduras de hierro y un poco de ácido acético (no convienen los otros ácidos) se transforma en *metilamina*. Con cloruro de estaño da *cloruro de cianógeno* y calentada a 100° con amoníaco acuoso da *guanidina*.

Mononitrometano $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$. Se obtiene del yoduro de metilo y nitrato de plata o mejor (pero siempre con bajo rendimiento) destilando una solución acuosa de una parte de monocloracetato potásico y 3 partes de nitrito potásico; el destilado se separa del agua, se deseca con cal y se rectifica.

(1) **La química y la guerra.** Sólo por interés histórico citaremos algunos de los productos químicos que se emplearon, además de los explosivos comunes, durante la monstruosa guerra europea, para asesinar millones de jóvenes existencias, descuartizándolas con la metralla o asfixiándolas con gases o líquidos venenosos como el *fosgeno*, el cloro, el bromo, el *bromuro de cianógeno*, la *bromacetona*, las *arsinas* aromáticas, los vapores nitrosos, acroleína, isotiocianato de alilo, cloruro de fósforo, de estaño y de arsénico, bromuro de bencilo, etc., la terrible *iprita* (*sulfuro de bicloretilo* $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ que es un aceite amarillento neutro, inodoro, que hierve a 217°-219° descomponiéndose ligeramente, tiene un p. esp. de 1,72 y cuando está puro funde a 7°, es casi insoluble en agua, tiene una fuerte tensión de vapor, es extraordinariamente lacrimógeno y venenoso, aun por simple contacto, y penetra fácilmente por los vestidos y el calzado. Fué usado por primera vez por los alemanes contra los ingleses en Ypres en 20 julio 1917 y luego en Nieuport y en Armentières; sobre estas dos ciudades fueron lanzados durante varios días hasta 50000 obuses diarios, de todos los calibres, llenos de iprita. En Alemania se producían 50-60 t diarias de iprita, en Francia 20 t y en América hasta 40 t. Los franceses lo llamaban *gas moutard*. Saponificase lentamente con los álcalis calientes, se disuelve en alcohol, en éter, en bencina, etc.: con los halógenos da productos de substitución. Con substancias oxidantes (agua oxigenada, permanganato potásico, ozono, hipoclorito de calcio, etcétera) es fácilmente transformable en compuestos inofensivos $\text{SO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$ y $\text{SO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl})_2$.

La iprita se fabricó durante la guerra tratando la clorhidrina del glicol con una solución acuosa concentrada de sulfuro potásico, calentando al b. m. y evaporando y tratando el residuo con alcohol absoluto para separar el NaCl ; el residuo siruposo, una vez expulsado el alcohol se trata con cloruro de fósforo, y al final, vertiendo sobre hielo se separa el aceite. Los americanos fabricaron la iprita haciendo absorber el etileno por el cloruro de azufre:



El *etileno* se obtenía con 85 % de pureza haciendo pasar vapores de alcohol sobre fragmentos de caolín calentados a 500-600° en retortas especiales, usando como catalizador el óxido de titanio; los ingleses obtuvieron en cambio mayores rendimientos usando, en vez de caolín y titanio, cok impregnado de ácido fosfórico. La reacción entre etileno y SCl_2 (o S_2Cl_2) se hace producir entre 30-35° moderando la reacción mediante refrigeración. Para volver la iprita más nociva y más volátil se mezclaba con tetracloruro de carbono o con clorobenceno. Los soldados se preservaban en parte de ella con trajes de caucho y con lociones con permanganato.

En Italia se estaban construyendo dos fábricas de iprita cuando sobrevino el armisticio.

Forma un aceite de olor etéreo, más denso que el agua, en la cual es poco soluble, hierve a 101° y arde con llama pálida.

Reducido con hierro y ácido acético da la *metilamina*. Con HCl a 150° da hidroxilamina y ácido fórmico, con ácido sulfúrico fumante en caliente da óxido de carbono y sulfato de hidroxilamina.

Uno de los átomos de hidrógeno es fácilmente sustituible con metales; con solución alcohólica de KOH da cristales de $\text{CH}_2\text{NaNO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ cuyo alcohol se separa en desecador de ácido sulfúrico; la sal de mercurio es explosiva. Es un buen disolvente de las pólvoras sin humo y en la proporción de 10 % rebaja el punto de congelación de la nitroglicerina hasta -10° .

Dinitrometano $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$. Forma una sal potásica $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{K}$ haciendo burbujear H_2S en una solución amoniacal de bromobinitrometano potásico y se presenta en cristales amarillos que a 200° estallan.

Tinitrometano (*nitroformo*) $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$. Se obtiene con sal amónica calentando el trinitroacetónitrilo con agua: $\text{C}(\text{NO}_2)_3 : \text{CN} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_4$; forma cristales blancos que funden a 15° y a 100° se descomponen con explosión. Es soluble en agua con color amarillo y reacciona como ácido enérgico; reducido con Sn y HCl da HCN.

Tetranitrometano $\text{C}(\text{NO}_2)_4$. Se obtiene calentando el nitroformo con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico fumante. Forma cristales blancos que funden a 13° ; hierve sin alteración a 126° ; es insoluble en agua pero soluble en alcohol y éter. No es inflamable, no tiene acción ácida y se usa en mezcla con petróleo como explosivo del tipo Sprengel.

El **nitroetano** $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ funde a 113° y el **nitropropano** a 130° . El **dinitroetano** hierve a $185-186^{\circ}$; el **trinitroetano** $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ funde a 56° ; se obtiene de la sal de plata del trinitrometano con yoduro metílico. El **tetranitroetano** se obtiene como derivado bipotásico tratando la bromopirrina con cianuro potásico, pero también se descompone fácilmente con ácido sulfúrico diluido frío. El **exanitroetano** $\text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_3$ se preparó como explosivo en 1914 por W. Will tratando a la temperatura de $3-5^{\circ}$ la sal potásica del tetranitroetano puro con ácido sulfúrico conc. y luego con una mezcla nitro-sulfúrica, calentando al fin 10 minutos a $60-70^{\circ}$, luego enfriando y vertiendo todo en agua; se desacidifica y de disolventes (éter) se obtiene en cristales blancos con ligero olor a alcanfor, que funden a 142° y su solución en benceno o tolueno es amarilla; con sosa alcohólica da tetranitroetano; calentado largo tiempo a 75° da vapores amarillos; resiste bastante bien a los choques y al roce. Mezclado con compuestos orgánicos hidrogenados puede dar materias explosivas de uso práctico, aunque defectuosas por la estabilidad.

6. Conócense también éteres de los ácidos hiponitroso, fosfórico, bórico, silícico, etc.

7. Derivados del ácido cianhídrico

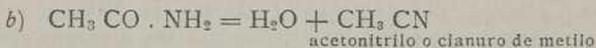
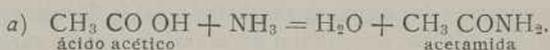
A. Nitrilos — B. Isonitrilos

Proceden de la substitución del H del ácido cianhídrico HCN por un radical alcohólico, pero no son verdaderos esteres, porque por saponificación no regeneran el ácido y el alcohol.

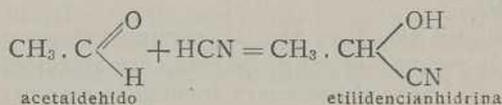
A) **Nitrilos** (o *cianuros de los radicales alcohólicos*). Líquidos o sólidos, de olor etéreo desagradable, ligeramente aliáceo; son más ligeros que el agua y los primeros términos son solubles en este líquido, sin alteración. Hierven casi a la misma temperatura que los correspondientes alcoholes.

PREPARACIÓN. 1.º Se obtienen destilando un alkilsulfato potásico con CNK o con ferrocianuro potásico anhidro, o bien calentando el cianuro a 180º con yoduro metílico $\text{CH}_3\text{I} + \text{KCN} = \text{KI} + \text{CH}_3\text{CN}$ (*cianuro de metilo* o *etanonitrilo* o *acetonitrilo*).

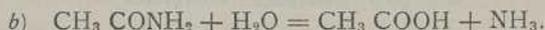
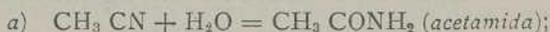
2.º Destilando las sales amónicas de los ácidos *monobásicos* se obtienen los compuestos amídicos, y de éstos, con un deshidratante se pasa al nitrilo:



3.º Los nitrilos elevados se forman partiendo de las amidas de los ácidos con un átomo más de carbono, o bien de las aminas primarias de igual número de átomos de carbono, tratándolas con hidrato sódico y bromo, o bien de los aldehidos, pues éstos con ácido cianhídrico dan los *nitrilos de ácidos* más elevados, llamados *cianhidrinas* u *oxinitrilos*, compuestos líquidos que fácilmente se saponifican para regenerar los aldehidos:



PROPIEDADES. Hervidos con álcalis o ácidos o con vapor de agua recalentado, los nitrilos dan amoníaco y un ácido del cual también pueden provenir:



Esta reacción es importante para la síntesis de los ácidos orgánicos, porque partiendo de un alcohol determinado y transformándolo en yoduro y luego en nitrilo, se obtiene por fin un ácido de la serie saturada con un átomo más de carbono.

Si en vez de H_2O reaccionase el H_2S se obtendría la *tioacetamida* $CH_3 CSNH_2$.

Con HCl forman *cloramidas* o *clorimidas* y con las bases amoniacaes dan las *amidinas*. El H naciente los transforma en aminas: $CH_3 \cdot CN + 2 H_2 = CH_3 CH_2 NH_2$ (*etilamina*).

Con potasio o con HCl gaseoso los nitrilos se polimerizan.

El **acetnitrilo** $CH_3 CN$ (o *etanonitrilo* o *cianuro de metilo*) se encuentra en los productos de destilación de las melazas de remolacha o del alquitrán. Es soluble en agua y hierve a 82° .

B) **Isonitrilos** (o *isocianuros* o *carbilaminas*). Forman líquidos incoloros, de reacción ligeramente alcalina y hierven a temperaturas algo más bajas que los correspondientes nitrilos. Son insolubles en agua y solubles en cambio en alcohol y en éter. Son de olor repugnante y venenosos. Obtienen de los yoduros alquílicos, por reacción con el cianuro de plata, mientras con cianuro potásico se obtiene el nitrilo:



y se forman también tratando las aminas primarias con cloroformo y potasa alcohólica.

Los isonitrilos resisten a la acción de los alcoholes, pero se desdoblan fácilmente en contacto del agua, engendrando ácido fórmico y las correspondientes bases amínicas que tienen un átomo menos de carbono que los isonitrilos: $CH_3 NC + 2 H_2O = H CO OH + CH_3 \cdot NH_2$.

Diferéncianse también de los nitrilos por los diversos compuestos de adición que forman con los halógenos, con HCl , o SH_2 , etc. A elevada temperatura, algunos isonitrilos se convierten en nitrilos.

CONSTITUCIÓN DE LOS NITRILOS Y DE LOS ISONITRILLOS. Los nitrilos tienen el átomo de carbono del grupo cianógeno enlazado al radical alcohólico y cuando se saponifican se separa sólo el nitrógeno en forma de amoniaco. Por lo tanto, el acetnitrilo debe tener esta constitución: $CH_3 - C \equiv N$.

En cambio, los isonitrilos dan fácilmente bases amínicas con pérdida de un átomo de carbono: el del grupo ciánico; manteniéndose el nitrógeno unido al radical. Luego el isocianuro de metilo o metilcarbilamina tendrá la siguiente fórmula de constitución: $CH_3 - N \equiv C$.

IV. Compuestos básicos nitrogenados de los alquilos (*aminas*)

Si suponemos substituídos uno o varios átomos de hidrógeno de la molécula de amoniaco por radicales alcohólicos, tendremos unas sustancias llamadas *aminas*, que presentan carácter básico, en ciertos casos más marcado que el del mismo amoniaco (en la disociación del compuesto de tipo

amoníaco se producen aniones libres OH'). Fueron descubiertas por Wurtz en 1848 y estudiadas sistemáticamente por A. W. H. Hofmann en 1850-51. Con el amoníaco presentan también otras semejanzas químicas; tienen olor amoniacal desagradable; con ácidos minerales dan sales cristalinas, blancas, delicuescentes, muy solubles en agua, de carácter básico, porque el nitrógeno se hace entonces pentavalente y la conductibilidad eléctrica es grande también en los primeros términos de la serie, hasta superior a la del amoníaco, porque las soluciones $\frac{1}{100}$ normales están casi completamente disociadas.

Como el amoníaco, dan con cloruro platínico cloroplatinatos cristalinos, p. ej. el cloroplatinato de metilamina: $(\text{NH}_2\text{CH}_3\text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ y con cloruro de oro sales dobles: $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$. Separan a los metales pesados de sus sales y con un exceso los redisuelven a veces. Los primeros términos son gaseosos; luego líquidos, de olor desagradable y solubles en agua. Los términos superiores son inodoros, insolubles en agua y más ligeros que ella; son solubles en alcohol y en éter.

Los derivados amónicos son sólidos, delicuescentes y en su carácter químico se parecen muchísimo a la potasa cáustica, etc. Según que contengan uno o varios radicales alcohólicos, estas bases se llaman *primarias* o *amínicas*, *secundarias* o *imidicas*, *terciarias* o *nitrílicas* y *cuaternarias* o *amónicas*.

REACCIONES DE FORMACIÓN: a) Calentando un derivado alquilhalogénico con amoníaco:

1) $\text{NH}_3 + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{I} = \text{HI} + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{NH}_2$; naturalmente, el hidrácido que se forma se une al amoníaco y a la amina para dar en parte la correspondiente sal, la cual, sometida a la destilación en presencia de KOH, da $\text{IK} + \text{H}_2\text{O} +$ la base libre $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{NH}_2$. Esta última, que en parte ya se tiene libre antes del tratamiento con KOH, puede a su vez reaccionar con otra molécula del compuesto alquilhalogénico para dar una amina secundaria; 2) $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{NH}_2 + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{I} = (\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \text{NH} \cdot \text{HI}$; la base libre, o que puede liberarse destilando con KOH, reacciona con una tercera molécula del compuesto halogenado produciendo una amina terciaria; 3) $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \text{NH} + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{I} = (\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_3 \text{N} \cdot \text{HI}$; finalmente, la base terciaria que resulta libre o que puede liberarse con KOH, reacciona con una cuarta molécula del derivado halogénico para formar la sal de la base cuaternaria; 4) $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_3 \text{N} + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{I} = (\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_4 \text{N} \cdot \text{I}$, que ya no es una sal de amina, sino de base amónica, no se descompone con hidrato potásico por ser tan enérgica como él y el HI que resulta se mantiene libre o se une a las aminas si las hay todavía presentes. El yoduro de la base cuaternaria regenera, en caliente, la base terciaria y el yoduro alílico, mientras con Ag.OH da el correspondiente hidrato alquilamónico sólido. En esta reacción general se forman siempre simultáneamente las cuatro bases, pero con preponderancia de una u otra, según la naturaleza del alquilo, la temperatura, la duración de la reacción y la cantidad de NH_3 que interviene.

La separación de las distintas bases de esta mezcla no es fácil, y cuando están salificadas, si se destilan en presencia de KOH, se separan y destilan las aminas primarias, secundarias y terciarias, y se mantiene inalte-

rada la base amónica. Las tres bases o las correspondientes sales se separan en parte por cristalización o por destilación fraccionada, o mejor, por medio del éter oxálico $C_2O_2(C_2H_5O)_2$, que da oxamidas sólidas o líquidas (p. ej. la dimetiloxamida sólida $C_2O_2(NH \cdot CH_3)_2$ y el éter etílico del ácido dimetiloxamídico $C_2O_2 \cdot OC_2H_5 \cdot N(CH_3)_2$ que hierve a 243° y es soluble en agua, alcohol y éter.

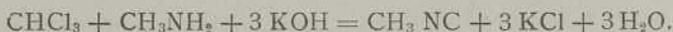
Las aminas se pueden también preparar por las siguientes reacciones:

b) de los éteres isocianícos con KOH, p. ej.: *isocianato etílico* $C_2H_5NCO + 2 KOH = K_2CO_3 + C_2H_5NH_2$.

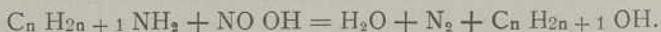
c) reduciendo los nitrocompuestos, las oximas o las hidrazonas con hidrógeno nascente.

d) las aminas primarias también se obtienen calentando las etilnaftilaminas con sosa cáustica; las aminas secundarias también se obtienen tratando del mismo modo las nitrosodialcoilanilinas.

PROPIEDADES. Las aminas no se saponifican y resisten a la acción de los ácidos, de los álcalis y aun algo a la de los oxidantes. El hidrógeno unido al nitrógeno en las aminas puede ser substituído no sólo por grupos alcohólicos, sino también por radicales ácidos (p. ej. por el acetilo $CH_3 \cdot CO$) y así se obtienen aminas mixtas con grupos alcohólicos y grupos ácidos. Reacción característica y sensible de las *aminas primarias* es la que producen con cloroformo en presencia de álcalis, que conduce a la formación de isonitrilos, de olor desagradable:



Las bases primarias y secundarias en solución alcohólica forman con sulfuro de carbono derivados del ácido tiocarbamínico, pero sólo de los procedentes de bases primarias se pueden obtener los isotiocianatos. Mejor todavía se verifica la distinción entre aminas primarias, secundarias y terciarias (y hasta su separación), por la reacción del ácido nítrico, porque tratando la solución clorhídrica de la mezcla con una solución concentrada de nitrito sódico, las aminas primarias dan el correspondiente alcohol (soluble en el agua) y desprenden nitrógeno:



Las aminas secundarias dan las nitrosaminas oleaginosas, casi insolubles en agua: $(C_n H_{2n+1})_2 NH + NO OH = H_2O + (C_n H_{2n+1})_2 N \cdot NO$; a su vez, las nitrosaminas, con reductores débiles, se transforman en *hidracinas* y con reductores enérgicos o con HCl concentrado regeneran las aminas secundarias, demostrando así que el residuo nitroso NO está unido al nitrógeno imídico y no al carbono. Las aminas terciarias no reaccionan y quedan, por lo tanto, inalteradas como tales en el líquido ácido, del cual se pueden recuperar destilando en presencia de sosa cáustica.

Finalmente, se pueden distinguir entre sí las aminas primarias, secundarias y terciarias por la cantidad de yoduro metálico que reacciona para producir la base cuaternaria final, engendrando cantidades mayores o menores de compuestos ionizables (HI valorable).

Metilamina $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$. Hállase formada en algunas plantas, p. ej., en la *mercurialis perennis*. Fórmase en la destilación de la madera, de los residuos de remolacha y de los huesos, y en la salmuera de anchoas. Se obtiene del cloruro metílico y amoníaco y luego se separa el clorhidrato resultante del cloruro amónico, disolviendo el primero en un poco de agua (el segundo es menos soluble) aspirando sobre filtro, y cristalizando el filtrado con alcohol; la amina secundaria formada simultáneamente se separa en estado de nitrosoderivado, que luego con ácido clorhídrico concentrado regenera la base.—I. Plöchl preparó metilamina calentando primero a 40° y luego a 95° una mezcla de formaldehído y la mitad del peso de cloruro amónico. Es un gas semejante al amoníaco (pero arde en el aire) que precipita varias sales metálicas, pero en exceso no disuelve el hidrato de níquel ni el de cobalto; es más básica que el amoníaco y más soluble en agua (a $12^\circ,5$ un vol. de agua disuelve 1150 vol., a 25° sólo 959 vol.); tiene fuerte olor amoniacal y de pescado corrompido. Es líquida a -6° y a -11° tiene un peso específico de 0,699. Se forma tratando la acetamida con NaOH y Br o también reduciendo la cloropirina (pág. 356). Su clorhidrato $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ es una substancia cristalina, deliquescente, solubilísima en alcohol y funde a 225° . Su sulfato da con sulfato de alúmina un alumbre con $24 \text{H}_2\text{O}$.

Dimetilamina $(\text{CH}_3)_2 \text{NH}$. Es un líquido que hierve a $+7^\circ$ y se forma en la destilación de la madera, junto con el ácido acético.

Trimetilamina $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Es un gas que se liquida a $+3^\circ$ y tiene fuerte olor a pescado corrompido. Se encuentra en diversas plantas (árnica montana, yemas del peral, etc.) y en la salmuera de los arenques. Fórmase por descomposición de la betaína en la destilación de las melazas de remolacha (pág. 177).

Etilamina $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. La etilamina se puede preparar del siguiente modo: 30 partes de alcohol etílico se saturan en frío con amoníaco y luego se vierte en un autoclave junto con 8 partes de amoníaco líquido y 10 partes de cloruro etílico. Caliéntase a unos 55° y una vez traspasada la fase más viva de la reacción se calienta el baño maría que rodea al autoclave, hasta la ebullición, que se mantiene por 4-5 horas. Después de dejar enfriar se da salida al exceso de amoníaco, el cual se utiliza para saturar el alcohol para una operación subsiguiente; el residuo en el autoclave se neutraliza con ácido clorhídrico o sulfúrico, y después de concentrar, las sales separadas se aspiran sobre filtro, se secan y se extraen con alcohol (que no disuelve las sales minerales); evaporado el alcohol, se trata con álcalis para poner en libertad la mezcla de las bases, que se rectifican en columna rectificante de 4 m de altura. El mayor producto está formado por dietilamina y la etilamina se conserva en solución al 15-20 %.

La dietilamina (y análogamente la dimetilamina) se prepara a menudo descomponiendo la paranitrosodietilamina (en estado de clorhidrato) con una solución hirviente de sosa cáustica al 5 % (1 : 20) y se disuelve en ácido clorhídrico la base que destila. El rendimiento es casi teórico y como

residuo amarillo en solución queda *paranitrosófenol* que puede servir para fabricar el *paraaminófenol*.

La *etilamina* es un líquido que hierve a $+ 19^{\circ}$, huele fuertemente a amoníaco y es más básico que esta substancia. Es muy soluble en agua con desprendimiento de calor. Disuelve el hidrato de alúmina (como la metilamina, y en esto se diferencian del amoníaco), algo el de cobre y nada el de hierro y el de cadmio.

Dietilamina $(C_2H_5)_2NH$. Es un líquido que hierve a 56° y no disuelve al hidrato de zinc.

Trietilamina $(C_2H_5)_3N$. Líquido oleaginoso que precipita los metales de las sales, pero no los redisuelve. Tiene reacción fuertemente alcalina y hierve a 89° . Es muy soluble en el agua en frío, pero a los 20° desaparece casi completamente la solubilidad, produciendo en la solución anterior la separación del aceite.

Un grupo de compuestos nitrogenados que se pueden considerar derivados de la condensación del amoníaco (*hidracina*, *azoimidaz*, *hidroxilamina*, etc.) ya se citaron en la *Quím. inorg.*, tomo I, págs. 530 y 531.

Los derivados alcohólicos de la hidroxilamina $NH_2 \cdot OH$ se dividen en dos grupos: α -*alkilhidroxilaminas* son las que poseen el alkilo (R) en lugar del hidrógeno oxhidrílico $NH_2 \cdot OR$; tienen, por lo tanto, carácter etéreo y no reducen el reactivo de Fehling; β -*alkilhidroxilaminas* en las cuales el alkilo se encuentra en lugar del hidrógeno amoniacal y por consiguiente unido al nitrógeno $R - NH \cdot OH$; éstas reducen aun en frío el reactivo de Fehling y por reducción enérgica dan aminas primarias.

También reducen, ya en frío, el reactivo de Fehling las *alkilhidracinas* $RNH \cdot NH_2$ o $R_2N \cdot NH_2$ etc., y dan reacciones características con los aldehídos y con las cetonas.

Los *diazocompuestos* de la serie del metano no tienen mucha importancia, pero son importantísimos los de la serie aromática, y a diferencia de éstos, el grupo característico nitrogenado divalente $-N = N-$ satura sus valencias con *un solo* átomo de carbono. Pueden obtenerse diazoando con ácido nitroso las aminas alifáticas que poseen el grupo amínico unido a un átomo de carbono que tiene las otras valencias saturadas con un grupo carbonílico CO o también con CN, y con al menos un átomo de hidrógeno.

El *diazometano* $CH_2 N_2$, que es un gas venenoso, amarillo, e inodoro se prepara con hidroxilamina y diclorometilamina o bien haciendo actuar un álcali sobre *nitrosometiluretano* $CH_3 \cdot N(NO) \cdot CO_2 C_2 H_5$. Oxidando las hidrazonas aromáticas (pág. 359) se forma el *difenildiazometano* y análogos.

V. Fosfinas, arsinas y compuestos alkilmetálicos

De los derivados hidrogenados del P, As, Sb, etc., se pueden derivar, como se ha hecho con el amoníaco, compuestos alcohólicos, de carácter básico debilísimo y de olor muy desagradable.

1. **Fosfinas.** Son gases o líquidos incoloros de olor que aturde. Su basicidad y su estabilidad con respecto al agua aumentan al crecer el número de grupos alcollicos, y son fácilmente oxidables al aire con HNO_3 , transformando los átomos de H del PH_3 aun existentes, en grupos OH. Las bases fosfónicas cuaternarias son muy enérgicas y a diferencia de las bases amónicas, con el calor abandonan un alkilo en estado de hidrocarburo saturado y un óxido de trialkilfosfina.

$\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{PH}_2$, $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \text{PH}$, $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_3 \text{P}$, $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_4 \text{P} \cdot \text{OH}$
 fosfinas primarias fosfinas secundarias fosfinas terciarias hidrato de tetraalkilfosfonio

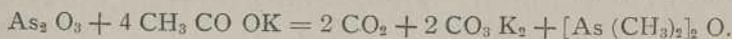
$\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \text{PO} (\text{OH})_2$, $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_2 \text{PO} (\text{OH})$, $(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})_3 \text{PO}$
 ácido alkilfosfónico ácido dialkilfosfónico óxido de trialkilfosfina

Las fosfinas primarias y secundarias se forman calentando el yoduro de fosfonio con yoduros alcohólicos y ZnO , mientras las fosfinas terciarias y los derivados fosfónicos se obtienen de PH_3 y de los compuestos alkilhalogenados.

2. **Arsinas.** Como compuestos primarios y secundarios se conocen bien el bicloruro de monometilarsénico CH_3AsCl_2 (líquido que hierve a 135°), el cloruro de dimetilarsénico $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ (hierve a 100°), la dimetilarsina $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ (hierve a 36°), el ácido dimetilarsénico $(\text{CH}_3)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$ o ácido cacodílico, etc. Las arsinas terciarias se obtienen por la acción del AsNa_3 sobre los yoduros alkílicos:



líquido poco soluble en el agua, con la cual no forma la base; y en cambio son muy enérgicas las bases arsónicas cuaternarias, p. ej. $(\text{CH}_3)_4\text{AsI}$ (yoduro de tetrametilarsonio), obtenidas de arsinas terciarias con yoduros alcohólicos; éstas son capaces de dar, p. ej. con óxido de plata húmedo, el hidrato de tetrametilarsonio. Los compuestos del cacodilo ($(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$) fueron estudiados por Bunsen (1837-1843), quien obtuvo el óxido de cacodilo $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$ destilando el trióxido de arsénico con acetato potásico (reacción sensible para descubrir los acetatos en varias mezclas):



El óxido de cacodilo con HCl da cloruro de cacodilo $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$.

Buena parte de estos compuestos de cacodilo son líquidos, de olor nauseabundo y repugnante; se inflaman al aire y el cacodilo se comporta como un verdadero elemento electropositivo.

3. Conócense también diversos compuestos alkílicos derivados del antimonio (estibinas), del boro, del silicio, del bismuto, del estaño, etc., pero tienen poca importancia práctica.

4. **Derivados alkilmetálicos (organometálicos).** Se obtienen de diversos cloruros metálicos o de los mismos metales (Zn , Hg , Mg , Al , etc.) con hidrocarburos halogenados. Son generalmente líquidos incoloros, que hierven a baja temperatura y algunos se descomponen violentamente en

Y aun los alkilmagnesiohalogenuros con CO_2 seco dan ácidos orgánicos:



En estos últimos años, con la reacción de Grignard, han resultado también posibles otras variadísimas síntesis orgánicas.

VI. Aldehidos y cetonas $\text{C}_n \text{H}_{2n} \text{O}$.

Eliminando con oxidantes (p. ej. bicromato potásico y ácido sulfúrico diluido y aun a menudo con oxígeno del aire) dos átomos de hidrógeno de un alcohol primario o secundario se obtienen respectivamente los aldehidos y las cetonas: $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \text{OH} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{R} \cdot \text{CHO}$ (aldehido) o bien $\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{R}' + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ (cetona).

Los aldehidos ejercen una acción reductora enérgica, porque fijan oxígeno para transformarse en ácidos de igual número de átomos de carbono, mientras que las cetonas resisten a la acción de los oxidantes, y si éstos son muy enérgicos se oxidan dando ácidos con menor número de átomos de carbono en la molécula.

a) Aldehidos

Los primeros términos de la serie son líquidos, neutros, de olor fuerte a menudo agradable (el formaldehido es gaseoso) y solubles en agua; los más elevados van siendo más y más insolubles y sólidos; los puntos de ebullición son mucho más bajos que los de los correspondientes alcoholes.

Los aldehidos se *forman* cuando se destila en seco una sal o bien dos sales de Ca o Ba de ácidos orgánicos monobásicos diversos con formiato de calcio o de bario (reductor): $(\text{R COO})_2 \text{Ca} + (\text{H COO})_2 \text{Ca} = 2 \text{Ca CO}_3 + 2 \text{R} \cdot \text{CHO}$. Fórmanse también calentando con agua los compuestos que contienen dos átomos halogénicos unidos al mismo átomo de carbono: $\text{CH}_2 \cdot \text{CH Cl}_2$ (cloruro de etilideno) $+ \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HCl} + \text{CH}_3 - \text{CHO}$.

La *constitución de los aldehidos* se puede deducir de los métodos de formación (p. ej. el último) y el grupo funcional característico es $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$

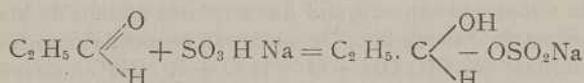
PROPIEDADES. Son sustancias de grande y variada potencia de reacción. Con los oxidantes se transforman en ácidos y esta propiedad reductora se manifiesta fácilmente reduciendo las *soluciones amoniacaes de nitrato de plata* (es decir, amoníaco al 22 % con 10 % de nitrato de plata diluido en un volumen igual de Na OH al 10 %; o bien se disuelve 1 gr $\text{NO}_3 \text{Ag}$ en 30 cm^3 de agua y se añade amoníaco diluido hasta redisolución exacta del precipitado), o el reactivo de Fehling (pero este último no es reducido por los aldehidos de muchos átomos de carbono, $\text{C}_8 \dots \text{C}_9 \dots$).

A su vez, los aldehidos regeneran los alcoholes primarios si se reducen con H naciente; con PCl_5 regeneran el cloruro de etilideno.

El ácido cianhídrico, el amoníaco y el bisulfito sódico y a veces el alcohol y el anhídrido acético dan con los aldehidos *productos de adición* característicos (también los dan con alkilmagnesiohalogenuros; v. pág. 366 *Reacción de Grignard*):

$\text{CH}_3 \text{CHO} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (y poco HCl) = $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (*acetál*), el cual sería un éter del glicol (alcohol divalente) hipotético $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH})_2$, que no existe libre, porque *dos grupos oxhidrilicos no pueden subsistir unidos al mismo átomo de carbono* excepto en el *hidrato de cloral* y en muy pocas otras substancias (1).

Adicionan bisulfito sódico y amoníaco (soluciones muy concentradas) formando *compuestos bisulfíticos* cristalizados, solubles en agua y muy poco en alcohol:



y este compuesto calentado con ácidos diluídos o con álcalis (también con CO_3Na_2) vuelve a poner en libertad al aldehido; con semejante reacción resulta posible la separación de los aldehidos de otras substancias.

Los aldehidos, adicionando amoníaco, forman los *amonaldehidos* cristalizados, solubles en agua, poco solubles en alcohol e insolubles en éter, p. ej.: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})(\text{NH}_2)$ que en caliente, con ácidos diluídos, regenera el aldehido. Pero el aldehido fórmico con NH_3 da fácilmente derivados polímeros, p. ej. la *exametilentetramina* $(\text{CH}_2)_6 \text{N}_4$.

Los aldehidos, con ácido cianhídrico, forman las *cianhidrinás* (pág. 359)

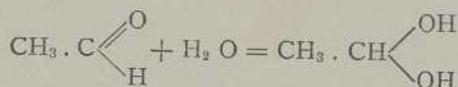
Es interesante la *condensación aldólica*, es decir, la condensación de dos moléculas de aldehido provocada por prolongado caldeoamiento con ácidos minerales diluídos, con álcalis diluídos o hasta con sólo soluciones acuosas

(1)

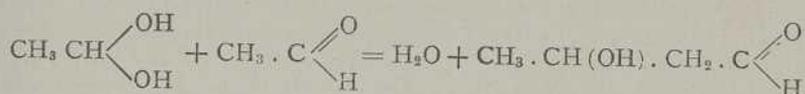
DERIVADOS DE LOS ACETALES

NOMBRE	Fórmula	Punto de ebullición	Peso específico
ALCOILDERIVADOS			
Metilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$	{ 41,3-41°,7 (749,8mm)	0,862 (18°)
Dietilmetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$	87°	0,834 (20°)
Dipropilmetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$	136°	0,834 (20°)
Diisopropilmetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$	118°	0,831 (20°)
Diisobutilmetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$	164°	0,824 (20°)
Diisooximetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11})_2 + \text{H}_2\text{O}$	206°	0,835 (20°)
Dioximetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{13})_2$	174-175°	0,822 (15°)
Dioctilmetilal	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17})_2$	289°	0,848 (15°)
Dimetilacetetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$	63°	0,865 (22°)
Dietilacetetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$	102°,9	0,831 (20°)
Dipropilacetetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$	147°	0,825 (22°)
Diisobutilacetetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$	170°	0,816 (22°)
Diisooxilacetetal	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11})_2$	211°	0,835 (15°)
ACIDO-DERIVADOS			
Metilendiacetato	$\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$	170°	—
Etilendiacetato	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$	169°	1,073 (15°)
Etilendipropionato	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$	192°	1,020 (15°)
Etilendibutinato	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7)_2$	215°	0,985 (15°)
Etilendilisovalerianato	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9)_2$	225°	0,947 (15°)

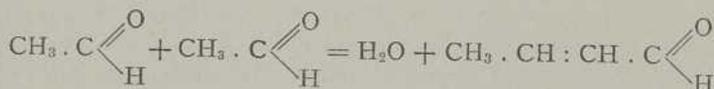
de acetato sódico. Quizás se adiciona primero una molécula de agua a una molécula de aldehído:



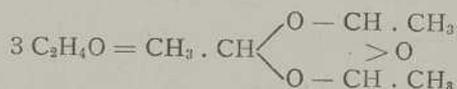
y este hidrato hipotético se condensa luego con otra molécula de aldehído abandonando de nuevo el agua y engendrando un oxialdehído (*aldol*):



(aldehído β -oxibutírico). A su vez, estos aldoles abandonan fácilmente una molécula de agua formando un aldehído no saturado, el cual también se puede obtener directamente (*condensación aldehídica*) calentando el primitivo aldehído con un deshidratante como el cloruro de zinc:



Los aldehídos, especialmente el fórmico, el acético y el propiónico, etc., tienen tendencia a *polimerizarse* por la simple presencia de vestigios de HCl, H₂SO₄, SO₂, ZnCl₂, etc. El acetaldehído, p. ej., da dos estereoisómeros: el *paraldehído* que funde a 10° y hierve a 124° y el *metaldehído* que se sublima a 100°:



Estos no reaccionan con NH₃, SO₄HNa, nitrato de plata e hidroxilamina, pero regeneran el aldehído si se destilan en presencia de un poco de H₂SO₄ diluido.

Con los álcalis, aun diluidos, muchos aldehídos, especialmente los más sencillos de la serie grasa, se resinifican, y otros, en cambio, forman un

alcohol y un ácido: $2 \text{HC} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ (aldehído fórmico) + H₂O = CH₃OH + H.CO₂H

(ácido fórmico).

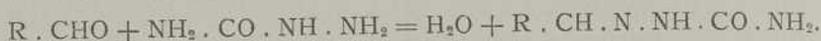
Con los halógenos, los aldehídos dan productos de sustitución, y con H₂S dan varios productos complejos (*tioaldehídos*, etc.), de olor característico.

La hidroxilamina, con los aldehídos, da las *aldoximas*, que regeneran los componentes si se hierven con ácidos, y dan un nitrilo con los deshidratantes: CH₃CHO + NH₂OH = H₂O + CH₃ · CH : N · OH.

Análogamente reaccionan las hidracinas (en estado de clorhidrato o de acetato en solución acética y en presencia de acetato sódico y mejor con fenilhidracina), formando compuestos característicos y estables llamados *hidrazonas*, líquidos y a menudo cristalizados: CH₃ · CHO + C₂H₅ · NH · NH₂ (etilhidracina) = H₂O + CH₃ · CH : N · NH · C₂H₅ (*etanetilhidrazona*), que

con H naciente (4H) da dos moléculas de amina primaria ($2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$). Con los oxidantes la *fenilhidrazona* da *fenildiazometano* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{N}_2$.

Es también característica la formación de *semicarbazonas* cristalizadas, obtenidas por la acción de los aldehidos sobre el clorhidrato de la *semicarbácida* $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, obtenida por la acción del cianato potásico sobre el hidrato de hidracina:



Tanto las hidrazonas como las semicarbazonas sirven para la separación de los aldehidos de otras substancias y para su determinación cuantitativa.

De los líquidos acuosos se separan los aldehidos con *m-nitrobenzihidracida* porque forman un producto de condensación insoluble.

Una mezcla de gas que contenga 0,5 mg de aldehido fórmico en 100 cm^3 si se hace burbujear en la solución mercúrica de *Federer* precipita aún mercurio metálico gris, ya en frío.

Finalmente, una reacción general cualitativa, característica y muy sensible de los aldehidos es la de *Schiff*, por la cual, vestigios insignificantes de aldehidos tiñen de rojo violáceo, por simple agitación, a una solución (0,02%) de fucsina previamente decolorada por una corriente de anhídrido sulfuroso (es dudoso si esta reacción la dan también las cetonas puras).

Reacción característica de los aldehidos, y no producida por las cetonas, es la del ácido benzosulfínhidroxámico o del ácido *nitrohidroxilamínico*

$\left(\begin{array}{c} \text{NO} \cdot \text{OH} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array} \right)$ que da los ácidos hidroxámicos $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ los cuales con cloruro férrico producen una coloración rojo cereza.

ALDEHIDOS DE RADICALES SATURADOS

Aldehido fórmico (*formaldehido* o *metanal*) $\text{H} \cdot \text{CHO}$. Fué descubierto por *A. W. Hoffmann* en 1868 haciendo pasar aire saturado de vapores de alcohol metílico sobre una espiral de platino candente. *Kekulé* lo obtuvo puro en 1892.

La reacción del alcohol metílico en presencia del catalizador, si ocurre fuera del contacto del aire, es endotérmica: $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 - 28 \text{ Cal}$ y como reacción secundaria puede descomponerse una parte de CH_2O formando CO y H_2 con desprendimiento de 3,6 Cal; trabajando en grande sería preciso por lo tanto proseguir calentando para mantener a la temperatura más conveniente el catalizador de cobre ($500\text{-}600^\circ$) el cual en tales condiciones pierde rápidamente su actividad. En cambio si la reacción se produce en presencia de una cantidad dada de oxígeno (teóricamente 200 litros de aire medidos a 15° por 100 gr de alcohol metílico) el proceso es exotérmico, pero no por la siguiente reacción que debería ser primaria y no se verifica $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 30,2 \text{ Cal}$, sino porque el catalizador de cobre daría un óxido de cobre primario, que con el CO y con el hidrógeno formados (según la primera ecuación) regeneraría el cobre con formación de H_2O y CO_2 y el correspondiente suficiente des-

arrollo de calor para que la reacción prosiguiera, una vez iniciada, sin caldeo externo.

Es un gas que irrita fuertemente los ojos, que se liquida a -21° formando un líquido incoloro bastante movible, de peso específico 0,8152, (ó 0,9172 a -80°) que se solidifica a -92° ; es muy soluble en alcohol y en agua (52,5 %) y se halla en el comercio en soluciones acuosas al 40 % en vol. o sea a 36 % en peso (1) con el nombre de *formalina* o *formol*; esta solución acuosa con el tiempo se altera (cuando más dura 6 meses) y por esto el producto comercial contiene a menudo 12-15 % de alcohol metílico para evitar la separación de compuestos sólidos de polimerización. El calor de formación en estado gaseoso es de 25 Cal y el calor de disolución en el agua es de 15 Cal.

Durante muchos años se ha discutido si el aldehído fórmico se formaba en los vegetales como primer término de la síntesis natural de los hidratos de carbono, partiendo del anhídrido carbónico, en las hojas de las plantas, por la acción de la clorofila.

(1) Del peso específico de las soluciones acuosas comerciales de formaldehído puro se puede deducir la concentración con la siguiente tabla (Auerbach 1905):

p. específico $\left(a \frac{-18^{\circ}}{4^{\circ}} \right)$	gr de CH_2O en 100 cm^3 soluc.	gr de CH_2O en 100 gr soluc.
1,0054	2,24	2,23
1,0090	3,50	3,45
1,0126	4,66	4,60
1,0172	6,51	6,30
1,0218	8,37	8,00
1,0311	11,08	10,74
1,0410	14,15	13,59
1,0568	19,89	18,82
1,0719	25,44	23,73
1,0853	30,17	27,80
1,1057	37,72	34 11
1,1158	41,87	37,53

Si el aldehído es puro y no deja residuo, a la concentración hallada en vol. a partir de 23 % se agrega aproximadamente 5 %.

El análisis de la formalina comercial se funda en la siguiente reacción de Blank y Finkenheiner: $2\text{CH}_2\text{O} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCO}_2\text{Na}$. 3 gr de solución de formaldehído se vierten en una botella de cuello largo, en la cual se encuentran ya 25 cm^3 de una solución doble normal de sosa cáustica (exenta de carbonatos); se agita y se agrega cautamente (en 3 minutos) 50 cm^3 de H_2O_2 (neutralizada o de acidez conocida) y al cabo de 7 u 8 minutos se valora el exceso de álcali con ácido sulfúrico doble normal. A cada cm^3 de álcali doble normal que ha reaccionado con el aldehído corresponden 0,06 gr de formaldehído: como indicador se emplea tornasol purificado varias veces con alcohol.

También se puede analizar el aldehído con amoníaco (nota siguiente).

Bräutigam (1910) propone determinar el aldehído fórmico adicionándole un exceso de solución límpida de hipoclorito cálcico; con el tiempo se separa carbonato de calcio, que se filtra, se lava y se pesa: una molécula de CaCO_3 corresponde a una molécula de aldehído fórmico.

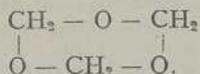
Para determinar el alcohol metílico que pudiese existir se diluyen 5 cm^3 de solución de formaldehído en 100 cm^3 de agua, se agrega un exceso de amoníaco (unos 10 cm^3 de amoníaco concentrado) y luego se destila, recogiendo 50 cm^3 de la porción destilada en un matraz de 100 cm^3 que se completan luego con agua. En 5 cm^3 de esta solución, que sólo contiene vestigios despreciables de formaldehído, se determina el alcohol metílico por el procedimiento al yodo (pág. 195). Para otros detalles véase VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*, tomo I.

Muy numerosos fueron los reactivos sensibilísimos empleados para descubrir en las hojas *vivas*, con auxilio del microscopio, la formación, siquiera fugaz, del aldehído fórmico; pero casi todos los reactivos resultan ser venenosos para las plantas y de todas suertes los resultados no han podido ser decisivos; ni aun los de *G. Pollacci* (1907) que buscaba el aldehído en el destilado de hojas de ciertas plantas, están exentos de dudas. *Schryver* (1910) logró comprobar la formación de aldehídos en las plantas verdes durante los días serenos, usando como reactivo sensibilísimo (hasta la millonésima de gramo de aldehído) una solución de fenilhidracina, cloruro potásico y ácido clorhídrico, que da una coloración roja hasta con el derivado metilénico que la clorofila formaría con el aldehído fórmico.

F. Angelico y *G. Catalano* (1913) han comprobado la presencia de aldehído fórmico en los zumos de las plantas verdes con un reactivo sensibilísimo, la *antractilina* o sea el componente activo del glucósido de la *Antractylis gummifera*. Si se trata una pizca de antractilina con dos o tres gotas de ácido sulfúrico concentrado, el glucósido toma una coloración amarilla; dejando caer en este líquido ácido una gota de una solución diluidísima de aldehído fórmico, la coloración se vuelve violeta y hasta azul; parece ser que se trata de una reacción específica del aldehído fórmico.

PROPIEDADES. — El formaldehído puro anhídrido que se puede obtener líquido a -21° se polimeriza dando una masa blanca mantecosa, el *paraformaldehído* $6\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ que se forma también en copos blandos evaporando las soluciones acuosas de formalina. El paraformaldehído se disuelve en agua caliente y tiene entonces todas las propiedades de una solución de formalina.

Cuando se trata una solución de formaldehído con ácido sulfúrico concentrado se separa una masa blanca cristalina: el *polioximetileno* (impropiamente llamado *trioximetileno*) del cual se conocen cuatro modificaciones (α , β , γ , δ -*oximetileno*) insolubles en alcohol y en éter, que funden entre 165 - 172° y calentadas o en solución acuosa se comportan como formaldehído. El verdadero α -*trioximetileno* se obtiene en determinadas condiciones (p. ej. con vestigios de ác. sulfúrico) de los vapores de formaldehído en caliente; forma cristales aciculares, flexibles, blancos, muy refringentes que funden a 63° , se subliman fácilmente y son solubles en agua, en alcohol y en éter; su verdadera constitución es la siguiente:



Estos diversos compuestos sólidos polímeros del aldehído fórmico, como dan en caliente vapores de formaldehído, se emplean como desinfectantes sólidos fácilmente transportables y manejables (hasta en pastillas) con los nombres comerciales más variados (p. ej. *triformol*, *paraformol*, etc.).

El formaldehído con amoníaco no dá un amonaldehído, sino una *exametilentetramina* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (*urotropina*) cristalizada y de carácter débilmente monobásico. (La urotropina se usa como substancia antifermentativa para conservar la leche y para fijar el exceso de ácido sulfuroso en el vino:

nota de la pág. 283; úsase en medicina como buen disolvente del ácido úrico para la cura de la *artritis úrica*.) Con potasa cáustica, diluída caliente, el aldehído fórmico no se resinifica, pero da alcohol metílico y ácido fórmico; con potasa conc.^a da sólo ácido fórmico e hidrógeno nascente; en estas condiciones el aldehído es un fuerte reductor y separa Ag, Au, Hg de las correspondientes sales.

El aldehído fórmico es una de las sustancias químicas más activas y se presta a las más variadas síntesis orgánicas. Por acción de mínimas cantidades de ciertos álcalis, p. ej. agua de cal, da una condensación de *formosa* $C_6H_{12}O_5$ pasando a través de un producto intermedio, el *aldehído glicólico* $CH_2OH \cdot CHO$, y el producto final α -*acrosa* o azúcar de fruta inactivo que es el principal componente de la *formosa*. Con solución de bisulfito y polvo de zinc da compuestos hidrosulfíticos (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 111). Además de las reacciones características para descubrir el aldehído fórmico, existe todavía la sensibilísima propuesta por *Rimini* según la cual una mezcla de clorhidrato de fenilhidracina, de nitroprusiato sódico y de sosa cáustica se tiñe de azul con mínimos vestigios de formaldehído (1).

El aldehído fórmico da la reacción de Schiff aun en presencia de un poco de ácido sulfúrico, mientras que el aldehído acético no la da.

PREPARACIÓN INDUSTRIAL. Ya hemos dicho (pág. 370) que el formaldehído se descubrió haciendo pasar aire saturado de vapores de alcohol metílico sobre una espiral candente de platino. *O. Loew* en 1886 substituyó el cobre al platino como catalizador con un rendimiento de 31 % del teórico.

J. E. Orloff en 1908 ideó un sistema de fabricación racional para la grande industria, aplicando columnas rectificantes y substituyendo el caldeo inicial con encendedores de copos de amianto platinado. Como catalizador, excluído el platino por el elevado precio y el hierro por el bajo rendimiento, se emplea además del cobre, la plata en forma de red, o el amianto impregnado de plata, que da un rendimiento casi teórico

(1) Esta es la reacción propuesta por *L. Legler* en 1883 para determinar cuantitativamente el aldehído fórmico en las soluciones comerciales: $6 CH_2O + 4 NH_3 = (CH_2)_6 N_4 + 6 H_2O$. La reacción, no obstante, es lenta, y el método no muy exacto. *F. Hermann* (1911) lo hizo más rápido y exacto de la siguiente manera: Pésanse 4 cm³ de formalina en un matraz de 150 cm³ con tapón esmerilado, se agregan unos 3 gr de cloruro amónico puro en polvo y 25 cm³ exactos de una solución doble normal de sosa cáustica (equivalentes a 50 cm³ de sosa normal); se cierra, se agita, y cuando la masa se ha enfriado se agregan 50 cm³ de agua, 4 gotas de anaranjado de metilo al 1 % y luego se valora el exceso de álcali con ácido sulfúrico normal. Restando de los 50 cm³ de sosa normal empleados (o sea 25 cm³ de sosa doble normal) los cm³ de ácido sulfúrico empleados, quedan los cm³ de sosa que han desprendido del cloruro amónico la correspondiente cantidad de amoniaco en estado nascente, que transformó instantáneamente al aldehído en exametilentetramina; como ésta tiene también carácter monobásico y reacciona con una parte de ácido sulfúrico, multiplicando el número de cm³ de sosa resultantes de la expresada diferencia por el factor 0,06 se obtienen los gramos de formaldehído contenidos en la cantidad de formalina pesada. Si la formalina fuese ácida, sobre otra porción se determinaría la acidez con sosa cáustica y fenoltaleína y la determinación anterior se corregiría añadiendo esta sosa a los 50 cm³ antes usados.

(D. R. P. 228697 hebreo-amer. 1067668 y 1100076). La temperatura más conveniente es de unos 450° ; a temperatura superior el aldehído se descompone en CO y H_2 . El estrato de catalizador no debe exceder de cierto espesor. El alcohol metílico se usa al 90 % pero es mejor al 98 %, con tal que no contenga más que 1 % de acetona. Para obtener una exacta proporción entre alcohol y aire, éste se hace burbujear en alcohol calentado a unos 52° (1 parte de alcohol y 0,36 de O_2) y unos 35 % de alcohol deben destilar inalterados transformándose 65-70 % en aldehído.

Un esquema del aparato ideado por Orloff y modificado por F. H. Meyer está representado en la figura 181. En el recipiente 2 hay una reserva de aire proveniente del compresor 1 y pasa gradualmente al saturador 4 donde se encuentra con una lluvia de alcohol metílico proveniente del recipiente 3. El saturador, con especiales serpentines de vapor, está mantenido a la temperatura de 52° y la mezcla de aire saturado de vapores de

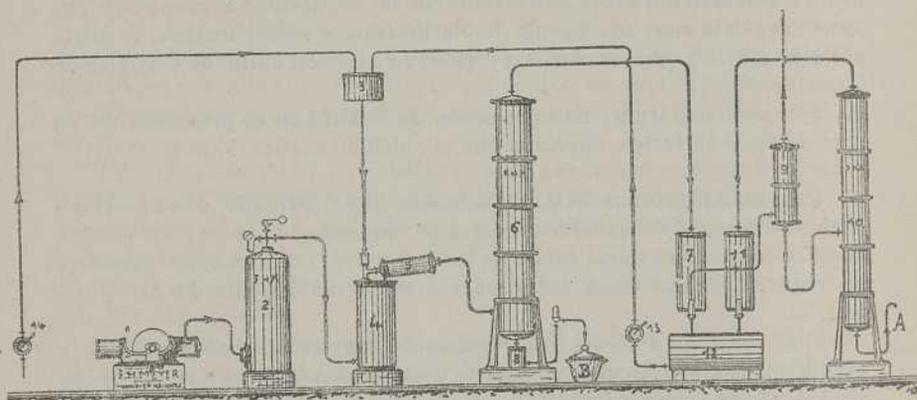


Fig. 181.

alcohol penetra en el aparato catalizador 5 donde ocurre la oxidación parcial del alcohol y la formación de formaldehído.

La mezcla de aldehído, de alcohol, de nitrógeno y de vapor de agua que proviene de 5 se hace penetrar en la parte inferior de una columna rectificante 6 en la cual se regula la temperatura de modo que se condense una solución acuosa al 40 % de formaldehído, que se descarga en el separador 8 y en la vasija B mientras de lo alto de la columna los vapores del exceso de alcohol llegan al refrigerante 7 y el alcohol metílico condensado se recoge en el recipiente 12 para ser enviado con la bomba 13 al recipiente 3 donde llega también el alcohol que falta por medio de la bomba 14. El nitrógeno y los gases que escapan por 11 son lavados con poquísimas agua en el lavador 9 antes de pasar a la atmósfera y así se recupera todavía un poco del alcohol metílico diluido, que pasa a la columna rectificante 10 que descarga por A el agua condensada, mientras los vapores de alcohol de lo alto de la columna pasan al refrigerante 11 y el alcohol concentrado penetra también en el recipiente 12.

El aparato catalizador está formado por un haz de 6 tubos de cobre de 60 cm de longitud y 5 cm de diámetro, fijados sobre placas de modo que

se forma en el cilindro que contiene esos tubos una cámara de distribución a la entrada y colectora de los gases oxidados a la salida de los tubos. En cada tubo se introduce en el extremo anterior una tupida red de cobre arrollada en espiral compacta, formando una suerte de tapón de 11 cm de longitud, precedido de un copo de amianto platinado que sirve de encendedor automático de los vapores de alcohol. El aldehído fórmico que se condensa en la columna *6* (si la altura de ésta y la temperatura están bien reguladas) contiene 14 % de alcohol metílico, 52 % de agua y 40 % de formaldehído. Se han propuesto también variadas modificaciones de los saturadores de aire con vapores de alcohol (D. R. P. 106495 de 1898). La inflamación de los vapores de alcohol en el aparato catalizador fué intentada también con resistencias eléctricas (W. Löb 1912).

La diversas tentativas encaminadas a obtener formaldehído del *metano* (p. ej. con igual volumen de aire y catalizador de granalla de cobre a 600°) no han dado hasta ahora resultados prácticos convenientes (D. R. P. 109014, 214155 y 286731, etc.) especialmente por lo bajo de los rendimientos.

Tampoco la preparación del aldehído fórmico, reduciendo los vapores de ácido fórmico mezclados con hidrógeno a elevada temperatura en presencia de diversos metales (D. R. P. 185932 de 1905), o el caldeo del formiato de estaño a 180° para descomponerlo en CO₂ y formaldehído (D. R. P. 183856) ha dado hasta ahora resultados prácticos de algún valor.

APLICACIONES. El formaldehído tiene gran poder antiséptico, aun usado en solución acuosa; para substancias alimenticias está prohibido. Empléase hoy muchísimo en solución al 1-3 % como desinfectante del aire confinado y para la conservación de substancias fácilmente putrescibles (diluidísimo, p. ej. a 1:20000 mata bacilos y fermentos y a 1:1000 mata también las esporas). Sus vapores tienen un olor muy penetrante, que irrita los ojos. Por la propiedad de combinarse con las substancias albuminoideas formando productos insolubles y estables, se utiliza en la fabricación de objetos de caseína de consistencia córnea (*galalita*) y para imitar el pegamoides; úsase para preparar, con la gelatina, películas fotográficas y para insolubilizar y endurecer las gelatinas teñidas, en el estampado de tejidos; y también para acelerar el curtido de las pieles. Polimeriza y resinifica los fenoles (v. reacción de la formolita para los petróleos, págs. 106 y 136) y por esto se usa en grandes cantidades en la fabricación de la *bakelita* (v. cap. del fenol) y del *neradol* que substituye el tanino en el curtido de las pieles. Los derivados hidrosulfíticos tienen gran empleo en la tintura y estampado de los tejidos.

Por su gran potencia de reacción tiene mucho empleo en las síntesis orgánicas, p. ej. en la fabricación de materias colorantes orgánicas con anilina (grupo del trifenilmetano y otros grupos).

Desinfectantes sólidos y líquidos que contienen aldehído libre se preparan en número grandísimo; p. ej. bajo el nombre de *lisoformo* se consume una solución jabonosa de aldehído fórmico y con los nombres más extraños se usan mezclas y combinaciones con azúcar, con aceite, con quinonas, con aminas, con creosota, con ictiol (pág. 155), con ácido sulfocinoleico (*oxoformo*) etc. etc.

ESTADÍSTICA Y PRECIO. El precio del formaldehído comercial al 40 % era de unas 100 pesetas los 100 Kg y el paraldehído puro, en polvo, costaba a 5 ó 6 pesetas el Kg.

Alemania antes de la guerra de 1914 consumía unas 500 t anuales.

Italia produce discontinuamente y algunos años, antes de la guerra, llegó a 60 t. La estadística oficial no precisa la importación, que debía de oscilar alrededor de 250 t antes de la guerra europea.

Francia tuvo el siguiente comercio:

	1913	1914	1915	1916
Importación t	469	391	1047	613
Exportación t	25	15	83	33

Aldehído acético (*etanal*) $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$. Es un líquido incoloro, movable, de peso específico 0,801 (a 0°), que hierve a 21° y es sólido a -121°; tiene olor agradable aunque sofocante y se polimeriza bastante fácilmente produciendo *paraldehído* y *metaldehído*. Es soluble en agua, en alcohol, y en éter; con los oxidantes da fácilmente ácido acético.

Prepárase vertiendo lentamente y enfriando una mezcla de 3 partes de alcohol (90 %) y 4 partes de ácido sulfúrico concentrado en una solución de 3 partes de bicromato potásico en 12 partes de agua; se calienta luego en baño maría con refrigerante de reflujo, después se destila y la mezcla de alcohol, aldehído y acetal recogida, se calienta a 50° haciendo burbujear los vapores del aldehído en éter frío. Si a esta solución etérea del aldehído se hacen llegar vapores de amoniaco, se separa cristalizado el amonaldehído $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH}_2$, que una vez exprimido, se destila en presencia de ácido sulfúrico diluido y se recoge así el aldehído acético puro. El *aldehído industrial* se obtiene de los productos de cabeza de las fábricas de espíritu, de los cuales se separa por simple destilación fraccionada.

Se emplea en muchas síntesis orgánicas y para preparar espejos (precipitación sobre el vidrio de la plata separada por reducción del nitrato amoniacal).

El precio para soluciones al 50 % era de 2,50 pesetas el Kg, al 95-99 % de 4,50 pesetas y el purísimo se vendía a 19 pesetas (1) antes de la guerra.

Metilal $\text{H} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ y **acetal** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ (pág. 368).

Aldehído propílico $\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{CHO}$. Se encuentra en los productos alquitranosos de la destilación de la madera; el **aldehído valérico** o *valerianico* $\text{C}_4 \text{H}_9 \cdot \text{CHO}$ hierve a 92° y comienza a ser poco soluble en agua; el **epitaldehído** normal (*enantol*) $\text{C}_6 \text{H}_{13} \cdot \text{CHO}$, se encuentra en los productos de descomposición del aceite de ricino sometido a destilación en el vacío; el

(1) El análisis cuantitativo se funda en la siguiente reacción (*Seyewetz y Bardin*): $2 \text{Na}_2 \text{SO}_3 + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + \text{H}_2 \text{SO}_4 = \text{Na}_2 \text{SO}_4 + (\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} \cdot \text{NaH} \cdot \text{SO}_3)_2$; el aldehído se diluye hasta 7-8 %; unos 10 cm³ de esta solución se vierten en 40 cm³ de una solución al 10 % de $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ puro y se agregan algunas gotas de solución alcohólica de fenoltaleína neutralizada; se enfría a 4-5° y se valora con ácido sulfúrico normal hasta decoloración de la fenoltaleína, lo cual ocurre cuando ya no se une más ácido sulfúrico al aldehído. En esta determinación no perjudica la presencia de alcohol, acetal o paraldehído.

aldehído nonílico $C_8H_{17}CHO$ se halla en los productos de oxidación del ácido oleico y mejor en los de descomposición del ozonuro del ácido oleico (*Harries, Molinari, etc.*); hierve a unos 192° .

Cloral CCl_3CHO (*2 tricloretanal*). Es el más importante de los derivados halogenados de los aldehídos. Líquido denso, que hierve a $94^\circ,4$, de olor penetrante especial. Obtiene se haciendo burbujear cloro en alcohol puro (96 %) durante varios días y recogiendo el HCl que se forma; al principio de la reacción se enfría la masa, luego se calienta a 60° y por último a 100° y el burbujeo del cloro se suspende cuando una muestra del líquido se disuelve completamente en el agua. La reacción puede ser acelerada agregando un indicio de yodo o de cloruro de hierro. El producto final se calienta con reflujo con igual cantidad de ácido sulfúrico concentrado en recipiente plumbado hasta la ebullición, y luego, una vez cesado el desprendimiento de ácido clorhídrico, se destila hasta que la temperatura de los vapores llega a 100° ; el destilado se rectifica recogiendo aparte la fracción que hierve entre 94° y 97° . Si se mezcla este cloral con la cantidad equimolecular de agua, se forma una masa cristalina de hidrato de cloral, que puede ser exprimida o cristalizada en el cloroformo, o CS_2 , o bencol.

El cloral se preparó también electrolíticamente en un baño acidulado de KCl a 100° con diafragmas, haciendo llegar alcohol a la cámara anódica donde hay desprendimiento de cloro y el HCl que se forma en el ánodo (de carbón) queda neutralizado por la KOH formada (con 1 caballo-hora se producirían 50 gr de cloral); el cátodo es de cobre.

El cloral da las reacciones de los aldehídos y se emplea en medicina, como anestésico y somnífero, tratándolo primero con agua para obtener

cristales de **hidrato de cloral** $CCl_3CH \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ fácilmente solubles en agua

(funden a 57°). Es éste uno de los raros compuestos que presentan dos oxhidrilos unidos al mismo átomo de carbono. De este hidrato se conocen también los correspondientes alcoholatos o *acetales*, $CCl_3CH(OH)(OC_2H_5)$ y $CCl_3CH(OC_2H_5)_2$, ambos cristalizados.

El cloral costaba a unas 7,50 pesetas el Kg.

ALDEHIDOS DE RADICALES NO SATURADOS

Aldehído acrílico $CH_2=CH.CHO$ (*propenal* o *acroleína* o *aldehído alílico*). Se forma cuando se queman las grasas, porque la glicerina que contienen, como la glicerina libre, pierde agua, aun calentando con SO_4HK o con ácido bórico. Destilando 200 cm^3 de glicerina conc. con 10 gr de bisulfato potásico a $105^\circ-110^\circ$ y rectificando al primer destilado (140-150 cm^3) se obtienen 35 cm^3 de acroleína. La acroleína tiene olor picante característico. Fórmase también por oxidación del alcohol alílico. Es un líquido que hierve a $52^\circ,4$. Con oxidantes se transforma en ácido acrílico y con reductores regenera el alcohol alílico. Tiene todas las propiedades químicas de los aldehídos y se polimeriza rápidamente en pocas horas; con el amoníaco da un producto de condensación sólido, básico, soluble en agua: $2C_3H_4O + NH_3 = H_2O + C_6H_9NO$ (*amonacroleína* que por destilación da *picolina*). A causa del doble enlace que contiene, la

acroleína se une a dos moléculas de bisulfito sódico y el producto resultante, hervido después con ácidos, sólo abandona una molécula de bisulfito: la del grupo aldehídico y no la fijada por el doble enlace.

Aldehído crotónico $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Se obtiene destilando a 140° el correspondiente aldol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, o bien se forma por la acción deshidratante del ZnCl_2 o del acetato sódico sobre el aldehído saturado. Es un líquido de olor penetrante que hierve a 104° . Su constitución resulta probada por el hecho de que por oxidación con óxido de plata da el ácido crotónico.

Citral (o *geranial*) $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CHO}$. Es un líquido que hierve a 229° , tiene olor agradable y se halla en muchas esencias [de mandarina, cidra, limón, naranja y más abundantemente (60 %) en la de verbena india (lemongrass) de la cual se separa formando el compuesto bisulfitico]. Se obtiene también por suave oxidación del correspondiente alcohol, *geraniol* (que hierve a 230°). Existe en dos formas estereoisómeras (cis y trans). El citral, oxidado con bisulfito potásico a 170° , se transforma en *cimeno* (de cadena cerrada), con separación de H_2O .

Citronelal $(\text{CH}_3)_2 \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Encuéntrase junto con el citral en el aceite de cidra y hierve a 208° .

Aldehído propargílico $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CHO}$. Es sólido, funde a 60° y se obtiene de la bibromacroleína pasando a través del acetal. Conteniendo el grupo $\text{HC} \equiv \text{C} -$, da derivados metálicos (pág. 167).

b) Cetonas ($\text{R} - \text{CO} - \text{R}'$)

Las *cetonas*, *ketonas* o *quetonas* tienen el carbonilo CO unido a dos radicales alcohólicos; si éstos son iguales se llaman *cetonas simples* y si son distintos se llaman *cetonas mixtas*. El primer término no puede contener menos de tres átomos de carbono. Presentan los mismos casos de isomería que los alcoholes secundarios y son metámeros de los aldehídos.

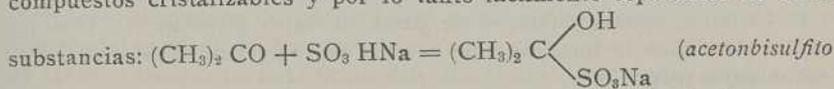
Las cetonas son líquidas hasta el término C_{11} y luego son sólidas, pero todas son menos densas que el agua. Resisten a la acción de los oxidantes débiles, pero los enérgicos (ácido sulfúrico diluido y bicromato) rompen la cadena de las cetonas en el eslabón carbonilo, formando un ácido de menor número de átomos de carbono: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 4\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$; para las cetonas mixtas, el carboxilo queda preferentemente unido al radical alquílico (R o R') más pequeño, aunque siempre se forma algo de ácido con el alquilo más elevado.

A diferencia de los aldehídos, las cetonas con amoníaco eliminan H_2O de 2 ó 3 moléculas de cetona y forman las *di* o *tricetonaminas* (o *acetonaminas*), p. ej. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$, etc. Las cetonas no se polimerizan, pero dan productos de condensación. No reaccionan con las soluciones amoniacaes de plata ni con el licor de Fehling, porque no son reductoras.

Con PCl_5 dan los correspondientes bicloruros, p. ej. el cloruro de acetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ (2-dicloropropano).

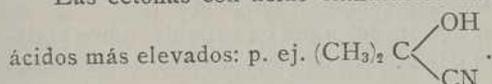
Por reducción dan alcoholes secundarios y con oxidantes muy energicos (H_2O_2 , etc.) forman peróxidos cetónicos polimeros característicos, p. ej.: $[(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2]_2$ o $[(\text{CH}_3)_2 \text{CO}_2]_3$. — Con ortoformiato de etilo forman acetales $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ y análogamente con los mercaptanes forman los mercaptoles, p. ej. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$, que por oxidación con permanganato da el sulfonal $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{SO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ (págs. 180 y 353).

Las cetonas que contienen el grupo $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ — dan con bisulfito sódico compuestos cristalizables y por lo tanto fácilmente separables de otras



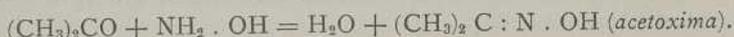
sódico). Este compuesto cristaliza también con una molécula de agua y regenera fácilmente la acetona si se calienta con soluciones diluidas de sosa.

Las cetonas con ácido cianhídrico dan las cianhidrinas o nitrilos de



Con H_2S , pero sólo en presencia de HCl , etc., forman las tritiocetonas, que en caliente dan las tiocetonas simples.

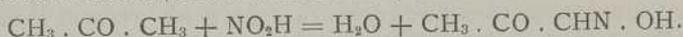
Las cetonas con hidroxilamina forman fácilmente cetoximas sólidas $(\text{R}_2 \text{CN} \cdot \text{OH})$ (1) semejantes a las aldoximas; y con la fenilhidracina dan las fenilhidrazonas, etc., análogamente a los aldehidos:



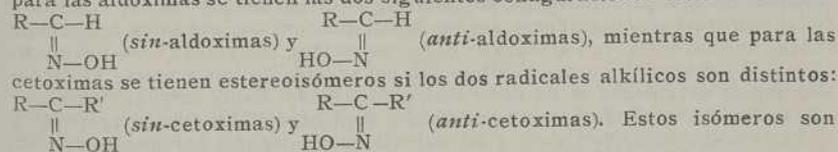
Las cetoximas, en determinadas condiciones, p. ej. por la acción del cloruro de acetilo, sufren una transposición atómica y se transforman en amidas substituídas en el nitrógeno (transposición de Beckmann), es decir, en compuestos tautómeros de las cetoximas, según el siguiente esquema:



El ácido nitroso (o los éteres nitrosos) forman las isonitrosocetonas:



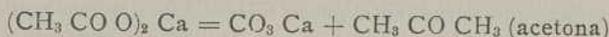
(1) También en las cetoximas (como en las aldoximas) se conocen estereoisómeros debidos a la estereoisomería del nitrógeno (pág. 32), estudiados por Beckmann, V. Meyer, Auwer, H. Goldschmidt, Hantzsch y Werner, Minumi, etc.; así, para las aldoximas se tienen las dos siguientes configuraciones estereoisómeras:



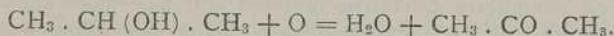
transformables unos en otros y no sólo difieren físicamente, sino también químicamente entre sí, por la mayor facilidad, p. ej., con que uno de ellos abandona agua (aldoximas que dan nitrilos).

Las cetonas, en presencia de varios agentes, p. ej. cal, potasa, H_2SO_4 , HCl , etc., eliminan agua y dan productos de *condensación* (mientras que los aldehidos se polimerizan): $3(CH_3)_2CO = 2H_2O + C_9H_{14}O$. Condensaciones semejantes se verifican también entre cetonas y aldehidos

LA FORMACIÓN DE LAS CETONAS ocurre en la destilación seca de la madera o de las sales de calcio o de bario de muchos ácidos orgánicos, o por simple calefacción en presencia de P_2O_5 (o de los mismos anhídridos de los ácidos grasos):

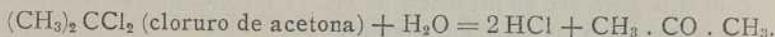


y se obtienen *cetonas mixtas* si se parte de sales diversas (1). También es característica la formación de cetonas por oxidación de los alcoholes secundarios (pág. 190):

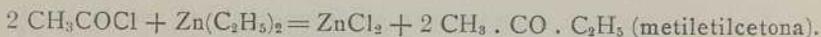


También con los metales pulverizados (*Sabatier* y *Senderens*, págs. 50, 98 y 189) los alcoholes secundarios dan cetonas eliminando H.

Las cetonas se obtienen por acción del agua en caliente sobre hidrocarburos clorurados que tengan dos átomos de cloro unidos a un mismo átomo de carbono:



Otro método general de preparación de las cetonas es el fundado en la acción de los zincalquilos sobre varios acicloruros, y para evitar la formación de alcoholes terciarios se descompone en seguida con agua el producto de adición intermedio:



Fórmase acetona haciendo pasar vapores de ácido acético por un acetato o por una base en caliente.

Acetona (*propanona*) $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Libre, en pequeñas cantidades, hállase en el organismo humano, donde se forma en mayor cantidad durante algunas enfermedades (en ciertas formas graves de diabetes; acetonuria). Fórmase en cantidades notables por destilación seca de la madera y de otras sustancias orgánicas (acetato de calcio, azúcar, goma, grasa de lana, etc.). Es un líquido de olor etéreo y sabor ardiente y característico; hierve

(1) Por medio de esta reacción se puede demostrar la *constitución normal* (es decir de cadena de carbono no ramificada) de los ácidos, de las cetonas y de los hidrocarburos (parafinas), porque destilando una sal orgánica de bario de cadena normal de C_n , con acetato de bario, se obtiene una cetona C_{n+1} que también debe ser normal, porque el alquilo CH_3 del acetato ha ido a unirse al carbono que se encontraba al fin de la cadena del ácido. Estas cetonas luego, por oxidación, dan un ácido C_{n-1} que también será normal; de éste se prepara la cetona y luego un ácido C_{n-2} , y así sucesivamente, se van obteniendo productos siempre normales (hasta los correspondientes hidrocarburos), descendiendo progresivamente de un ácido muy elevado que tenga constitución normal bien conocida.

a 56°,5 (1), tiene un peso específico de 0,7970 a 15° y de 0,7798 a 30° y se solidifica a -95°; es soluble en agua (y se separa de ella por adición de sales solubles), alcohol, éter, cloroformo; disuelve grasas, resinas, aceites etéreos, nitrocelulosa, etc., disuelve sólo 0,26 % de parafina y es fácilmente inflamable. El calor de vaporización es de 125,3 Cal a 56°,5.

Una solución acuosa alcalinizada con carbonato sódico es fácilmente oxidada por el permanganato potásico, y el ácido crómico da ácido acético y CO₂. Con sodio forma el *β*-alilato sódico: CH₃ · C(ONa) : CH₂.

Usos. Usase en bruto en las fábricas de barnices, lacas y colores; más o menos pura en la fabricación del yodoformo, y actualmente, en notables cantidades, en estado de pureza, para gelatinizar las pólvoras sin humo, además del celuloide para poderlo laminar. Grandes cantidades se consumen en fabricar barnices a base de acetato de celulosa, tan usados en aviación; algo de acetona se emplea en las fábricas de cloroformo y derivados, y se usa además para preparar materias plásticas con caseína o con resina de copal (que da una especie de ámbar); con manita, arabita o glicerina produce substitutivos del alcanfor (D. R. P. 214962); podría usarse en la síntesis del *indigo* con ortonitrobenzaldehido; empléase también algo para disolver el acetileno (v. Acetileno), y se emplea mucha acetona bruta como *desnaturalizante* del alcohol por el fuerte sabor ardiente que le comunica y por no poder separarse de él por destilación.

PREPARACIÓN INDUSTRIAL. Se somete a destilación seca el acetato de calcio obtenido del ácido piroleñoso, atendiendo a que la temperatura no exceda de 300°; los vapores que se desprenden son rápida y enérgicamente enfriados y condensados (acetona bruta). Para evitar el recalentamiento e irregularidades durante la destilación, parten algunos del acetato de calcio húmedo. Los vapores de acetona que escapan a la condensación, aunque se hallan mezclados con aire, se recuperan conduciéndolos a una serie de torres en las cuales cae bisulfito sódico en lluvia, que fija y disuelve a la acetona, la cual luego se libera de la solución destilándola en presencia de álcalis. — *Buisine*, en Francia, ha utilizado las aguas de lavado de las lanas sucias para preparar la acetona, partiendo de la grasa que aquéllas contienen. El procedimiento fué ensayado industrialmente en Roubaix, pero hasta ahora sin mucho éxito.

La acetona durante la guerra europea se elevó a precios altísimos, hasta a más de 1000 Pts. el quintal, y fueron aplicados los más variados métodos de preparación además del del acetato de calcio; en Francia se obtuvo también del almidón sometido a la acción de fermentos especiales, pero estos producían al mismo tiempo mucho *alcohol butílico* (que se utiliza para preparar diversos éteres butílicos) y cetonas superiores. Preparóse también acetona sintética partiendo del acetileno, el cual con oxidantes enérgicos (ácido persulfúrico o agua oxigenada, etc.) en presencia de una

(1) La tensión de los vapores de la acetona pura a 20° es de 179,6 mm de mercurio, a 40° de 420 mm, a 60° de 860,5 mm, a 80° de 1611, a 100° de 2797, a 120° de 4547 y a 140° de 6974 mm. La composición de los vapores provenientes de la ebullición de diversas soluciones acuosas de acetona es la siguiente:

soluc. hirv. de acetona	1%	4%	10%	20%	40%	60%	80%	85%	90%	95%	100%
los vapores contienen acetona	20,4%	56%	81,5	87,5	92,5	94	95,3	95,7	96,3	97,5	100

sal mercúrica (p. ej. HgCl_2) da primero tricoloromercuriacetaldehído (HgCl_2) C. OH que en caliente con HCl diluído desprende *aldehído fórmico* y regenera 3 HgCl_2 (también los vapores de alcohol metílico pasando por tubos con catalizadores a 300° se transforman casi completamente en aldehído $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHO} + 2\text{H}$). Los vapores de ácido acético pasando por un tubo con catalizadores apropiados a 400° dan acetona: $2\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

La acetona en bruto se purifica digeriéndola primero sobre cal viva y destilándola luego sobre hidrato sódico y finalmente sobre sulfito sódico.

PRECIO Y ESTADÍSTICA. El mayor consumo de acetona es debido a las pólvoras sin humo, y durante la guerra europea su consumo y el precio alcanzaron cifras fantásticas. *Italia* importó casi toda la acetona de los Estados Unidos de América:

año	1910	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
import. Hl	438	801	325	391	780	3273	7253	14542	26584
valor L.	65700	—	—	164835	—	1309000	4352000	11633000	21267000

Inglaterra en 1908 consumió 1500 t de acetona por valor de 2500000 pesetas, importada casi toda de los Estados Unidos de América; en 1910 importó 1100 t por 1425000 pesetas.

No se tienen datos seguros sobre las enormes cantidades importadas durante la guerra, pero probablemente en 1917 excedieron de 10000 t por valor de unos 100 millones de pesetas.

Alemania importaba acetona bruta, especialmente de Austria, y exportaba acetona pura en las siguientes proporciones:

año	1907	1908	1909	1910	1911	1912
import. t	56	87,5	271,5	482	767	912 por Ptas. 970000
export. t	801	357	328	414	468	1012 por Ptas. 1500000

Francia produce algo de acetona, e importó además las siguientes cantidades: 2015 t en 1913, 1258 en 1914, 300 en 1915 y 357 en 1916.

La acetona bruta, impura (*aceite de acetona*), se vendía a 85 pesetas el quintal si era obscura, y a 100 pesetas si era clara; la acetona para usos industriales (85-90 %) se vendía a 150 pesetas; la pura (95-97 %) a 170 pesetas y la químicamente pura (98-100 %) a 185 pesetas el quintal.—También se halla en el comercio el compuesto bisulfítico a 100 pesetas el quintal (o a 18 pesetas el Kg, el químicamente puro).

ENSAYO DE LA ACETONA. Tiene especial importancia para las fábricas de explosivos, donde se requieren calidades de mucha pureza. Debe disolverse en todas proporciones en el agua, sin enturbiarla; mezclada con una solución al 0,1 % de permanganato no debe decolorarla hasta pasados algunos minutos. Si la acetona contiene agua, cuando se mezclan 50 cm^3 con 50 cm^3 de éter de petróleo (que hierve entre 40° y 60°) se forman dos capas, mientras que cuando es químicamente pura se disuelve por entero. Entre los 56° y los $56,5^\circ$ debe destilar por lo menos 95 %. No debe enrojecer al papel azul de tornasol. Al ensayo cuantitativo yodométrico de *Krämer* (pág. 195) debe dar al menos 98 % (también se puede utilizar el

método Strache con fenilhidracina) (1). La investigación de acetona en otras sustancias se practica por la reacción del ortonitrobenzaldehido y sosa cáustica que transforman la acetona en índigo (véase VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*).

Oxido de mesítleno $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} (\text{CH}_3)_2$. Es un líquido aromático que hierve a 132° .

Forona $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} : (\text{CH}_3)_2$. Forma cristales amarillos, fácilmente fusibles, que se obtienen saturando la acetona con ácido clorhídrico.

Butanona (etilmetilcetona) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Es un líquido que hierve a 81° y está contenido en el espíritu de madera.

Cetenas

Forman un grupo de sustancias descubiertas por *Staudinger* en 1905; y aunque en ellas exista el grupo cetónico CO , se distinguen notablemente de las cetonas por la gran potencia de reacción, debida a ser las cetenas (quetenas o ketenas) compuestos no saturados: podríamos decir que son cetonas no saturadas.

Derívanse del tipo $\text{R}_2\text{C} : \text{CO}$, del cual se había creído que no podía existir libre. Los radicales R son de hidrocarburos aromáticos o de la serie grasa y todos se pueden derivar de la *cetena* $\text{H}_2\text{C} = \text{CO}$ que es un gas incoloro, preparado en 1908; hierve a -56° y funde a -151° ; tiene olor desagradable (algo a cloro y algo a anhídrido acético); es venenoso y aun en pequeñas cantidades produce dolor de cabeza. Polimerízase fácilmente (con cloruros metálicos y con bases terciarias) en forma de resina colorada. Decolora de golpe las soluciones etéreas de bromo. A diferencia de las cetenas bisustituídas, no se oxida espontáneamente al aire.

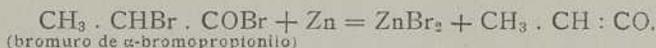
Mejor caracterizadas están, y son más estables, la *dimetil-* $(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{CO}$ y la *difenilcetena* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{CO}$; la *monometil* y la *monoetilcetena* $\text{C}_2\text{H}_5 \text{CH} : \text{CO}$ tienen propiedades análogas al *subóxido de*

(1) *Método Strache para la determinación cuantitativa indirecta de los compuestos con grupo carbonílico CO (aldehídos y cetonas)*. Agregando a una solución de aldehídos o cetonas un exceso de una solución saturada de fenilhidracina, el exceso de ésta, que no se ha combinado, se deduce de la cantidad de nitrógeno que se desprende descomponiéndola en caliente (es decir, oxidándola en caliente) con el licor de *Fehling* (mezcla de volúmenes iguales de las siguientes soluciones: a) 69,26 gr de sulfato de cobre desecado al aire y disuelto en agua hasta formar un litro; b) 346 gr de sal de Seignette en $800 \text{ cm}^3 + 105 \text{ gr}$ de NaOH y con agua hasta 1 litro; véase el capítulo del azúcar):



El ensayo práctico se aplica a 0,2-0,6 gr de sustancia (aldehído o cetona) (*Zeitschr. f. analyt. Chemie* 1892, pág. 573.)

carbóno $O : C : C : C : O$ y una gran potencia de reacción como los isocianatos. Las cetenas bisubstituidas son coloradas, fácilmente autoxidables al aire; dos moléculas se condensan con una molécula de una base (piridina, quinolina), se unen a los grupos $C : N$ (bencilidenanilina), $C : O$ (quinonas) con formación de β -lactamas y β -lactonas. Todas las cetenas adicionan agua, alcohol, aminas, en el punto del doble enlace entre los átomos de carbóno, formando compuestos de tipo ácido. Las cetenas monosubstituidas se pueden también llamar *aldocetenas* y las bisubstituidas *cetocetenas*. Obtiénense en general de los derivados de los ácidos bihalogenados en posición α , en solución etérea, con zinc:



Las cetenas se transforman también fácilmente en ácidos (las cetocetenas más fácilmente); las que se condensan (cetocetenas) con grupos no saturados (etilénicos, carbonílicos, tiocetonas, bases de Schiff, nitroso y azogrupos) forman grupos de cadenas cerradas con 4 ó 6 átomos de carbóno que en caliente se desdoblán en dos compuestos no saturados. Las aldocetenas se polimerizan más fácilmente engendrando derivados del ciclobutano que en caliente se descomponen.

B. Derivados de los alcoholes polivalentes

Conócense los éteres que se preparan en general por los mismos procedimientos usados para obtener los éteres de los alcoholes monovalentes, con los cuales tienen comunes muchas propiedades.

El éter glicoletilico, $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$, hierve a 127° y el éter glicol-

diétilico $C_2H_4 (OC_2H_5)_2$ hierve a 123° . De los éteres compuestos de los glicoles, están bien estudiados el *mono* y el *diacetato de glicol* $C_2H_4 (C_2H_3O)_2$, líquidos solubles en agua. La *glicolclorhidrina* $CH_2OH \cdot CH_2Cl$ no es más que el *alcohol monoctoretílico* que hierve a 130° ; es soluble en agua y se forma haciendo burbujear HCl gaseoso en glicol caliente.

El ácido glicolsulfúrico $C_2H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown O \cdot SO_3H \end{matrix}$ es el éter sulfúrico del gli-

col; el *dinitrato de glicol* $C_2H_4 (NO_3)_2$ es un líquido amarillento, insoluble en agua, que estalla en caliente y se prepara haciendo reaccionar el glicol con la mezcla nitrosulfúrica; siendo éter, se saponifica fácilmente con los álcalis.

La *etilencianhidrina* $CH_2 : C : N - CH_2OH$ (3 propanolnitrilo) es isómera de la *etilidencianhidrina* $CH_3 \cdot CH OH \cdot CN$. El *cianuro de etileno*

$C_2H_4(CN)_2$ forma una masa cristalina que se obtiene del bromuro de etileno con KCN; por saponificación da ácido succínico $C_2H_4(COOH)_2$.

El óxido de etileno $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ O \\ \diagdown \\ CH_2 \end{matrix}$ es un líquido de olor etéreo, de peso espe-

cífico 0,898 (a 0°), isómero del aldehído etílico; hierve a 12°,5 y aun cuando presente reacción neutra, precipita algunos hidratos metálicos de sus sales. Fórmase destilando con potasa la glicolclorhidrina. Tiene gran potencia de reacción y disolviéndose lentamente en el agua da origen al glicol.

Conócense también el *monotiohidrato de etileno* $C_2H_4OH \cdot SH$; el *glicolmercaptán* $C_2H_4(SH)_2$ (1-2-*etanditiol*) y el *cloruro de ditioglicol* $(C_2H_4Cl)_2S$, líquido venenosísimo. El *ácido oximetilsulfónico* $CH_2(SO_3H)(OH)$ es sólido y se forma tratando el alcohol metílico con ácido sulfúrico fumante. El *ácido metilendisulfónico* $CH_2(SO_3H)_2$ (o *ácido metiónico*) se forma con acetileno y ácido sulfúrico fumante pasando por el *ácido acetaldehíodisulfónico* $CHO \cdot CH(SO_3H)_2$, que con cal da ácido fórmico y ácido metiónico; éste es isómero del ácido etilsulfúrico, pero no es saponificable. El *ácido oxietilsulfúrico* $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (*ácido isetiónico*) es una masa cristalina que se forma tratando el alcohol etílico con anhídrido sulfúrico, mientras que el etileno con SO_3 da *sulfato de carbilo* $C_2H_4(SO_3)_2$, que con agua forma ácido sulfúrico y ácido isetiónico.

El *glicol* forma también dos *aminas*: la *oxietilamina* $C_2H_4 \begin{matrix} OH \\ \diagup \\ NH_2 \end{matrix}$ (base

primaria monovalente o bases *oxialkílicas* o *hidraminas*) y la *etilendiamina* $C_2H_4(NH_2)_2$ (base primaria divalente), que se pueden también considerar derivadas de una o dos moléculas de amoníaco, en las cuales todo o parte del hidrógeno es substituído por el grupo oxietilo C_2H_4OH o por el etileno C_2H_4 ; así se conocen compuestos semejantes a los siguientes: $NH_2 \cdot (C_2H_4 \cdot OH)$; $(NH_2)_2 C_2H_4$; $NH(C_2H_4OH)_2$ *dioxietilamina*; $N(C_2H_4 \cdot OH)_3$ *trioxietilamina*; $(NH)_2(C_2H_4)_2$ *dietilendiamina*; $N_2(C_2H_4)_3$ *trietilendiamina* y finalmente también bases cuaternarias con grupos alifáticos, p. ej. la

colina o *bilineurina* $HO \cdot N \begin{matrix} \diagup \\ (CH_3)_3 \\ \diagdown \\ C_2H_4OH \end{matrix}$ o *hidrato de oxietiltrimetilamonio*,

que se forma de la trimetilamina con óxido de etileno y se encuentra en la bilis, en la yema del huevo y en el cerebro en estado de lecitina; no es venenosa, pero oxidada con HNO_3 forma la *muscarina*, bastante venenosa, $CH(OH)_2 - CH_2 - N(CH_3)_3 \cdot OH$. La *colina* en putrefacción da la *neurina* $N(CH_3)_3 \cdot C_2H_4 \cdot OH$ o *hidrato de trimetilvinilamonio*, bastante venenosa. Muchas de éstas se forman por putrefacción de las albúminas y en los cadáveres y se llaman *ptomainas*.

Estas bases se preparan por los mismos procedimientos que las bases monovalentes (pág. 361), p. ej. las diaminas primarias, reduciendo los nitrilos $C_nH_{2n}(CN)_2$ en solución alcohólica caliente, con sodio; del bromuro de etileno con NH_3 alcohólico a 100°. Son substancias líquidas y algunas sólidas, y tienen algunos de los caracteres del amoníaco. La *pentametileno-*

diamina o cadaverina $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ hierve a 179° y como β -diamina puede dar piperidina $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ separando NH_3 ; la dietilendiamina o piperacina $\text{C}_2\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C}_2\text{H}_4$ funde a 104° y hierve a 146° . La tetrametilendiamina se llama también putrescina.

La taurina $\text{CH}_2\text{NH}_2 - \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (ácido aminetansulfónico) se encuentra combinada con el ácido cólico (como ácido taurocólico) en la bilis de varios animales y también en los pulmones y en los riñones; forma prismas monoclinicos solubles en agua caliente, insolubles en alcohol. Tiene reacción neutra, porque los grupos ácido y básico que contiene se saturan recíprocamente. No es saponificable.

Entre los derivados de la glicerina son interesantes las clorhidrinas o éteres del ácido clorhídrico, que son líquidos solubles en alcohol y en éter y menos en el agua. La glicerina con HCl forma la monoclorhidrina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2\text{Cl}$ de la cual se conocen dos isómeros, α y β , y la diclorhidrina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{Cl}_2$ también con dos isómeros; una y otra con PCl_5 dan la triclorhidrina $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ (1). Hoy día han adquirido interés también las forminas y las acetinas para la fabricación de explosivos incongelables (2).

(1) Según la D. R. P. 180668, la monoclorhidrina se fabrica calentando en autoclave durante 15 horas a 120° una mezcla de 100 partes de glicerina con 150 partes de ácido clorhídrico (peso específico 1,185); se destila el agua, para expulsarla, y luego se somete a la destilación fraccionada en el vacío (15 mm de presión): una vez eliminada el agua y el ácido, entre 130 y 150° destila la monoclorhidrina y entre 165 y 180° la glicerina que había quedado inalterada. Si se emplea para explosivos, es decir, si se debe nitrar, basta eliminar el agua y el ácido.

Según la patente francesa 370224, se obtiene también monoclorhidrina agitando glicerina con la cantidad calculada de cloruro de azufre a la temperatura de 40 a 50° ; el agua que se forma, se destila en el vacío a 60 - 70° . Según la patente francesa 352750, se obtiene a monoclorhidrina $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ haciendo burbujear HCl gaseoso en glicerina calentada a 70 - 100° .

Las clorhidrinas se pueden fácilmente nitrar como la glicerina, formando explosivos incongelables.

(2) La monoacetina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ se obtiene calentando durante 10-15 horas a 100° una mezcla de 10 partes de glicerina con 15 partes de ácido acético al 40-100%, condensando aparte el ácido acético débil (25-30%) que se destila; se agregan además 10 partes de ácido acético al 70% y se recoge aparte el débil al 40% que destila a 120° . Después se eleva durante 3 horas la temperatura a 250° , recogiendo siempre aparte el ácido débil. La monoacetina bruta que queda contiene aproximadamente 44% de ácido acético combinado y aproximadamente 0,8 de ácido acético libre. Esta acetina es soluble en agua y se presta a la fabricación de nitroacetinas usadas para volver las dinamitas y las gelatinas explosivas incongelables, y para gelatinizar la nitrocelulosa de las pólvoras sin humo (D. R. P. 226422 de 1906).

La diacetina se obtiene calentando glicerina y ácido acético glacial a 200 - 275° , hierve a 280° . La triacetina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3$ se encuentra formada en las semillas de *Evonymus europaeus* y se obtiene artificialmente con tribromhidrina y acetato de plata, o industrialmente con diacetina y ácido acético glacial a 250° . Hierve a 268° y tiene un peso específico de 1,174 a 8° . Se emplea también como materia curtiente.

El **alcohol glicídico** $\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$ es un líquido que hierve

a 162° , soluble en alcohol, en éter y en agua; con ésta regenera la glicerina y con HCl da clorhidrina. Puede considerarse como procedente de la glicerina, por separación de una molécula de agua; y se obtiene separando con barita HCl de la α -monoclorhidrina. Es isómero del ácido propiónico y reduce la solución de plata amoniacal. — Separando ácido clorhídrico de las diclorhidrinas se forma la *epiclorhidrina* $\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{Cl}$,

que se puede considerar también como el ester clorhídrico del alcohol glicídico. La epiclorhidrina hierve a 117° , huele a cloroformo y es insoluble en agua. Es isómera del cloruro de propionilo y de la monocloracetona. Se usa como buen disolvente de las nitrocelulosas, del celuloide, de las resinas duras, de los colorantes orgánicos, etc.

El **ácido glicerinfosfórico** $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{PO}(\text{OH})_2$, llamado también *glicerofosfórico*, es ópticamente activo, como sus sales de calcio y de bario (levógiras). Es interesante por el hecho de que cuando los grupos oxhidrúlicos están eterificados con ácido palmítico, esteárico u oleico y el residuo fosfórico está unido a la colina, da origen al grupo importante de las *lecitinas*, ópticamente activas:



(R y R' representan residuos de ácidos grasos).

Las *lecitinas* se encuentran en el cerebro, en la yema del huevo y en muchas semillas; son solubles en alcohol, y menos en el éter; dan sales con ácidos y con bases, y con ácido cloroplátnico y con cloruro de cadmio dan compuestos sólidos. Con barita se saponifican engendrando colina, ácidos grasos y ácido glicerofosfórico.

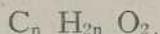
De los **éteres nítricos de la glicerina**, es el más importante la *trinitroglicerina* $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ o éter trinitroglicérico, porque es uno de los más enérgicos y más importantes explosivos; por esto lo estudiaremos en el capítulo de los explosivos (tomo II) desde el punto de vista industrial, anteponiendo a ese estudio algunas nociones generales sobre las materias explosivas, cuya fabricación constituye una de las más interesantes industrias de la Química Orgánica, hasta por los variados aparatos mecánicos que requiere.

Materias explosivas

El capítulo de los explosivos, por las numerosas referencias que contiene a compuestos de la serie cíclica, ha sido incorporado al tomo II.

E E. ÁCIDOS

I. Ácidos grasos monobásicos saturados



Llámanse ácidos *grasos* porque algunos de ellos están contenidos en las grasas o se forman a partir de éstas. Todos contienen el grupo característico $-CO_2H$, cuyo átomo de hidrógeno es sustituible por los metales. A cada hidrocarburo o a cada alcohol primario de la serie del metano corresponde un ácido graso monobásico. Los primeros términos son líquidos, de olor picante, solubles en agua, en alcohol y en éter y hierven sin descomponerse. Siguen términos de consistencia oleaginosa, menos solubles en agua, de mal olor, como de manteca rancia o de sudor; a partir de C_{10} son sólidos, insolubles en agua, solubles en alcohol y éter, y destilan inalterados sólo en el vacío. Los primeros términos (hasta C_9 o C_{10}) son volátiles con vapor de agua.

ÁCIDOS GRASOS MONOBÁSICOS SATURADOS

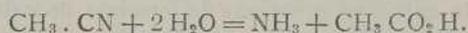
Fórmula	NOMBRE	Punto de fusión	Punto de ebul.	Peso específico
$CH_2 O_2$	Ácido fórmico.	+8°,3	101°	1,2187 (20°)
$C_2 H_4 O_2$	> acético	+16°,5	118°	1,0502 (20°)
$C_3 H_6 O_2$	> propiónico.	-22°	141°	1,013 (0°)
$C_4 H_8 O_2$	> butírico normal.	-7°,9	162°	0,978 >
	> isobutírico.	-79°	154°	0,965 >
$C_5 H_{10} O_2$	> valerianico normal.	-58°,5	185°	0,956 >
	> isovalerianico	-51°	174°	0,947 >
	> trimetilacético	+34-35°	163°	0,905 (50°)
	> etilmetilacético	-	173-174°	0,938 (20°)
$C_6 H_{12} O_2$	> caprónico normal	-1°,5	205°	0,945 (0°)
$C_7 H_{14} O_2$	> enántico normal.	-10°	223°	0,921 (15°)
$C_8 H_{16} O_2$	> caprílico	+16°,5	237°,5	0,910 (20°)
$C_9 H_{18} O_2$	> pelargónico (nonílico).	+12°,5	186°	0,911 (12°)
$C_{10} H_{20} O_2$	> caprílico	+31°,4	200°	0,930 (37°)
$C_{11} H_{22} O_2$	> undecílico.	28°	212°	-
$C_{12} H_{24} O_2$	> laurínico	44°	225°	0,875
$C_{13} H_{26} O_2$	> tridecílico.	40°,5	236°	-
$C_{14} H_{28} O_2$	> mirístico	54°	248°	0,862
$C_{15} H_{30} O_2$	> pentadecílico.	51°	257°	-
$C_{16} H_{32} O_2$	> palmítico	62°,6	268°	0,853
$C_{17} H_{34} O_2$	> margárico.	60°	277°	-
$C_{18} H_{36} O_2$	> esteárico	69°,3	287°	0,845
$C_{19} H_{38} O_2$	> monadecílico.	66°,5	298°	-
$C_{20} H_{40} O_2$	> aráquico	77°	-	-
$C_{22} H_{44} O_2$	> behénico	84°	360° ^{mn.}	-
$C_{25} H_{50} O_2$	> lignocerínico.	80-81°	-	-
$C_{26} H_{52} O_2$	> cerotínico.	78°,5	-	-
$C_{30} H_{60} O_2$	> melísico.	91°	-	-

a 100 mm de presión
a la temperatura de fusión

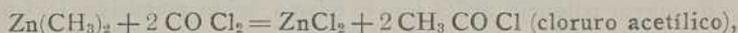
Puede observarse en la tabla que los puntos de ebullición de estos ácidos aumentan regularmente al crecer el número de átomos de carbono, y en cambio los puntos de fusión son más altos en los ácidos de número par de átomos de carbono, con respecto a los superiores o inferiores de número impar.

Métodos generales de preparación. a) Ya al hablar de los alcoholes primarios y de los aldehidos, hemos visto que por simple oxidación aquellos compuestos se transformaban en los correspondientes ácidos de igual número de átomos de carbono, mientras que oxidando los alcoholes secundarios, los terciarios o las acetonas, se rompía la cadena y se obtenían ácidos con un número inferior de átomos de carbono.

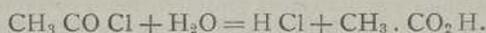
b) Saponificando los *nitrilos* en caliente, con potasa cáustica o ácidos minerales, se transforman primero en amidas y después en ácidos que tienen un átomo más de carbono que el alcohol del cual deriva el nitrilo primitivo:



c) De un zincalkilo con fosgeno:



éste se descompone con agua:



d) Calentando los oxiácidos con HI se tiene separación de agua y de yodo con formación del ácido graso.

e) Otras reacciones generales son las de *Grignard* (págs. 48 y 366), las del éter acetacético o del éter malónico, la de la eliminación del CO_2 de los ácidos bibásicos (que contienen dos carboxilos CO OH), la de la adición de hidrógeno a los ácidos no saturados, etc.

Propiedades. En solución acuosa, los ácidos están electrolíticamente disociados en el *cati6n* H y *anión* R CO_2^- (residuo halogénico, *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 132).

Por sustitución del hidrógeno catiónico por un metal, se obtienen las sales, las cuales en solución acuosa (cuando son solubles) están casi completamente disociadas; mientras que si bien el hidrógeno del grupo oxhidrónico de los alcoholes puede ser también sustituido por un metal (alcoholatos), el alcoholato resultante, con agua, se descompone (se hidroliza).

La fuerza de un ácido (o su potencia de reacción ácida) se puede determinar siempre por el grado de disociación (*Quím. inorg.*, tomo I, páginas 134 y 143), el cual, en sentido decreciente, da la siguiente escala: ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico normal, valerianico, etc.; al elevarse el peso molecular, disminuye la disociación.

En el grupo carboxílico $-\text{CO} \cdot \text{OH}$, se puede llegar a veces a substituir el grupo oxhidrónico con halógenos (especialmente con cloro, por la acción de PCl_5 , que forma los cloruros o *cloranhidridos* de los ácidos, por ejemplo cloruro de acetilo $\text{CH}_3 \cdot \text{CO Cl}$).

Substituyendo el oxhidrilo con SH (residuo del SH_2) se obtienen los

tioácidos; con el residuo NH_2 se obtienen las *amidas*, p. ej. la acetamida $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (se forma calentando el acetato amónico); productos, todos ellos, que en determinadas condiciones pueden regenerar los ácidos de que provienen.

Ya hemos advertido, al estudiar la síntesis de los hidrocarburos saturados, que éstos pueden formarse en la electrólisis de las sales alcalinas, o de los ácidos, con eliminación de CO_2 , H y O (estos últimos, procedentes de agua empleada como disolvente) y también de productos secundarios (éteres e hidrocarburos no saturados); verificando la electrólisis sin diafragmas, se forma carbonato y bicarbonato alcalino y por consiguiente también un alcohol inferior. Los hidrocarburos se forman además por la eliminación del CO_2 de las citadas sales, mediante calcinación en presencia de cal sodada o barita cáustica, o reduciendo los ácidos con $\text{HI} + \text{P}$.

En cambio, destilando las sales de calcio de los ácidos, si es caso en presencia de P_2O_5 , se forma en preponderancia una cetona de cada dos moléculas de ácido: $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Ca} = \text{Ca} \text{CO}_3 + \text{CH}_3 \text{CO} \text{CH}_3$; si se calienta la sal de calcio en presencia de formiato de calcio, se forma el aldehído de la sal de calcio del ácido más elevado.

Los halógenos substituyen al hidrógeno del residuo alifático y dan productos de mayor potencia ácida que el mismo ácido primitivo (1). Calen-

(1) A cuanto hemos desarrollado en la *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 137 y siguientes, agregaremos aquí las claras consideraciones sucintamente expuestas en una publicación del Profesor *Miolati* acerca de los **coeficientes de afinidad de los ácidos**. Que los diversos ácidos poseen diversa fuerza, resulta directamente de la substitución de un ácido por otro en las sales del primero. Agregando ácido sulfúrico a una solución de acetato sódico, percibiremos el olor característico del ácido acético, porque el ácido sulfúrico forma sulfato sódico y queda libre cierta porción de ácido acético. Esta cantidad, y en general la cantidad de un ácido desalojada por otro, no es equivalente a la cantidad del agregado, sino que ambos ácidos se reparten la base según su fuerza, o sea según sus coeficientes de afinidad y según su cantidad. Podemos eliminar este último factor que influye en el reparto, empleando cantidades equivalentes de los dos ácidos y de la base, haciendo p. ej. reaccionar un equivalente de un ácido sobre un equivalente de sal neutra, de manera que el reparto de la base entre ambos ácidos dependa sólo de su fuerza. Establécese entonces un equilibrio químico, representado por esta ecuación:



Claro está que para que este método pueda dar resultados exactos, es necesario que los cuerpos que se forman en las condiciones del experimento no se eliminen ni en estado gaseoso, ni en estado sólido, ni a consecuencia de la formación de moléculas complejas, etc., sino que permanezcan tomando parte en el equilibrio. Para determinarlo, *Thomsen* hizo uso de las tonalidades térmicas, y *Ostwald* de los cambios del volumen y del índice de refracción, habiendo obtenido ambos los mismos resultados. En general, cualquiera propiedad física puede servir para el análisis del sistema en equilibrio.

Sea, p. ej., *a* la tonalidad térmica observada al neutralizar un equivalente del primer ácido con una base, *b* la cantidad correspondiente para el segundo, *c* la observada al agregar a la mezcla de un equivalente de los dos ácidos, un equivalente de la base. Evidentemente *c* será igual a la tonalidad térmica de la neutralización de cierta fracción de equivalente del primer ácido $(1-x)$, más la tonalidad de la neutralización de la fracción complementaria de la primera en el segundo ácido:

$$c = (1-x)a + xb; \quad x = \frac{a-c}{a-b}; \quad (1-x) = \frac{c-b}{a-b}$$

tando los ácidos homólogos del ácido acético (que resisten bien a los oxidantes) con ácido sulfúrico concentrado, se desprende CO₂, mientras los ácidos con el carboxilo unido a un átomo de carbono terciario (p. ej. ácido

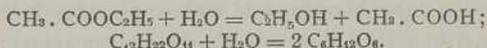
$\frac{x}{1-x}$ es la medida de la afinidad relativa de los dos ácidos. En la tabla siguiente figuran algunos valores de x determinados por *Ostwald*; x indica la porción de la molécula de base que se une al ácido que figura en primer lugar:

	x		x
HNO ₃ : CHCl ₂ . COOH	0,76	H. COOH : CH ₃ . COOH	0,76
HCl : CHCl ₂ . COOH	0,74	H. COOH : C ₂ H ₅ . COOH	0,79
CCl ₃ . COOH : CHCl ₂ . COOH	0,71	H. COOH : C ₆ H ₅ . COOH	} norm. 0,80 iso 0,81
CCl ₃ . COOH : CH ₂ Cl. COOH	0,92	CH ₃ . COOH : C ₆ H ₅ . COOH	
CCl ₃ . COOH : H. COOH	0,97		

Si calculamos $\frac{x}{1-x}$ haciendo al ácido nítrico igual a 100, obtendremos los siguientes valores:

Acido nítrico	100	Acido fórmico.	3,9
> clorhídrico.	98	> propiónico.	1,04
> tricloracético.	80	> butírico.	0,98
> dicloracético.	33	> glicólico.	5,0
> monocloracético.	7	> láctico.	3,3
> acético	1,23		

En el mismo orden y aproximadamente con los mismos coeficientes se disponen los ácidos estudiando cuantitativamente otras propiedades de los mismos. Todos los ácidos gozan p. ej. de la propiedad de acelerar ciertas hidrólisis, como la saponificación del acetato de metilo y la inversión del azúcar de caña:



En estas reacciones, el ácido agregado actúa sólo por su presencia (catálisis), porque al fin de la reacción se encuentra inalterado; pero dichas reacciones, por la adición de cantidades equivalentes de los distintos ácidos, se verifican con mayor o menor velocidad; es decir, la misma cantidad de acetato de etilo o de azúcar de caña es transformada en un tiempo más o menos largo según sea uno u otro el ácido agregado. La velocidad de la reacción es proporcional al coeficiente de afinidad del ácido.

Finalmente ha resultado también que los ácidos se disponen según la misma serie si se atiende a sus conductibilidades eléctricas. Según la teoría de la disociación electrolítica, el valor de la conductibilidad depende del número de moléculas del ácido disuelto que se hallan disociadas en sus iones, es decir, en cationes H por un lado y aniones ácidos por el otro. *La posibilidad de dar en solución acuosa hidrogeniones, sería la característica de la naturaleza ácida de una substancia; la cantidad de estos hidrogeniones contenida en la unidad de volumen, daría una medida de la acidez.* Si se confrontan soluciones equivalentes de diversos ácidos, serán ácidos fuertes aquellos que en el mismo volumen de solución contengan mayor número de iones de hidrógeno, y débiles aquellos que contengan estos iones en menor número.

El estado de un ácido en solución se puede representar, por lo tanto, con la ecuación:



y podemos llamar *grado de disociación* α del ácido a la fracción de equivalente que se encuentra disociada. Sin entrar en ulteriores particularidades, se puede observar que α , además de estar relacionado con la conductibilidad eléctrica, lo está con los coeficientes *i* de *van't Hoff*, que expresan, como sabemos, en cuánto el comportamiento osmótico de las soluciones de los electrólitos se aleja del normal (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 143).

fórmico y ácido trimetilacético) desprenden CO y con los oxidantes se transforman en oxiácidos: $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ da $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

El grado de disociación varía con la concentración de la solución de ácido y precisamente aumenta con la dilución y tiende hacia el límite 1, que corresponde a la disociación completa. Este aumento es poco sensible para los ácidos fuertes, es decir, para aquellos que ya en solución concentrada contienen un número notable de hidrogeniones; pero es muy sensible para los ácidos débiles.

	v	100α	
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	32	2,38	1
	1024	12,66	4,22
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH}$	32	19,9	1
	1024	68,7	3,53
$\text{CHCl}_2 \cdot \text{COOH}$	32	70,2	1
	1024	99,7	1,42

v indica el número de litros de solución que contienen una molécula-gramo del ácido

Los coeficientes de afinidad arriba señalados dependen por lo tanto de la concentración del ácido, por variar con ésta la concentración de los iones hidrógeno, de la cual depende el valor de las propiedades ácidas de una substancia. Puede hallarse, no obstante, una expresión que sea independiente de v , considerando el equilibrio $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}'$, como si fuese un equilibrio gaseoso, y aplicando la ley de las masas. Si α es la fracción del equivalente que se encuentra disociado, $(1 - \alpha)$ será la de la porción no disociada, y si v es el número de litros en que está disuelto el equivalente gramo, $\frac{\alpha}{v}$ será la llamada masa activa de los iones, es decir, el número de iones contenidos en la unidad de volumen, y $\frac{1 - \alpha}{v}$ será el número de moléculas no disociadas contenidas en la misma unidad. Por la ley de las masas se tiene:

$$\left(\frac{1 - \alpha}{v}\right) k = \left(\frac{\alpha}{v}\right) \left(\frac{\alpha}{v}\right); k = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v}$$

siendo k una constante que solamente depende de la naturaleza del equilibrio, es decir, de la naturaleza de los cuerpos que reaccionan, y de la temperatura; por consiguiente k mide la tendencia de un ácido a disociarse y se llama *constante de afinidad*.

He aquí los valores correspondientes al ácido acético y a dos de sus cloroderivados:

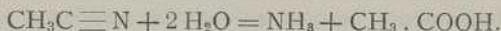
v	Ácido acético			Monocloracético			Dicloracético		
	Δ	100α	$10^5 k$	Δ	100α	$10^5 k$	Δ	100α	$10^5 k$
16	6,5	1,67	1,79	56,6	14,6	155	—	—	—
32	9,2	2,38	1,82	77,2	19,9	155	269,8	70,2	5170
64	12,9	3,33	1,79	103,2	26,7	152	309,9	80,5	3200
128	18,1	4,68	1,79	136,1	35,2	150	398,4	88,0	5040
256	25,4	6,56	1,80	174,8	45,2	146	359,2	93,4	5160
512	34,3	9,14	1,80	219,3	56,3	146	375,4	97,6	—
1024	49,0	12,66	1,77	265,7	68,7	147	383,8	99,7	—

En esta tabla, v indica el número de litros en los cuales está disuelto un equivalente gramo del ácido; Δ es la conductibilidad molecular correspondiente a la dilución v ; 100α es el grado de disociación expresado en tanto por ciento; $10^5 k$ es la constante de afinidad multiplicada por 100000.

Se observa que esta constante de afinidad tiene un carácter eminentemente constitutivo; resulta, p. ej., que aumenta si se introduce en una molécula de un

La separación de los ácidos grasos de las mezclas de los mismos no es siempre fácil y a veces se logra sacando partido de su mayor o menor volatilidad con vapor de agua o de la destilación fraccionada en el vacío, o de la precipitación con acetato de magnesio o con BaCl₂, porque en solución alcohólica precipitan primero los ácidos más elevados. Cabe a veces aprovechar también la disolución fraccionada de las sales de calcio, de bario o plomo en diversos disolventes (alcohol, éter, etc.) o bien la saturación fraccionada o parcial con subsiguiente destilación de los ácidos no saturados. De una mezcla acuosa de ácidos fórmico, acético, butírico y valeriano, se pueden separar los dos últimos extrayéndolos con benzol y recuperarlos agitando la solución con agua de barita. Las ulteriores separaciones se verifican como hemos indicado.

Constitución de los ácidos grasos. Que éstos contienen realmente un grupo carboxílico —COOH, se deduce ya de los diversos métodos de preparación y de descomposición de los ácidos, pero es especialmente característico el fundado en la saponificación de los nitrilos, procedentes de la acción del cianuro potásico sobre los yoduros alcohólicos (pág. 359). Reaccionando dos moléculas de agua sobre una molécula de nitrilo se separa NH₃ y se forma un ácido superior:



Habiéndose separado el nitrógeno del nitrilo, debe necesariamente haberse formado el grupo —COOH, estando excluida, por motivos en otra ocasión citados, la formación de un grupo —C(OH)₃ si reaccionasen tres moléculas de agua, porque tres grupos oxhidrílicos unidos al mismo átomo de carbono no pueden subsistir (aunque se conozcan los correspondientes ortoésteres; véase también acetales, págs. 328, 377, 379).

ácido un substituyente de carácter negativo, OH, Cl, N, NO₂, etc., y disminuye si entran grupos positivos, p. e. NH₂. He aquí algunos ejemplos:

Ácido fórmico	$k = 127,0 \times 10^{-6}$
" acético	$1,8 \times 10^{-6}$
" propiónico	$1,3 \times 10^{-6}$

Substitución con halógenos y grupos análogos.

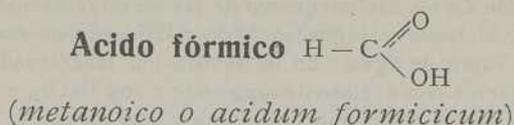
Ácido monocloracético	$k = 155 \times 10^{-6}$
" dicloracético	5100×10^{-6}
" tricloracético	apr. 120000×10^{-6}
" bromacético	138×10^{-6}
" cianacético	370×10^{-6}
" sulfocianacético	260×10^{-6}
" β-yodopropiónico	$9,0 \times 10^{-6}$

Substitución con oxhidrilo.

Ácido glicólico, CH ₂ (OH).COOH	$k = 15,0 \times 10^{-6}$
" láctico, CH ₃ .CH(OH).COOH	$14,0 \times 10^{-6}$
" β-oxipropiónico, CH ₂ (OH).CH ₂ .COOH	$3,1 \times 10^{-6}$

Substitución con NH₂.

Ácido α-amidopropiónico (alanina) CH ₃ .CH(NH ₂).COOH	$k = 9,0 \times 10^{-6}$
---	--------------------------



Ya en el siglo XVII se había demostrado que las hormigas contenían un ácido especial, que fué más tarde caracterizado como ácido fórmico y separado (destilando con agua) del *Bombyx processionea*, de la *Formica rufa*, de las abejas (y también de la miel en bruto), de los pelos de ortiga, de las hojas de pino, del sudor, de la orina, etc.

Ch. Gerhardt antes de 1850 había ya observado que calentando ácido oxálico en presencia de arena se formaba CO_2 y ácido fórmico. *Berthelot* en 1855 y más tarde *Lorin* obtuvieron buenos rendimientos de ácido fórmico al 60 y hasta al 75 % de concentración, calentando con reflujo ácido oxálico cristalizado con glicerina anhidra, por lo cual se formaba primero CO_2 , H_2O y ácido fórmico en forma de glicérido $\text{HCO}_2 [\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2]$ el cual con el agua de cristalización de ulteriores porciones de ácido oxálico se saponifica regenerando la glicerina y dejando destilar el ácido fórmico. Para obtener 100 Kg de ácido fórmico al 100 % se consumían 300 Kg de ácido oxálico. Desde hace algunos años se obtiene el ácido fórmico más económicamente descomponiendo los formiatos preparados por vía sintética.

Berthelot en 1856 había hallado que haciendo actuar CO sobre una solución de NaOH hasta 200° se forma una mínima cantidad de formiato sódico.

En 1880 *Merz* y *Tibirica* consiguieron mejores rendimientos usando sosa cáustica en polvo (en forma de cal sodada con 6 % de humedad) a la temperatura de 200° .

El CO se puede usar en forma de gas de aire. En 1894 *M. Goldsmidt* (D. R. P. 86419) obtuvo mejor rendimiento ya a $50-70^\circ$ haciendo reaccionar CO a la presión de 6-7 atm. evitando así el uso de la cal sodada y empleando sosa cáustica en polvo que a aquella temperatura no funde (1).

(1) La composición del gas de aire (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 697) ya antes de la purificación debe aproximarse a 30 % CO , menos de 1 % CO_2 , 69 % N y vestigios de compuestos sulfurados, y como de ordinario se hacen instalaciones para producir 3000 Kg de formiato sódico diarios, teóricamente se necesitarían 1330 Kg de CO o sea unos 4000 m^3 de gas de aire, provenientes de unos 800 Kg de cok; prácticamente se usan gasógenos que dan 350 m^3 (es decir, 500 Kg o sea 130 Kg de CO y 370 de N) de gas por hora correspondientes a 70 Kg de cok, con objeto de poder atender a un consumo práctico doble del teórico; porque a través de todas las depuraciones y las operaciones de fabricación, se disipa algo de CO , que es muy venenoso, y por consiguiente en todos los locales conviene disponer una buena ventilación y fácil renovación de aire, y tener siempre prontos balones de oxígeno para la respiración artificial en caso de envenenamiento. La puesta en marcha del gasógeno requiere 3-4 horas antes de dar un gas de composición conveniente, y como cada 8 horas se debe proceder a la escoriificación completa, se tiene que para no interrumpir la producción conviene tener un gasómetro de reserva que funciona durante el tiempo de extracción de las escorias. Para el gasógeno se usa preferentemente aire precalentado a expensas del calor recuperado enfriando los gases o las paredes externas del gasógeno.

La reacción se produce prácticamente en autoclaves cilíndricos horizontales de doble pared, de unos 200 litros de capacidad, unos 2 m de longitud y 1,30 m de diámetro, de palastro de 15-18 mm de espesor, resistente a 10 atm. de presión interna. Cargando 1000 Kg de sosa cáustica se obtienen 1500-1600 Kg de formiato sódico. Para elaborar 3000 Kg de formiato se consumen 2000 Kg de sosa cáustica en polvo y se requieren 3 autoclaves y un cuarto de reserva. El caldeo dura 30 horas y se calculan otras 6 horas para la carga y la descarga. El autoclave está provisto de agitador para impedir que se formen gruesos grumos mientras se hace llegar gradualmente el gas de aire. Se calienta por un par de horas a 120-130°, pero luego la reacción es tan viva que hay que interrumpir el caldeo con vapor de la camisa de autoclave (que resiste a 4 atm.) y aun se inicia el enfriamiento para mantener en el interior aquella temperatura. Un mecanismo especial de válvulas permite la salida del nitrógeno casi exento al principio, rico a lo último de CO. La masa al principio se vuelve pastosa, porque está formada de una mezcla de formiato y de sosa, y para impedir que se cuaje en una masa durísima es indispensable que el agitador esté continuamente en movimiento hasta el fin; si se detiene, la operación queda estropeada y hay que eliminar toda la masa disolviéndola en agua.

Si el gas de aire contiene compuestos sulfurados aun en pequeña proporción, la masa hiede a mercaptán y se tiñe de rojo, la reacción no se completa y queda perdida. Cuando la operación tiene éxito se obtiene una masa en polvo grueso de color amarillento o casi blanco, que irrita los ojos y contiene 90-94 % de formiato, 1-2 % de agua, 0,1-0,7 % de NaOH y 2-7 % de Na_2CO_3 . El rendimiento final puede llegar a 95 % del teórico. El análisis exacto del producto es necesario antes de transformar el formiato en ácido fórmico y sirve también para establecer, antes de separar la masa del autoclave, si la reacción entre NaOH y CO está terminada (1).

La purificación del gas debe ser muy cuidadosa para separar las cenizas arrastradas, todos los compuestos sulfurados y el ácido carbónico (de éste no debe quedar más de 0,1 %) y por lo tanto se emplean aparatos semejantes a los descritos en la página 71 para purificar el gas del alumbrado. Después de la purificación el gas se recoge en un gasómetro de donde pasa al compresor que lo comprime a 8 atm. para enviarlo a los autoclaves de reacción. Hay que evitar escapes de gas de las tuberías, grifos y válvulas de seguridad, recogiendo si es caso el gas que escapa, en tubos que atraviesan el techo. El gas antes de llegar al compresor se filtra a través de lana de madera para retener humedad y polvo.

(1) Según la D. R. P. 179515, prácticamente la fabricación se llevaría a cabo del siguiente modo: La sosa cáustica en fragmentos con la humedad natural de 4-5 % aprox. se introduce en un aparato de hierro provisto de agitador y de caldeo y se hace llegar sobre la masa agitada una corriente de CO a la temperatura inicial de 190-120°. El formiato sódico que se forma en la superficie de los fragmentos de sosa se desprende en polvo por el movimiento de la masa y nueva superficie de sosa cáustica queda expuesta a la acción del CO para formar continuamente nuevo formiato. Cuando aprox. $\frac{2}{3}$ de sosa está transformada en formiato se agrega a la masa aprox. 2 % de agua con respecto al peso de la sosa empleada, y así todo el polvo de formiato se apelmaza en grumos y la restante sosa cáustica presenta de nuevo la superficie limpia para sufrir de nuevo la acción de CO y así casi toda se transforma en formiato. Trabajando de este

Si el formiato no se ha de transformar en seguida en ácido fórmico, se conserva en recipientes perfectamente cerrados, pues de otra suerte absorbiendo humedad formaría bloques durísimos y delicuescentes en la superficie.

El formiato sódico así obtenido es bastante puro y contiene sólo impurezas de carbonato y de hidrato sódico. Se valora la cantidad de formiato CHO_2Na con permanganato en solución neutra o débilmente alcalina.

El ácido fórmico libre al título de 85-98 ó 100 % HCO_2H (como se encuentra en el comercio) se obtiene descomponiendo el formiato sódico seco con ácido sulfúrico conc. y destilando el ácido fórmico, pero hay que tener presente que el ácido sulfúrico concentrado descompone en parte al ácido fórmico en $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, en pequeña proporción ya en frío pero rápidamente en caliente. Usando ácido sulfúrico de 60° Bé no hay descomposición y se obtiene ácido fórmico menos concentrado (60-65 % inservible para ciertas reacciones de condensación y oneroso para el transporte a grandes distancias) y no es posible obtener ácido concentrado por destilación fraccionada del ácido diluído porque cuando llega al 70-75 % destilan juntos ácido y agua con composición constante (v. más adelante). Para impedir la descomposición con ácido sulfúrico concentrado según Hamel (D. R. P. 169730) se usa el formiato no en estado seco sino disuelto en igual peso de ácido fórmico al 90 % y en esta solución se deja caer lentamente enfriando, ácido sulfúrico de 66° Bé (75 Kg por cada 100 Kg de formiato); a esta masa se agregan alternativamente, en varias veces, otros 75 Kg de ácido sulfúrico y 100 Kg de formiato y así sucesivamente hasta llenar el aparato. De tal suerte se usa ácido fórmico una sola vez al principio. De la mezcla agitada se separa sulfato neutro de sodio (1). La masa

modo la reacción se hace tan rápida y enérgica que resulta ser necesario enfriar la masa, mejor que calentarla.

Según la D. R. P. 209417, en cambio se hace circular de arriba abajo en una torre llena de material divisor, una solución de sosa cáustica a 20° Bé a la temperatura de 150-170°, mientras pasa una corriente de gas de gasógeno de abajo arriba de la torre. De tal modo, por una parte se va extrayendo una solución de formiato (si se usa una batería de torres en serie) y por otra sale el nitrógeno residuo del gas, casi exento de CO , a la temperatura de unos 170° y saturado de agua robada a la solución, agua que se va reemplazando a medida que va faltando en la misma solución para conservar la concentración más conveniente para la absorción de CO sin que se formen incrustaciones. O bien se hace pasar por la sosa cáustica gas ya previamente comprimido y mezclado con la cantidad de vapor requerida.

También por la acción de la lechada de cal sobre cok a 250° se forma formiato de calcio.

(1) *Maquenne* había propuesto dejar caer el ácido sulfúrico concentrado al 100 % en ácido fórmico al 85 %, de modo que el ácido correspondiese al hidrato $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ utilizando el 15 % de agua del ácido fórmico y enfriando bien; esta mezcla se vierte sobre el formiato mezclando bien y destilando luego el ácido fórmico. Este proceso permite descomponer cantidades ilimitadas de formiato y no sólo el soluble en ácido fórmico.

Según el D. R. P. 182776 y 193509, se puede también producir la descomposición con bisulfato sódico mezclando 200 partes de esta substancia bien pulverizada con 100 partes de formiato y destilando el ácido fórmico en caldera provista de agitador; el residuo es de sulfato sódico. Estos dos últimos procesos no han dado resultados satisfactorios en la práctica.

líquida decantada se destila en calderas de cobre y se condensa en serpentes y recipientes de grés. Así se obtiene ácido fórmico al 90 %, pero se puede obtener también ácido al 100 % si para la primera mezcla se emplea ácido fórmico al 98-100 % y ácido sulfúrico monohidratado o ligeramente fumante. También destilando el ácido fórmico al 90 % sobre sulfato de cobre anhidro (3:1) se puede obtener ácido fórmico casi anhidro (D. R. P. 230171 de 1909).

A. Hempel (D. R. P. 247490) propuso tratar directamente el formiato bruto apenas extraído del autoclave en que se prepara (pero previa completa desecación en el vacío y en el mismo autoclave), descargándolo, una vez frío, en seguida en un recipiente al que se envía un chorro finísimo pulverizado de ácido sulfúrico concentrado, y con un mezclador apropiado se produce una mezcla íntima, perfecta, de toda la masa.

Al formiato bruto se agrega previamente un poco de ácido fórmico para neutralizar los pocos álcalis libres presentes (hidrato y carbonato). Este proceso es el más económico, y si se conduce bien da rendimientos bastante buenos.

PROPIEDADES. El ácido fórmico de primera destilación contiene disueltas mínimas cantidades de sulfato, HCl, S; pero aun así sirve para casi todos los usos prácticos; para obtenerlo más puro conviene redestilarlo y si se usa una columna rectificante se obtiene ácido al 100 % aun partiendo del de 90 % y en la caldera queda un residuo al 75 % (que luego destila inalterado sin concentrarse, y esto demuestra la imposibilidad de concentrar por destilación un ácido más débil de 75 % a menos de mezclarlo con sustancias deshidratantes como ácido sulfúrico concentrado y sulfato de cobre anhidro o ácido oxálico, etc. y tolerando sensibles pérdidas).

La valoración del ácido fórmico se hace con sosa cáustica en presencia de fenoltaleína.

El ácido fórmico puro es un líquido incoloro, de olor picante, de peso específico 1,223 a 0° y 1,2213 a 20° que se solidifica por el frío y entonces funde a 8°,3, y hierve a 100°,6 a la presión de 760 mm o a 30° a la presión de 50 mm. Sobre la piel produce dolor y forma ampollas. En agua está 12 veces más disociado que el ácido acético y por lo tanto es más energético; también se disuelve bien en alcohol y éter. En solución acuosa, cuando alcanza la composición de 77,31 % correspondiente a la fórmula $4\text{HCO}_2\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$, destila, con composición constante, unido a cierta cantidad de agua, como sucede con el HCl (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 233); a la presión ordinaria, destila a la temperatura de 107°. A diferencia de los otros ácidos de la misma serie homóloga (acético, butírico, etc.), es fácilmente oxidable con permanganato, etc., y forma CO_2 y H_2O ; de aquí su gran potencia reductora, merced a la cual separa, en caliente, plata metálica de las sales de plata, y cloruro mercurioso y luego mercurio metálico de las

Según la D. R. P. 209418 de 1907, se podrían también descomponer los formiatos con ácido fluorhídrico, y a base de la pat. amer. 970145 de W. H. Walker de 1910 y N.º 975151, se pueden descomponer también con ácido fosfórico a temperatura inferior a 145°.

soluciones calientes de cloruro mercúrico, porque se comporta como los aldehidos, de los cuales contiene, en efecto, el grupo característico $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$

y por esto actúa también como anestésico. Calentado en tubo cerrado, a 160° , o tratado con ácido sulfúrico concentrado, se descompone fácil y completamente en $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Los metales rodio, rutenio e iridio finamente divididos (pero no el platino ni el paladio) lo descomponen ya en frío, pero completamente entre 200 y 300° en CO_2 y H_2 ; en ciertas condiciones puede formarse también cierta cantidad de *aldehido*, pero muy poca para obtenerlo industrialmente. Algunos microbios producen la misma descomposición.

Los vapores de ácido fórmico son inflamables y carbonizan el papel; mezclados con aire pueden dar mezclas explosivas, y por lo tanto en los locales en que se fabrica hay que tener buena ventilación y alumbrado eléctrico.

Usos del ácido fórmico. En estado de formiato se usa en gran cantidad para fabricar ácido oxálico; en estado libre, a la concentración de 85-90 % (1) se consume en vasta escala en tintorería porque dado su bajo peso molecular, puede competir con el mismo ácido acético y con menor peso se produce el mismo efecto de acidez. Por su carácter ácido, reductor y antiséptico, se emplea como desinfectante en enología y en las fábricas de cerveza; además se emplea para aumentar los rendimientos en las fermentaciones alcohólicas, donde puede substituir, no siempre ventajosamente, al ácido láctico. Además de usarse en la tinctura de la lana, de la seda, y también de los tejidos de lana y algodón (porque no lo ataca) se usa ventajosamente, en substitución del ácido oxálico, del ácido láctico y del crémor tártaro, en el mordentado de la lana porque reduce más lentamente y más completamente el ácido crómico, agotando los baños y permitiendo por lo tanto una economía de bicromato ($1 \frac{1}{2}$ % en vez de 3 %); la tinctura de la lana en presencia de ácido fórmico resulta más homogénea en comparación con el empleo de ácido acético. En la industria curtiente se

(1) Su concentración se determina con solución normal de NaOH y fenalftaleína como indicador, pero si está mezclado con otros ácidos, se emplea para el mismo objeto el permanganato potásico en solución alcalina o el ácido crómico en solución ácida. También se puede medir cuánto CO se desprende cuando se trata con H_2SO_4 concentrado. Si en la mezcla existen otros ácidos orgánicos, puede analizarse tratándola a la ebullición con acetato mercúrico, filtrando después en frío el acetato mercurioso separado, disolviendo éste en ácido nítrico y pesando los calomelanos que se precipitan con solución de NaCl. Puede también tratar la solución diluida de ácido fórmico (0,2 en 1 litro) con una cantidad unas 15 veces mayor de sublimado (respecto al peso de ácido fórmico) disuelto en 200 cm^3 de agua caliente; se agita bien y el precipitado de calomelanos, una vez tratado convenientemente con sosa cáustica, se recoge sobre un filtro de Gooch y, después de lavado y desecado, se pesa; multiplicando este peso por 0,097726 se obtiene el peso del ácido fórmico (*Franzen y Greve*, 1909). El ensayo cualitativo del ácido fórmico, aun en presencia de aldehidos, de ácido acético y de alcohol metílico, se verifica tratando la mezcla con solución de bisulfito sódico; la aparición de un color amarillo rojizo denota la presencia del ácido fórmico.

usa con ventaja para eliminar la cal aun de las pieles más delicadas, porque el formiato de calcio se disuelve bien en el agua.

Ha sido recomendado también para preparar el *formiato* de celulosa o *formilcelulosa* que podría substituir en ciertos casos al acetato de celulosa (D. R. P. 189837) y para preparar el éter glicérico fórmico (*diformina*) en substitución de la acetina (D. R. P. 199873). Puede usarse también para preparar *alcohol alílico* calentándolo con glicerina.

Estadística y precio. Antes de la guerra europea el precio del ácido fórmico comercial acuoso al 25 % (peso específico 1,064) era de 30 pesetas fóntal; al 50 % (p. esp. 1,124) 55 ptas.; al 75 % (p. esp. 1,170) 78 pesetas; al 85 % (p. esp. 1,190) 90 ptas.; y al 96-98 % (p. esp. 1,217) 135 pesetas. El químicamente puro, pero a las mismas concentraciones, cuesta más del doble.

Para grandes contratas, el comercial al 90 % en 1913 había bajado a 55-60 ptas. el quintal y por esto pudo competir con el ácido acético hasta el punto de que en Francia éste estaba largamente substituido por aquél en las tintorerías de lana y de seda.

En 1913 se calculaba en Alemania una producción de 50000 quintales debida a 6 fábricas; en Rusia había 3 fábricas; en Suiza 2, en Francia 2, en Inglaterra, Estados Unidos, Holanda y Austria una fábrica en cada nación. A principios de 1920 debía de funcionar también en Italia una fábrica de la Sociedad Italiana de Productos Explosivos en Cengio.

De sus impurezas, se descubre el HCl con NO_3Ag , previa dilución (1:20); el ácido oxálico se descubre con CaCl_2 , previa saturación con NH_3 . Si no contiene acroleína ni alcohol alílico, una vez saturado con NaOH, no dará olor picante.

Sales del ácido fórmico. Llámense *formiatos* y son generalmente solubles en agua y cristalizables; casi todas las propiedades y reacciones características del ácido fórmico (reducciones, etc.), las presentan también los formiatos. Con ácido sulfúrico concentrado en caliente desprenden óxido de carbono. Los formiatos se obtienen por la acción del CO sobre los hidratos metálicos en caliente y a presión (patente francesa 382001 de 1907 y patente americana 875055 de 1907). Los formiatos alcalinos calentados a 400° se transforman cuantitativamente en oxalatos y desprenden hidrógeno químicamente puro.

El *formiato potásico* H. COOK forma cristales delicuescentes que funden a 150°. El *formiato sódico* H. COONa cristaliza bien con $3\text{H}_2\text{O}$ a 0° o con $2\text{H}_2\text{O}$ a 17° y el anhidro funde a 200° (el puro costaba a 4,50 pesetas el Kg; el comercial a 2 pesetas. El *formiato amónico* H. COONH₄ funde a 115° y a mayor temperatura se descompone en formamida, agua y algo de ácido prúsico. Por dar en su descomposición en caliente compuestos nitrogenados y carbónicos se ha aconsejado para endurecer y cementar el acero (la sal pura costaba hasta a 12 pesetas el Kg). Las sales de magnesio, de bario y de calcio son también solubles en agua y la última costaba 5 pesetas si estaba pura y 2,50 pesetas si era impura. El *formiato de plomo* $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$ es poco soluble en agua fría, mucho en la caliente y sirve por lo tanto para separar el ácido fórmico de otros ácidos. El *formiato de*

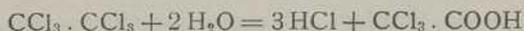
zinc $(\text{HCOO})_2 \text{Zn}$ es insoluble en alcohol absoluto y sirve para separar al ácido fórmico de otros ácidos. Conócense también *formiatos ácidos*, por ejemplo, $\text{HCOONa} + \text{HCOOH}$. El *formiato de plata* es también insoluble en agua.

El **éter etilfórmico** $\text{HCO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ es un líquido incoloro, volátil, inflamable, de densidad 0,948, que hierve a $54^{\circ},4$. Obtiénese calentando por 10 horas a 80° con reflujo una mezcla de 2 partes de alcohol, 3 partes de formiato sódico y 10 partes de bisulfito sódico en polvo, se agita siempre y por último se destila el éter. Tiene olor de arrac y se usa como *esencia de ron artificial*. En Medicina se emplea para las laringitis y catarras agudos.

El *éter metilfórmico* hierve a $32^{\circ},3$ y es usado como disolvente de la acetilcelulosa.

Ácido acético $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ (*etanoico o acidum aceticum*)

La constitución fué determinada por Berzelius en 1814, pero el ácido era conocido desde los tiempos más antiguos, porque se forma fácilmente en el vino (vinagre) y en muchos zumos vegetales, en la leche agriada, en el sudor, en los excrementos, etc. *Stahl* en 1700 lo obtuvo concentrado, haciendo congelar el ácido acético diluido, saturando luego con un álcali y destilando después de añadir H_2SO_4 . Fórmase a menudo en la oxidación o combustión de muchas substancias orgánicas, y de los diversos procesos sintéticos para su preparación recordaremos el de *Kolbe* (1843): el percloretano, en presencia del agua y por la acción de la luz, da ácido tricloracético:



y éste, con H naciente, se reduce a ácido acético. Industrialmente se obtiene del alcohol etílico y más aún por la destilación seca de la leña.

Propiedades. Cuando está puro, el ácido acético es un líquido incoloro que tiene un peso específico de 1,0553 a 15° y un calor específico de 0,522 entre 26 y 96° ; se solidifica a $+16^{\circ},7$ en cristales blancos (de aquí el nombre de *ácido acético glacial*, el cual es muy higroscópico y tiene un peso específico de 1,08 a 0°) y hierve a 118° , pero da vapores mucho antes por su fuerte tensión de vapor. Es soluble en todas proporciones en el agua, en el alcohol y en el éter. Es uno de los ácidos orgánicos más enérgicos y disuelve el carbonato de calcio desprendiendo CO_2 . Sus vapores arden con llama azulada. Disuelve diversas substancias orgánicas y algunas inorgánicas (P, S, HCl, Fe, Al, etc.) (1). Mezclando ácido acético concentrado y

(1) El ácido acético ataca fácilmente los metales comunes, especialmente el hierro, pero si éste se usa en forma de fundición silícea con aprox. 14% de silicio y 0,9% de carbono (como en el *tantiron*, o el *ironac*, o la *helianita*) resiste bastante bien. También la plata pura resiste bien, y el mismo cobre es poco atacado si se tiene la precaución de mantenerlo siempre bien limpio, es decir, no oxidado. Estas indicaciones auxilian cuando se trata de decidir qué materiales deben

puro con agua, se desprende calor y, contrayéndose el volumen, aumenta el peso específico con la dilución, hasta alcanzar un máximo (1,0748) con el 77 % de ácido (correspondiente a un hidrato $C_2H_4O_2 + H_2O$) y disminuye después a medida que aumenta la dilución acuosa (1). Por esto, cuando se da la densidad del ácido acético conviene siempre señalar si se refiere a soluciones con más o menos de 77 %. No puede admitirse que al máximo de densidad de la solución acuosa corresponda realmente un compuesto químico $C_2H_4O + H_2O$, porque a diversas temperaturas se alcanzan también otras densidades máximas que corresponden a otras composiciones; así, a 0°, la densidad máxima se alcanza con 80 % de ácido acético y a 40° con 75 % de ácido acético. El tanto por ciento de ácido acético se refiere generalmente al peso y no al volumen del ácido.

Las soluciones acuosas dan el máximo descenso del punto de congelación (-27°) cuando contienen 60 % de ácido acético (correspondiente a un hidrato $C_2H_4O_2 + 2H_2O$), mientras que con 84 % y con 10 % de ácido se congelan a -3°,2. A diferencia del ácido fórmico y de los ácidos minerales, destilando soluciones acuosas de ácido acético no se llega a un destilado de composición constante.

Antes de 250° la densidad de los vapores indica una mezcla de moléculas sencillas y dobles y sólo a más de 250° se tienen moléculas sencillas. Con HBr forma productos de adición cristalizados y rojizos, por ejemplo, $CH_3COOH \cdot Br_2 \cdot 4HBr$. Ciertas bacterias lo descomponen en $CH_4 + CO_2$.

Los vapores de ácido acético, en contacto de pómez candente, se descomponen sólo en parte, dando acetona, CO_2 , algo de fenol y benzol. El

emplearse en la construcción de los aparatos destinados a la elaboración del ácido acético. A menudo se emplean también aparatos de grés, los cuales resisten perfectamente si no se someten a grandes cambios de temperatura, mientras que los aparatos de cuarzo resisten también a los grandes cambios de temperatura (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 713 y tomo II, pág. 339).

(1) *Tabla de Oudemán*: peso específico y concentración del ácido acético a 15°:

Peso específico	% de ácido en peso	Peso específico	% de ácido en peso	Peso específico	% de ácido en peso	Peso específico	% de ácido en peso	Peso específico	% de ácido en peso
1,0007	1	1,0185	13	1,0412	30	1,0646	54	1,0748	78
1,0014	1,5	1,0192	13,5	1,0424	31	1,0653	55	1,0748	79
1,0022	2	1,0200	14	1,0436	32	1,0660	56	1,0748	80
1,0030	2,5	1,0207	14,5	1,0447	33	1,0666	57	1,0747	81
1,0037	3	1,0214	15	1,0459	34	1,0673	58	1,0746	82
1,0045	3,5	1,0221	15,5	1,0470	35	1,0679	59	1,0744	83
1,0052	4	1,0228	16	1,0481	36	1,0685	60	1,0742	84
1,0060	4,5	1,0235	16,5	1,0492	37	1,0691	61	1,0730	85
1,0067	5	1,0242	17	1,0502	38	1,0697	62	1,0736	86
1,0075	5,5	1,0249	17,5	1,0513	39	1,0702	63	1,0731	87
1,0084	6	1,0256	18	1,0523	40	1,0707	64	1,0726	88
1,0090	6,5	1,0263	18,5	1,0533	41	1,0712	65	1,0720	89
1,0098	7	1,0270	19	1,0543	42	1,0717	66	1,0713	90
1,0105	7,5	1,0277	19,5	1,0552	43	1,0721	67	1,0705	91
1,0113	8	1,0284	20	1,0562	44	1,0725	68	1,0696	92
1,0120	8,5	1,0298	21	1,0571	45	1,0729	69	1,0686	93
1,0127	9	1,0311	22	1,0580	46	1,0733	70	1,0674	94
1,0135	9,5	1,0324	23	1,0589	47	1,0737	71	1,0660	95
1,0142	10	1,0337	24	1,0598	48	1,0740	72	1,0644	96
1,0150	10,5	1,0350	25	1,0607	49	1,0742	73	1,0625	97
1,0157	11	1,0363	26	1,0615	50	1,0744	74	1,0604	98
1,0164	11,5	1,0375	27	1,0623	51	1,0746	75	1,0580	99
1,0171	12	1,0388	28	1,0631	52	1,0747	76	1,0553	100
1,0178	12,5	1,0400	29	1,0638	53	1,0748	77		

cloro substituye primero a 1 átomo de H y luego a otros 3 átomos en el grupo CH_3 ; el Br actúa análogamente a 120° , el yodo no reacciona. Resiste en frío a la acción del ácido crómico y del permanganato, y en caliente con el permanganato forma CO_2 ; también resiste a la acción de los agentes reductores (amalgama de sodio, etc.). El calor de combustión es de 3700 Cal (por 1 Kg).

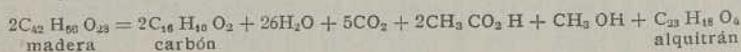
Ensayos del ácido acético. Mejor que atendiendo al peso específico, se determina la concentración con una solución normal de sosa cáustica ($1 \text{ cm}^3 = 0,05004 \text{ gr}$ de ácido acético), pesando cierta cantidad del ácido y empleando la fenolftaleína como indicador. Cuando contiene más de 2 % de agua, no disuelve a la esencia de limón o de trementina. Las impurezas metálicas se descubren diluyendo 10 cm^3 hasta 100 cm^3 , saturando con amoníaco y añadiendo primero sulfuro amónico y después oxalato amónico; si el ácido es puro no debe alterarse ni dar precipitados. Si no contiene ácido sulfúrico, una vez diluido con 10 partes de agua y tratado con BaCl_2 en caliente, no debe dar precipitado ni aun después de varias horas de reposo. Si no contiene HCl, una vez diluido, no dará enturbiamiento por adición de HNO_3 y nitrato de plata. Si no contiene productos empireumáticos, no decolorará, ni aun después de $\frac{1}{2}$ hora, 5 cm^3 de ácido acético diluido con 15 cm^3 de agua y adicionados de 5 cm^3 de una solución $\frac{1}{100}$ normal de permanganato potásico. Para descubrir otros ácidos orgánicos en el ácido acético y para otros ensayos, véase la nota de la página 416. Para un análisis más completo consúltese VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*.

Fabricación del ácido acético

La materia prima más importante para preparar el ácido acético bruto — del cual se obtienen luego las sales para preparar el ácido puro — es siempre la madera (1) y sólo rara vez se parte del alcohol, es decir, de los

(1) La composición elemental de la madera de hojas anchas una vez *desechada* a 110° oscila alrededor de 50 % C, 6 % H, 44 % O y el poder calorífico oscila alrededor de 4000 calorías (la secada al aire, con 25 % de humedad, da unas 2700 calorías).

El proceso químico de la descomposición de la madera sometida a destilación, a la presión ordinaria, es representado por P. Klason (1914) por la siguiente ecuación química hipotética (corregida), en la cual se asigna a la madera, al carbón y al alquitrán una fórmula bruta mínima, empírica, que corresponde bien a su composición elemental:



Prácticamente en la industria se obtiene menos carbón, menos agua y más gas del calculado según la ecuación precedente. El rendimiento medio en la práctica, destilando por ejemplo madera de haya secada al aire con 25 % de humedad es el siguiente: carbón seco aprox. 26 %, ácido acético aprox. 5 %, alcohol metílico aprox. 1,5 %, alquitrán aprox. 8,9 %, agua total aprox. 38 % (de la cual 25 % deriva de la humedad y aprox. 13 % de la descomposición de la celulosa etc.), gas aprox. 20 % en peso (es decir, aprox. 12 m por 100 Kg de madera).

cereales y del vino. En estos últimos años se inició también la fabricación del ácido acético sintético partiendo del acetileno (v. anhídrido acético), análogamente a la preparación del alcohol sintético.

Destilación seca de la madera. Ya en la página 55 hemos indicado que *Lebon* en 1799 había patentado un procedimiento de destilación seca de la madera para producir gas del alumbrado; y en la página 193 al hablar de la preparación del alcohol metílico, que es también un producto de la destilación seca de la madera, hemos descrito las fases y los productos de esta destilación, practicada fuera del contacto del aire. Ahora vamos a estudiar los aparatos que se emplean en esa industria. No hablaremos de los hornos primitivos, antiguamente usados, que daban un rendimiento mínimo y una carbonización lenta e incompleta, y tampoco describiremos las retortas verticales usadas en los comienzos de esta industria, puesto que, aunque hoy se vuelvan a usar, las modernas tienen disposiciones mucho más racionales. A las primeras retortas verticales siguieron las retortas horizontales, todavía usadas en algunas fábricas.

Retortas horizontales. Suelen ser cilindros de palastro (de 10 a 12 mm de espesor), de 1 m aproximadamente de diámetro y unos 3 m de longitud; dispónense dos a dos en un horno de bóveda (figs. 182 y 183) con conveniente circulación de los humos, y mediante una tapa de charnela situada en la parte anterior, se pueden cargar y descargar, aunque no con facili-

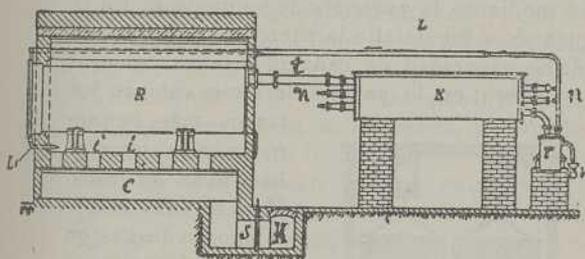


Fig. 182.

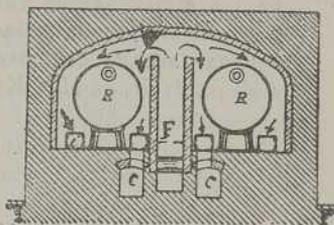


Fig. 183.

dad. En el hogar *F* se queman desechos de leña y las llamas y los gases calientes se elevan entre dos paredes que no llegan hasta la bóveda superior del horno, se abaten sobre las dos retortas laterales *R* envolviéndolas para llegar a través de las aberturas regulables *i* a los canales *C* y al canal colector de la chimenea *H*, cuyo tiro está regulado por la compuerta *s*. Los vapores y los gases que provienen de la madera calentada en la retorta se desprenden por el tubo *t* que los conduce a un serpentín de cobre inmerso en la caja refrigerante *K* y así los vapores liquidados junto con el alquitrán se recogen en el barrilete de cierre hidráulico *r* y con el tubo *V* son conducidos a las tinas o laberintos de separación, mientras los gases no condensados del refrigerante salen del barrilete hidráulico y por el tubo *L* son conducidos a arder en el hogar. Los extremos de los tubos refrigerantes sobresalen de las paredes opuestas del cajón *K* y están provistos de cierres fácilmente inspeccionables para limpiarlos en caso de obstrucción con alquitrán y carbón.

Retortas verticales. Para poder cargar y descargar más fácilmente la leña y el carbón se emplean retortas verticales que pueden ser retiradas del horno una vez acabada la operación para ser reemplazadas en seguida por otras retortas previamente cargadas. La figura 184 permite ver a la

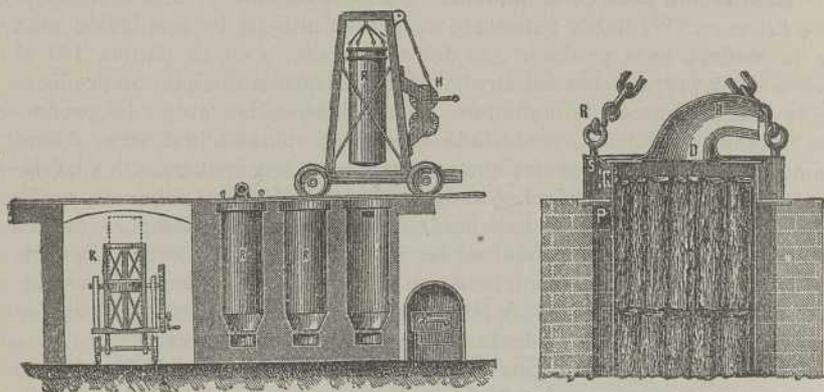


Fig. 184.

izquierda la disposición de una batería de estas retortas con la vagoneta *H* destinada a levantarlas y transportarlas. Las que se retiran se descargan en los almacenes de carbón mediante la vagoneta de volquete *K*. En la parte de la derecha de la figura se ve en detalle la parte superior de una retorta cargada con madera. La capacidad de cada retorta es de unos 4 m³, es decir, de 1500 Kg de madera; en la parte inferior se colocan los

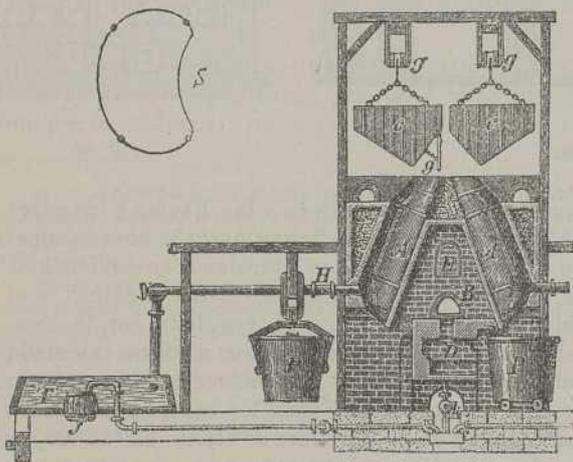


Fig. 185.

trozos más pequeños y en la superior los más gruesos. Para que las retortas no se desgasten demasiado por la acción del fuego exterior, se embadurnan con tierra desleída en agua, dando con una brocha una capa delgadísima. Por cada carga de 1500 Kg de madera se consumen unos 600 y hasta 800 Kg de madera para el caldeo y la destilación. Si durante la

destilación se presentan escapes, se cierran con creta y por esto la retorta sobresale de 15 a 20 cm³ del horno.

Aunque esa disposición esté muy generalizada, siempre exige mucho gasto de mano de obra y de elevación; por esto se ha propuesto la instala-

ción de retortas inclinadas, como las del gas del alumbrado, con bocas de carga en la parte superior y bocas de descarga automática en la inferior. La figura 185 representa la sección de una batería de retortas (A) tipo *Mathieu* y en S se ve la sección transversal de una de estas retortas. La carga de la madera se realiza automáticamente desde arriba con las vagonetas *c* suspendidas por *g*. Una vez terminada la operación, se descarga el carbón por debajo en el recipiente *P* provisto de tapa para impedir que el carbón caliente se encienda en contacto del aire. Los vapores de la destilación de la madera se desprenden por el tubo *H* que los conduce a un serpentín enfriado exteriormente con agua, en *T*, y van a burbujear en un barrilete *J* donde se separa el alquitrán y el ácido acético piroleñoso, mientras los gases que no se condensan, pero que en parte son aún combustibles, una vez lavados van a parar al tubo *k* y arden en el hogar *D* sin peligro de explosión de mezclas detonantes, puesto que aunque en las retortas existiera aire, quedarían siempre separadas del hogar por el barrilete *J*, que forma cierre hidráulico.

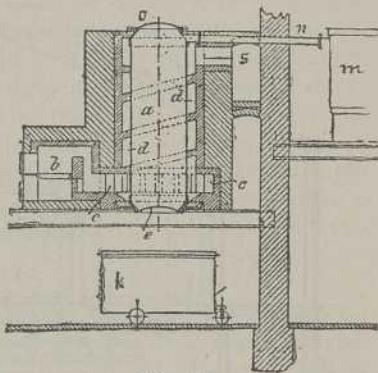


Fig. 186.

Últimamente se han construido también retortas verticales (fig. 186) con boca de carga superior *o* y de descarga inferior *e* (D. R. P. 192295 del 15 de noviembre de 1906); los humos calientes pasan del hogar *b* a los canales *d* que envuelven a la retorta, y después a *s* y a la chimenea; los productos gaseosos de la destilación seca de la madera se desprenden por el tubo *n* y se condensan en parte en el refrigerante *m*; al terminar la operación, abriendo la boca *e*, el carbón se descarga en el carretón *k*, provisto de tapa, y es conducido al almacén, mientras la retorta, aún caliente, se carga de leña.

Para disminuir los gastos de producción y de mano de obra, desde hace algunos años en los Estados Unidos de América y en Suiza se construyeron retortas u hornos de gran capacidad para la destilación económica de la madera. Entre los diversos tipos, reproducimos aquí (fig. 187) el horno de retortas de cámaras paralelepípedicas más comúnmente usado en América, en el cual las carretillas cargadas de madera entran por una parte y salen con el carbón de leña por la parte opuesta. La destilación es continua y en cada horno están apareadas dos retortas *R*. El horno, con las canales para la circulación de los gases calientes proveniente de dos hogares opuestos *F* o de un gasógeno único, que envuelven las retortas o cámaras de palastro de gran espesor, de sección rectangular, recuerdan algo los hornos de cok metalúrgico (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 643). La leña a destilar se carga en grandes vagonetas *W* que corren sobre carriles *s*. Los vapores y los gases de la destilación salen de las retortas por medio de tubos *T* unidos a los refrigerantes *V*; los gases no condensados llegan al hogar por los tubos *a*; las flechas señalan el curso de los gases calientes en los canales que envuelven las retortas.

Si en vez de calentar los hornos y las retortas con carbón, se usan los gases producidos con aire caliente en un gasógeno dotado de regeneración del calor (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 695 y tomo II, pág. 182) se logra

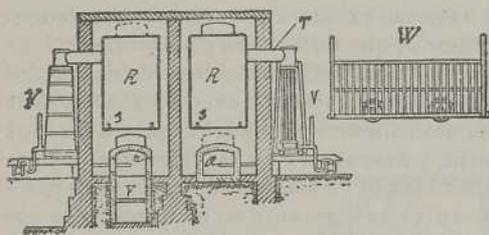
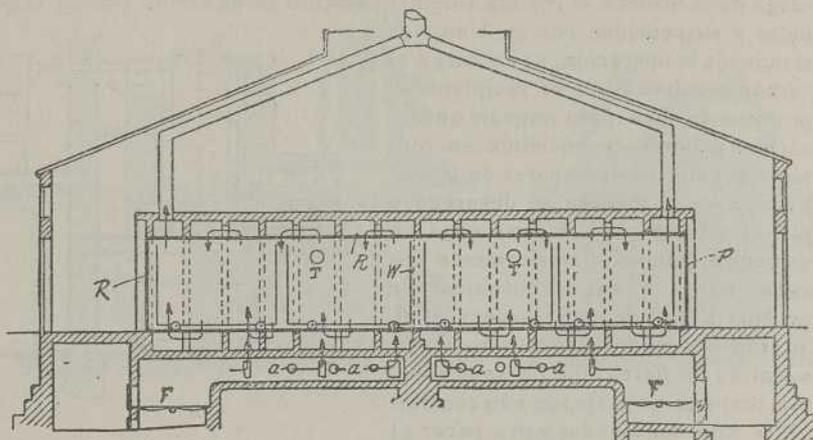


Fig. 187.

una economía de $\frac{1}{3}$ de combustible (1). En las calderas

(1) Que hay notables márgenes de economía está probado también por el balance térmico deducido de la ecuación química expuesta en la nota de la pág. 402. La reacción es exotérmica. El calor teórico positivo es de casi 6 %

del calor de combustión de la madera, y por lo tanto en una batería de hornos en pleno funcionamiento, la cantidad de calor que hay que dar para la destilación debería quedar reducido a: 1.º, el necesario para calentar cada nueva carga de madera hasta la temperatura de unos 250°, o sea aquella a que se inicia la reacción exotérmica citada; 2.º, el preciso para la evaporación del agua que forma la humedad de la madera; 3.º, el calor sustraído por los gases calientes que salen de las retortas y los que salen calientes del hogar; 4.º, el calor inherente al carbón caldeadísimo que se extrae de las retortas.

Ahora bien: si se tiene en cuenta que los gases no condensables provenientes de las retortas (aprox. 12 m³ por 100 Kg de madera y de la siguiente composición media: CO₂ 56 % en vol., CO 34 %, CH₄ 8 % y C₂H₄ 2 %, con un poder calorífico de unas 2000 calorías por m³) se utilizan también para el caldeo, si se atinase además en recuperar una buena parte del calor de los gases calientes del hogar antes de enviarlos a la chimenea, y parte del calor del carbón caldeadísimo descargado en los apagadores, para desecar y precalentar la leña a destilar, entonces el consumo medio de leña a quemar para calentar las retortas debería de oscilar alrededor de 10 % del peso de madera destilada.

Con esto queda fijado el límite mínimo de consumo a que deberían aspirar todas las fábricas técnicamente bien organizadas. Nos consta, no obstante, que en la mayor parte de establecimientos, aun empleando leña almacenada, se consume todavía de 30 a 35 %, de leña para la destilación, y no son muy numerosos aquellos en que el consumo se ha reducido a menos de 20 %.

pequeñas una destilación dura de 8 a 16 horas, según que la madera que se destila sea más o menos vieja. Obtiénense notables ventajas cuando la madera se ha conservado por lo menos un año, descortezada o astillada y amontonada al abrigo de la lluvia, o mejor aún si antes de cargarla en las retortas se ha desecado y calentado a expensas de los gases calientes o humos calientes recuperados antes de enviarlos a la chimenea. Según la calidad de la madera y según las condiciones de la destilación, se obtienen rendimientos distintos en ácido acético y en los demás sub-productos. Prefiérense ordinariamente las siguientes clases: maderas duras como la encina, el carpe, la haya; no son tan buenas las maderas blancas, pero de éstas debe exceptuarse el tilo, que da buenos rendimientos; la madera de plantas de 18 a 20 años, procedente de terrenos secos, montañosos, cortada en invierno, debe ser preferida a la madera joven o formada en llanos, en terrenos húmedos o grasos, o cortada en otras estaciones (1).

Utilización del serrín. Hiciéronse muchos ensayos, no siempre coronados por el éxito, para utilizar los diversos despojos de la madera, especialmente el serrín, pero se encontraron grandes dificultades, debidas a la excesiva humedad, al gran volumen, a la riqueza en resinas, que se carbonizan y dan incrustaciones, a la mala conductibilidad calorífica que impide al calor llegar al centro de la retorta.

El problema no está todavía definitivamente resuelto, y los aparatos que hasta ahora han dado los mejores resultados son: el de *Halliday* (1851),

(1) He aquí los rendimientos de algunas maderas sometidas a destilación rápida (R: unas tres horas) o lenta (L: más de 6 horas), por cada 100 Kg ya descortezados:

CLASE DE MADERA	Alquil- trán Kg	Acido acuoso destilado			Carbón seco Kg	Gases Kg
		Total	Valor ác.acét. %	Equiv. ác.acét. puro Kg		
		Kg		Kg		
Arraclán (<i>Rhamnus frangula</i>) ramas L	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	20,71
Id. id. R	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	32,09
Carpe (<i>Carpinus betulus</i>) tronco L	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	22,23
Id. id. R	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	31,01
Alliso (<i>Alnus glutinosa</i>) tronco L	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	17,91
Id. id. R	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	31,13
Alamo temblón (<i>Populus tremula</i>) tronco L	6,90	40,54	12,57	5,10	25,47	27,09
Id. id. R	6,91	39,45	11,04	4,86	21,33	32,31
Abedul blanco (<i>Betula alba</i>) tronco L	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	19,71
Id. id. R	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	35,56
Haya común (<i>Fagus sylvatica</i>) tronco L	5,90	45,75	11,37	5,21	26,69	21,66
Id. id. R	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	33,75
Roble (<i>Quercus robur</i>) tronco L	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	17,17
Id. id. R	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	27,03
Alerce (<i>Pinus larix</i>) tronco L	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	21,65
Id. id. R	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	32,17
Abeto (<i>Pinus abies</i>) tronco L	5,93	40,90	5,61	2,30	25,55	28,11
Id. id. R	6,20	40,15	4,44	1,78	23,35	32,80

En 1910, *G. Borghesani* hizo un estudio detallado de la destilación de la madera de castaño.

La corteza y las ramas dan siempre un rendimiento inferior.

representado en la figura 188, y otro más reciente de *Rolle*, usado especialmente en la destilación de los lignitos bituminosos y representado en la 189. Encima del horno Halliday, el material húmedo (serrín, residuos de palos tintóreos ya agotados, etc.), se deseca lentamente en *a* y descende gracias a un tornillo vertical movido por el engranaje *b*, para pasar al cilindro de hierro horizontal, donde la masa es transportada lentamente al extremo opuesto por una rosca horizontal movida por el engranaje *p*, y cae, una vez carbonizada, en el canal *d* que termina en una cisterna con agua, donde se apaga. Los vapores y los gases de la destilación se desprenden por el tubo *e* y pasan a los aparatos de condensación. El cilindro de hierro está calentado por los humos calientes procedentes del hogar *g*. En este horno se pueden calentar varios cilindros simultáneamente.

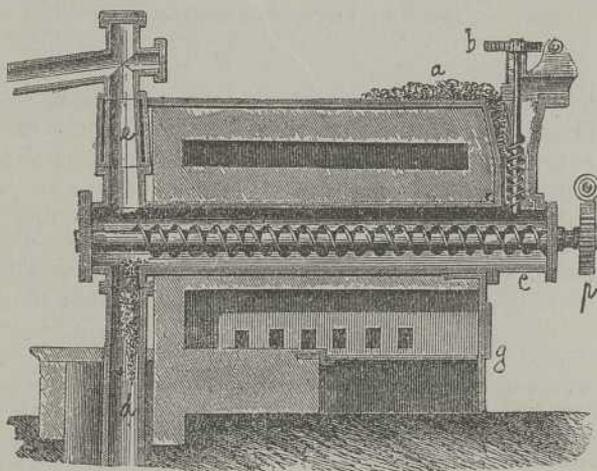


Fig. 188.

El otro tipo de horno, el *Rolle*, ha sido verdaderamente aplicado en vasta escala a la destilación del lignito pardo y píceo en Alemania, y permite un trabajo continuo, con gran producción. Puede servir también para destilar los desechos desmenuzados de madera.

El horno (fig. 189) es de 6-7 m de altura y la cámara cilíndrica interna, en la cual se produce la destilación, tiene un diámetro de 1,70 m, aprox.; la altura en algunos hornos llega a 10 m. La obra externa del horno está formada por ladrillos comunes (representados en la figura por trazos inclinados); el revestimiento interno de las cámaras de destilación y también los canales *D* para los gases y humos calientes provenientes del hogar *H* están formados por ladrillos refractarios (punteados en la figura) y marcadamente básicos (para evitar su fusión con las cenizas básicas arrastradas por los humos).

La cámara de destilación debe ser de cierre hermético, y por esto los ladrillos refractarios deben estar perfectamente machihembrados y adheridos entre sí con mástico de silicato y amianto, etc. Para obligar al material a destilar a ponerse en contacto con la pared caliente periférica en la

parte interior de la cámara, existe un montón de anillos de fundición silícea o de hierro esmaltado con paredes inclinadas como troncos de cono, superpuestos y sostenidos por una barra vertical central que pasa a través del orificio central de algunos de aquellos anillos dispuestos a diversa altura y provistos de espigas transversales cruzadas. Las astillas de madera se cargan por arriba periféricamente, y como el anillo cónico del extremo superior de la canasta está provisto de una tapa, la madera penetra

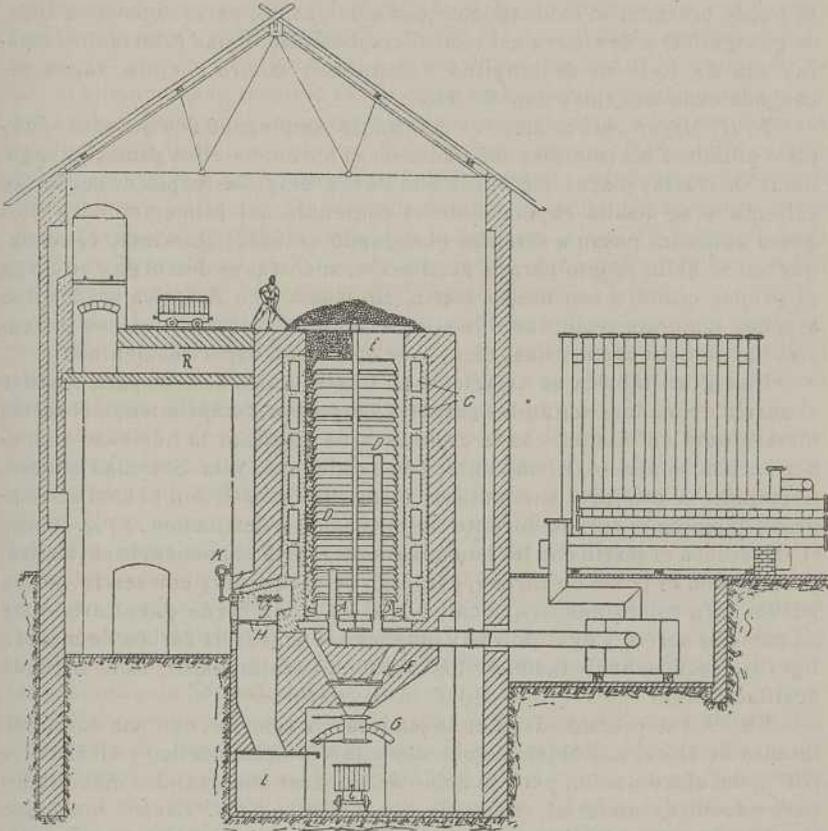


Fig. 189.

en la periferia en el espacio comprendido entre la pared del refractario caliente y el montón de anillos. La madera, a medida que se carboniza, desciende automáticamente de arriba abajo, donde se recoge en el embudo *F* y se descarga de vez en cuando, abriendo la boca *G*, en la vagueta de hierro subyacente, que en seguida se tapa para impedir que el carbón se encienda al aire.

Los gases y los vapores que se producen durante la carbonización o destilación de la madera pasan a través de los espacios libres entre anillo y anillo y llegan a la parte interna del montón, de donde son aspirados por los tubos *A* y *B*, que los conducen a los aparatos de condensación tubu-

lares externos. Los gases que no se condensan pasan por medio de un tubo *K* al distribuidor *I* en el hogar *H*, donde arden con el carbón y la leña que debe calentar el horno; los humos salen por el corredor *R* y pasan a la chimenea. Los gases combustibles no condensados se envían al hogar sólo cuando las paredes del horno están bien calientes, pues de no ser así apagarían el fuego. Si no se utilizasen estos gases, se consumiría más del doble de combustible; usándolos, en cambio, bastan 30 Kg de combustible (en lugar de 80-100) para destilar 100 Kg de madera. Para grandes hornos se puede proceder al caldeoamiento con sólo gas (en parte obtenido a veces de gasógenos) y se ahorra así todo el combustible. Estas retortas de cámaras son de 15-18 m de longitud y contienen cuatro o cinco vagonetas cargada cada una con 6-8 m³ de leña.

F. H. Meyer obtuvo mejores resultados empleando dos grandes retortas o cilindros horizontales montados en el horno; en ellos penetran vagonetas de varias placas metálicas que llevan delgadas capas de serrín; se calienta y se destila rápidamente el contenido del primer cilindro y los gases calientes pasan a calentar el segundo cilindro, desecando el serrín, que así se halla pronto para la destilación, mientras se descarga y se carga el primer cilindro con nuevo serrín. En Rusia y en América se destilan muchas materias resinosas y de ellas se obtienen también resinas y esencias (de pino, de trementina, etc.), si se opera con vapor recalentado.

Una gran fábrica se estableció en Cassel antes de 1900 para destilar el serrín de madera según las patentes *Bergmann*, comprimiendo el serrín fuertemente en adobes, con la esperanza de expulsar la humedad y obtener carbón compacto: ni uno ni otro fin se alcanzó, y la Sociedad quebró. Semejante a este procedimiento es el de *Heidenstam*, con el cual se comprime también el carbón durante su formación o destilación. *F. A. Bühler* (1902) deseca el serrín con los humos calientes de la chimenea, lo carboniza, y luego con el polvo de carbón, con algo de alquitrán y con serrín, forma adobes bien comprimidos, que calienta al fin en un horno para carbonizar en parte el serrín y el alquitrán y obtener así adobes de carbón de madera ligeros, recuperando también los productos volátiles de esta segunda destilación (1).

En 1905 se propuso destilar la madera en retortas, con una corriente intensa de cloro, con objeto de obtener a la vez ácido acético y clorhídrico (70 % del cloro usado), pero se debió de tropezar con grandes dificultades para encontrar material resistente a aquellos ácidos. *Larsen* construyó también hornos rotativos para la destilación de la madera, y en Suecia, en 1904, se intentó la destilación de las maderas resinosas con vapor de agua recalentado, para obtener mayor rendimiento en trementina.

Los productos líquidos de la destilación seca de la madera se condensan en serpentines refrigerantes y se recogen en grandes tinas de madera.

(1) No conviene destilar el serrín de madera de hojas aciculares (resinosa) porque da menor rendimiento en carbón, ácido acético y alcohol metílico que la madera de hojas anchas, y especialmente la madera dura; además en el serrín de aquellas plantas ha casi desaparecido el aceite de pino, muy remunerativo, y el alquitrán tiene menos valor.

Estos productos están formados en su mayor parte por una solución acuosa de ácido acético (título: véase tabla de la nota precedente), de alcohol metílico (título: aprox. 1 %), de acetona (aproximadamente 0,1 %) y de pequeñas cantidades de otros ácidos (fórmico, propiónico, butírico, valeriano, caprónico, etc.); en este líquido (llamado *ácido piroleñoso* bruto) sobrenada una porción de alquitrán, mientras la otra porción se recoge en el fondo, de suerte que es fácil separarlo por decantación superior e inferior o mediante centrifugación, como se hace para descremar la leche, facilitando la separación del alquitrán a baja temperatura y si es caso con adición de un poco de extracto tánico (1). La solución acuosa, teñida en pardo, de olor desagradable a causa de los productos empireumáticos que contiene, puede tratarse de diversos modos según que se quiera obtener ácido impuro para las artes o ácido más puro para los otros diversos empleos de la industria química. En el primer caso se filtra sobre carbón de madera, se deja en reposo durante 8 días por si todavía se separa alquitrán y luego se destila fraccionadamente en alambique de cobre recogiendo primero el alcohol metílico y la acetona (a 60-70°) luego el *ácido piroleñoso* bruto (a más de 95°) que tiene fuerte olor empireumático, pardea rápidamente al aire y contiene 6-7 % de ácido acético puro.

Todas las tentativas hechas para purificar y desodorar este producto han dado resultados poco satisfactorios, y para conseguir un ácido acético menos impuro se debe preparar primero acetato de calcio, del cual se obtiene luego ácido acético (v. más adelante).

La solución de acetato de calcio se evapora hasta reducir su volumen a la mitad y luego se trata con 1 % aproximadamente de ácido clorhídrico, para separar las últimas porciones de sustancias alquitranosas disueltas. El líquido se evapora en calderas planas de fundición, calentadas con los humos o gases calientes de los hornos de la destilación de la madera (también se puede destilar en el vacío para economizar combustible y obtener un producto mejor). El acetato de cal pastoso que ha quedado se tuesta a una temperatura de unos 250° para descomponer los productos alquitranosos retenidos, hasta conseguir que una pequeña porción de acetato dé una solución acuosa que no presente la coloración parda del alquitrán. Para esta tostación se usan también hornos continuos semejantes al aparato de *Hasenclever* usado para la preparación del hipoclorito de calcio (*Quím. inorg.*, tomo II, página 164), pero en vez de cloro se envía por la parte inferior del aparato una corriente de aire calentada a unos 250°. Así se obtiene un producto comercial que contiene hasta 80-82 % de acetato de calcio puro. Según la patente americana 927135 de 1909, se obtiene un acetato de calcio blanco y bastante puro (86-92 %) si la concentración y la desecación se verifican en el vacío.

Para la separación de los diversos componentes del ácido piroleñoso bruto y simultánea fabricación del acetato de calcio, se utiliza también el procedimiento a tres calderas con el aparato representado en la

(1) El *alquitrán* se lava con agua o se calienta para recuperar el ácido acético que contiene, y para obtener luego un alquitrán no ácido, fácilmente utilizado por los fabricantes de goma y de cables eléctricos, que podía venderse antes de la guerra al precio de 10 a 12 pesetas el quintal.

figura 190. El ácido piroleñoso bruto, decantado, es vaciado mediante bombas a la tina *A* y de ella pasa a la caldera de cobre *B*₁ (3000-5000 litros), donde es puesto en ebullición por una batería de serpentines de vapor (entrada del vapor por *V* a 3-4 atmósferas; salida del vapor condensado, por *S*). Los vapores de ácido acético, de alcohol metílico y de acetona van a burbujear por el tubo *t* en el fondo de la segunda caldera *B*₂ (1000-2000 litros) llena de lechada de cal (procedente de la cuba de cal *L*) y pronto entra casi en ebullición, pero retiene la mayor parte del ácido acético en forma de acetato de calcio, mientras los vapores que escapan pasan a la otra caldera *B*₃ que contiene también lechada de cal, y finalmente los vapores de alcohol metílico y de acetona pasan a condensarse en el refrigerante *B*₄, y se recogen en el receptáculo *D*, después de haber atravesado la probeta *m* que indica la densidad

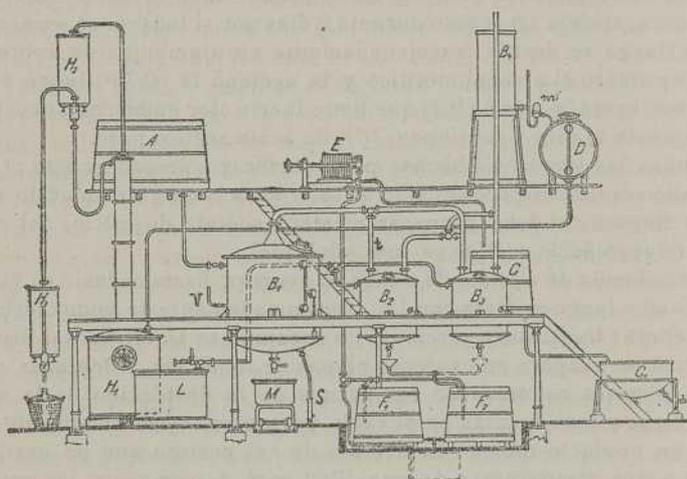


Fig. 190.

(véase p. ej. pág. 240, fig. 131 E; y pág. 242, fig. 134 E). La destilación prosigue hasta que la densidad marcada en la probeta es 1,000, lo cual ocurre generalmente cuando se ha destilado aproximadamente la tercera o la cuarta parte del líquido total de la caldera *B*₁, pero el primer líquido metilalcohólico condensado se guarda por separado porque es de mayor concentración (hasta 30-40%) y se rectifica separadamente del otro líquido, más diluido, mediante el acostumbrado aparato rectificador de columna *H*₁, *H*₂, *H*₃ (fig. 190 y también pág. 247 fig. 140).

El residuo acuoso y alquitranoso que queda en *B*₁, una vez desprendido todo el ácido acético, se descarga en el recipiente transportable *M*.

Cuando el líquido de la segunda caldera *B*₂ comienza a dar reacción ácida, se dirigen (con una especial disposición de grifos y tubos no dibujados en la figura) los vapores procedentes de *B*₁ a la caldera *B*₃ mientras la *B*₂ se descarga en la tina subyacente *F*₁ y luego se vuelve a llenar de lechada de cal, en la cual burbujan ahora los vapores procedentes de *B*₃,

antes de pasar al refrigerante B_1 . Cuando B_3 da reacción ácida, se descarga el acetato de calcio en la tina subyacente y se llena de nueva lechada de cal, mientras los vapores de B_1 pasan primero a B_2 y así sucesivamente. El acetato de calcio (aproximadamente al 20 %) se hace pasar con bombas a los filtoprensas E y una vez clarificado se recoge en la tina C que alimenta la caldera de concentración (de hierro o de cobre), con doble fondo lenticular C_1 , que está mejor representada aparte en la figura 191: por a llega el vapor para el caldeo; por b sale el vapor condensado; f es una tapa que puede elevarse mediante los contrapesos g , para dar salida a los vapores acres e irritantes procedentes de la caldera. Es más seguro el empleo de calderas de concentración con el doble fondo cóncavo. La concentración se verifica fácilmente hasta llegar a 40 %; pero después hay que remover la masa a medida que se hace pastosa hasta que se tritura cuando se aprieta entre los dedos. En seguida se somete el acetato de calcio a una ligera tostación a 125-145° sobre placas de hierro o de cobre dispuestas en un horno especial y calentadas por los humos calientes de las calderas o de los hornos de destilación de la madera; así se elimina el agua remanente y ciertos productos alquitranosos y empireumáticos

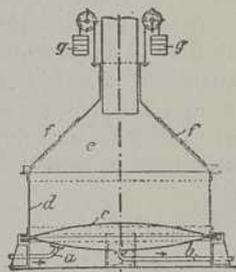


Fig. 191.

volátiles retenidos por la masa de acetato, la cual de parda pasa progresivamente a gris, si se mantiene constantemente removida hasta que se pulveriza cuando se comprime entre los dedos. Para esta tostación se usan los aparatos *Harenclever* y demás citados en la página 411. El producto así preparado se tritura toscamente y se pone en sacos de 60-70 Kg para entregarlo al comercio. En este estado contiene 80-84 % de acetato de calcio puro (1), 10-12 % de agua (de la cual sólo a unos 150° pierde la mitad) y 6-7 % de impurezas (CaCO_3 , CaO , productos alquitranosos, etc.).

F. H. Meyer (D. R. P. 214558 de 1908) obtiene acetato de calcio privado de compuestos fenólicos (que ordinariamente son muy retenidos formando emulsión con aquella sal) haciendo pasar los gases de la destilación de la madera, una vez privados de alquitrán, por una torre llena

(1) El título de acetato de calcio comercial se evalúa con 5 gr de una muestra tomada homogéneamente de la masa, introduciéndolos en un matraz de destilación con 50 cm^3 de agua, agregando 50 cm^3 de ácido fosfórico puro (peso específico 1,2); se agita y se calienta con precaución para evitar la formación de espuma y se condensan en un refrigerante los productos de la destilación. Cuando el residuo se vuelve denso, se prosigue la destilación mediante una corriente de vapor. Cuando se han destilado unos 200 cm^3 de líquido se suspende la destilación, se eleva el volumen a 250 cm^3 , se prueba en una parte de lo destilado si contiene ácido clorhídrico o fosfórico y en 50 cm^3 se valora el ácido acético con una solución normal de sosa cáustica, usando fenoltaleína como indicador; 1 cm^3 de sosa cáustica normal corresponde a 0,079 gr de acetato de calcio. Junto con el ácido acético resultan también valorados los vestigios de otros ácidos volátiles que impurifican al acetato de calcio, pero este error es inevitable.

Las soluciones acuosas de acetato puro tienen las siguientes densidades y concentraciones: 5 % = 1,0330; 10 % = 1,0492; 15 % = 1,0666; 20 % = 1,0874; 25 % = 1,1130; 30 % = 1,1426.

de trozos de carbonato de calcio, que se combina con el ácido acético y no con los fenoles.

La patente americana 969635 de 1910 (*J. Heckel*) se refiere a un sistema de condensación fraccionada que también representa un perfeccionamiento notable aunque un poco complicado.

Para obtener ácido acético del acetato de calcio, se descomponía éste antes con ácido clorhídrico; hoy casi en todas partes se descompone con ácido sulfúrico concentrado, mezclando lentamente en recipientes planos de fundición tapados y provistos de agitadores y dispuestos en un horno, 100 Kg de acetato de calcio con 65-70 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé, del comercio. Para evitar que se forme anhídrido sulfuroso y otros productos de descomposición por la elevada temperatura que se produce antes y durante la destilación, *K. Linde* aplicó la destilación en el vacío, calentando con vapor (si conviene recalentado); la operación es así más rápida, el ácido acético es más puro, se puede reducir el consumo del ácido sulfúrico casi al valor teórico (60 Kg) y se puede trabajar de una vez con mayor cantidad de material. Además, se separan también más fácilmente y más completamente las últimas porciones de ácido acético, que son muy retenidas por la masa del sulfato de calcio. En la mitad izquierda de la fig. 192 se ve la disposición esquemática de una instalación para el tratamiento del acetato de calcio, sin la aplicación del vacío. En *a*, en el piso superior, existen los sacos de acetato de calcio que se vierte en una tolva que comunica por medio de un tubo con la caldera plana

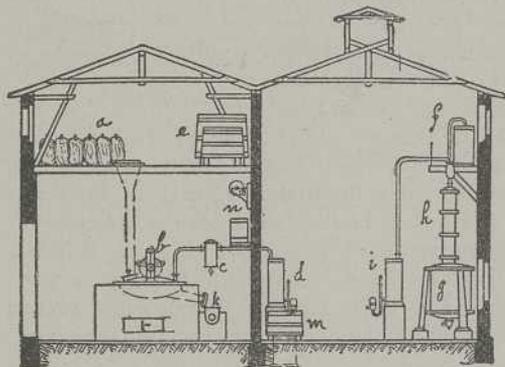


Fig. 192.

de fundición *b* provista de agitador; se cierra luego la boca y lentamente se hace llegar el ácido sulfúrico, medido en *n*, procedente de los grandes depósitos de plomo *e*. La masa comienza a calentarse y pronto se inicia el caldeoamiento con el hogar inferior, mientras el agitador se mantiene siempre en movimiento.

El ácido acético se va desprendiendo por el tubo de cobre que lo conduce primero al recipiente *c*, donde deposita el polvo y las salpicaduras de ácido arrastradas, y después a los serpentines de cobre *d*, donde se condensa y enfría para recogerse en los recipientes *m*; una probeta con areómetro situada al lado del refrigerante, permite leer, en cualquier instante, la densidad del ácido que destila. Cuando el tubo que lleva los vapores del ácido acético comienza a enfriarse, la operación puede darse por terminada; entonces se cubre el fuego con cenizas; se descarga el sulfato de calcio que ha quedado en la caldera por medio del grueso tubo lateral *k* y con un tornillo transportador se aleja de la fábrica. Después de esto se empieza otra destilación.

De 100 Kg de acetato de calcio se obtienen, en el caso de buen rendimiento, unos 80 Kg de ácido acético al 72-75 %, que contiene siempre pequeñas porciones de ácido sulfuroso. Este ácido sulfuroso es ya eliminado en parte durante la destilación en forma de gas no condensado y conducido a la chimenea. En estos últimos años, por economía de combustible, para obtener mejor rendimiento, un producto más puro y para acelerar el fin de la destilación completa con la mínima producción de anhídrido sulfuroso, se practica casi en todas partes la destilación en el vacío.

Compréndese fácilmente que si se emplea un ácido sulfúrico menos concentrado y un acetato de calcio húmedo, se obtendrá un ácido acético más diluido. Gran parte del ácido se entrega al comercio sin ulterior tratamiento, o diluido en agua para darle la concentración de 40 %, a menudo requerida por la práctica.

En cambio, cuando se desea un ácido más puro y más concentrado, se somete a rectificación en aparatos de columna semejantes al representado en la figura 140 (pág. 247). Pero los aparatos empleados en la rectificación del ácido acético deben ser de cobre, porque este metal resiste mejor que los otros (aunque no completamente) a la acción de los ácidos orgánicos, especialmente cuando no está en contacto del aire. La calefacción se realiza con vapor indirecto, a 5 atmósferas, que circula por serpentines situados en el fondo del alambique. La columna es también de cobre y lleva interiormente platos taladrados de porcelana o de arcilla cocida sostenidos alternativamente a distancias convenientes por anillos de cobre o de arcilla; el condensador o refrigerante está formado por un serpentín, también de cobre, o más raramente de arcilla. La mitad derecha de la figura 192 representa la instalación del aparato rectificante: *g* es el alambique, *h* la columna, *f* el desfleador, e *i* el refrigerante. Cuando el aparato no trabaja, para impedir que el ácido, en presencia del aire, ataque al cobre, se lava bien con agua o se llena todo de agua, una vez enjuagado. El primer producto que destila (aproximadamente $\frac{1}{4}$), se mantiene separado porque es el más diluido y contiene todo el anhídrido sulfuroso y buena parte de los productos empireumáticos y de igual modo el último décimo o más no se destila o se tiene separado, porque es muy impuro. Según que se separe más o menos producto de cabeza o de cola se obtiene un ácido acético muy concentrado (96-99 %) o bien un ácido al 80 % aprox., pero que en uno y otro caso contiene siempre indicios de cobre y de productos empireumáticos; estos últimos se pueden separar agitando el ácido en recipientes de arcilla con un poco de solución concentrada de permanganato potásico y filtrando después. También se separan los productos empireumáticos (p. ej. para fabricar esencia de vinagre) destilando el ácido acético sobre cromato potásico. Los vestigios de cobre se eliminan destilando de nuevo el ácido en un alambique de cobre con vapor indirecto, pero con serpentines y tubos condensadores de arcilla o de plata y recogiendo en damajuanas el ácido puro o refinado. Hoy día se prefiere en todas partes hacer de plata la cabeza del alambique y el serpentín, como en el aparato representado en la figura 193, porque conducen bien el calor y no cuestan mucho más que los dos serpentines de arcilla necesarios para obtener la misma rapidez de refrigeración, sin contar que

éstos, son más frágiles y una vez rotos no tienen valor alguno (1). Según la D. R. P. 220705 de 1907, se obtiene ácido acético puro con pequeños vestigios de SO_2 , calentando en el vacío el acetato de calcio hasta 136° y enviando al aparato una mezcla en partes iguales de ácido acético y ácido sulfúrico concentrado en la proporción de 55 partes de ácido sulfúrico por 100 de acetato de calcio; continuando la calefacción en el vacío, destila todo el ácido acético, comprendido el adicionado, con un rendimiento de 95 %.

Conviene advertir que en invierno no se debe enfriar demasiado los serpentines de plata, porque el ácido acético puro (glacial) podría solidificarse y producir obstrucciones. Así

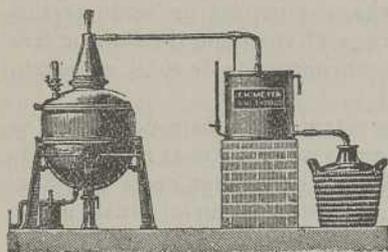


Fig. 193.

también en los almacenes donde se conserva el ácido acético en barricas de madera, en recipientes de arcilla o en damajuanas, conviene mantener en invierno una temperatura superior a 16° , para impedir la incómoda y molesta congelación de grandes masas de ácido acético.

Algunos preparan también *ácido acético glacial* destilando 92 partes de acetato sódico puro deshidratado (por fusión a 240°) con 98 partes de ácido sulfúrico concentrado. La fábrica de productos químicos Renania patentó en 1901 un procedimiento de destilación del acetato de calcio con un polisulfato sódico $(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{Na}$, el cual actúa como el ácido sulfúrico, pero sin dar *productos secundarios* de descomposición. Antiguamente, para obtener *ácido acético glacial* se recurrió también a la *reacción de Melsen* (1844) que consiste en agregar acetato potásico al ácido acético diluido y evaporar hasta que cristaliza una combinación de la sal con el ácido acético, que funde a 148° ; esta sal se desdobra a $200\text{-}250^\circ$ y destila ácido acético puro, glacial, quedando en la retorta acetato potásico (que no se descompone hasta a más de 300°) pronto para repetir la operación.

Ácido acético sintético, del carburo de calcio. El proceso fué ya descrito en la página 257, en el capítulo del alcohol sintético. En Italia el método de la Sociedad de la Lonza fué puesto en práctica por la Sociedad Italiana de Productos Sintéticos (Sips) en un establecimiento especial ins-

(1) *Ensayo del ácido acético.* Si no existen productos empireumáticos, la mezcla de 10 cm^3 de ácido + 15 cm^3 de agua + 1 cm^3 de solución de permanganato potásico al 1 % debe quedar aún algo teñida de rojo al cabo de un minuto. No debe contener ácidos homólogos superiores del acético y esos se descubren disolviendo PbO (litargirio) en ácido acético al 30 %, hasta que la reacción ácida sea muy débil, calentando y filtrando: si los cristales que se forman no son transparentes e incoloros sino que presentan manchitas blancas como moho, el ácido contiene las citadas impurezas. La presencia de otros ácidos orgánicos en el acético, se descubre también por precipitación fraccionada de una sal de plata, y determinando la plata en los distintos precipitados por calcinación en crisol de porcelana. El acetato de plata puro contiene 64,6 % de plata. Otros ensayos se han descrito en la página 402.

talado en Villadossola (Novara) durante la guerra europea (1917-1918) y que debe de funcionar desde principios de 1920.

Ese establecimiento llegó a costar 14 millones de liras, de las cuales fueron anticipados 6 millones por el Gobierno, porque debía producir 120 t mensuales de *anhídrido acético* destinado a la fabricación del acetato de celulosa necesario para los barnices de aeroplanos etc.; dificultades y retrasos en la construcción de la maquinaria se sucedieron hasta el fin de la guerra, y así en 1920 podrá producir ácido acético sintético con una potencialidad de hasta 2500 t anuales, si a tanto llegase el consumo italiano. La oxidación del aldehído acético que se forma como producto intermedio (pág. 257) se haría con oxígeno obtenido del aire líquido. Parece asegurada la conveniencia económica de la preparación sintética del anhídrido acético; podrá quizás convenir la preparación del ácido acético glacial, pero no vencerá la competencia del ácido acético diluido obtenido por los antiguos métodos.

Usos del ácido acético. Úsanse notables cantidades de ácido acético comercial, a la concentración de 35-40 %, en el estampado y tintura de lana y seda, especialmente cuando se usan colores de alizarina u otros que toleran baños ligeramente ácidos; úsase también mucho en la tintura de la seda y para dar a ésta el crujido característico después de la purga o de la tintura. El ácido puro sirve para preparar los numerosos acetatos (amónico, crómico y de alúmina, usados también en tintorería y en la impermeabilización de tejidos, el acetato de plomo, etc.), para variados éteres y en la fabricación de algunas materias colorantes de anilina. Una vez se hubo obtenido puro, mediante las columnas rectificantes, adquirió suma importancia en la preparación de la esencia de vinagre (con adición de varias plantas aromáticas) y luego del vinagre común, de mesa, por simple dilución en agua. El ácido acético glacial sirve también para separar la *parafina* de los alquitranes de lignito y de petróleo (págs. 142 y 146). En efecto, según *Tanne* y *Oberländer* (D. R. P. 226136 y 227334 de 1909), se tratan en caliente 100 Kg de residuos de petróleo con 45 Kg de bencina de petróleo y 5 Kg de ácido acético glacial, se decanta, se enfría lentamente y al cabo de 12 horas las cubetas que contienen la solución se llevan a la cámara frigorífica durante dos días a temperatura inferior a 0° y finalmente la parafina separada se exprime en las prensas hidráulicas usuales. Se ha propuesto desnaturalizarlo con ácido fórmico cuando se destina a la industria química, para librarlo de impuestos de fabricación.

Estadística del ácido acético y del acetato de calcio. Antes de la guerra europea la producción de *acetato de calcio* en Italia (1) era muy

(1) En Italia la industria de la destilación de la madera está muy poco desarrollada; en diversas ocasiones han surgido y se han cerrado establecimientos más o menos racionalmente establecidos, y antes de la guerra funcionaban, no siempre por completo, 5 ó 6, especialmente los mejor organizados de la *Società acetati e derivati*, que en conjunto destilaban menos de 500 quintales de leña al día.

Durante la guerra y precisamente en 1916 surgió en Cerdeña, en Santadì, cerca de Cagliari, por iniciativa de la sociedad francesa «des Forges et Aciéries de la Marine et d'Homécourt», una gran fábrica que en 1917 destilaba hasta

modesta y se prefería elaborar el acetato de calcio importado de los Estados Unidos de América, y cargado sólo con una lira por quintal en los aranceles. Así Italia en 1905 importó 1625 quintales de acetato de calcio por 316350 liras; 1320 t en 1910, 2326 t en 1913 por 682860 liras, 2604 t en 1915 por 1582500 liras; 2891 t en 1917 por 5205000 liras y 847 t en 1918 por 1525000 liras.

Italia, además de acetato de calcio, importó las siguientes cantidades de ácido acético (exporta un poco de ácido acético diluido o bruto) (1):

	1908	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
Ac. acet. imp. (menos 50%) Q.	1756	2212	4172	3564	2692	37	6	—	—
Valor L.	54436	68572	150192	128804	96912	16605	2700	—	—
Ac. acet. puro 90-98 Q.	—	530	695	849	687	250	114	69	7
Valor L.	—	47700	62550	76410	61830	68750	57850	65500	6650
Ac. acet. glacial (>98%) Q.	172	242	292	372	245	196	148	515	676
Valor L.	18920	26620	32120	40920	26950	68600	173600	618000	811000

350 quintales de madera al día en retortas verticales móviles de 5 m³ cada una y destinada especialmente a la producción de acetona para los usos de la guerra; aun siendo una de las mejores instalaciones, provista de gasógeno, de gasómetros, etc., en mayo de 1919 suspendió el trabajo, por haber cesado la demanda de acetona. Otro establecimiento surgió durante la guerra en Torre Annunziata, cerca de Nápoles, utilizando maquinaria y locales ya existentes, pero la gran distancia del centro de producción de la madera hizo en seguida difícil su existencia. Otras tentativas se hicieron en Sicilia y en Calizzano liguio, donde está instalándose un gran establecimiento que debería de estar en pleno trabajo en 1920. En Intra, en el Lago Mayor, en 1917 se constituyó la «Società italiana per la distillazione del legno», que habría debido elaborar también los subproductos; pero en 1919 la Sociedad estaba en liquidación.

Para el éxito económico de esta industria precisa tener en cuenta diversos factores que han adquirido especial importancia a consecuencia de la guerra europea. Así como antes de la guerra, dado el bajo precio de la mano de obra, era posible tener la leña en la fábrica, pronta para la destilación, a menos de 2 liras el quintal, hoy el coste está más que duplicado y en algunos casos triplicado. Antes el carbón de leña por sí solo pagaba la leña y parte de los gastos de condensación y separación de los productos; hoy en cambio para hacer activa la industria no sólo es indispensable elaborar racionalmente los subproductos (destilación del alquitrán, preparación del acetato de calcio y ácido acético, concentración y acaso refinación del alcohol metílico) sino que es también necesario dar a la industria una base bastante ancha, destilando por término medio no menos de 250-300 quintales de leña almacenada en las 24 horas, y aplicando retortas muy grandes y hornos bien estudiados para la recuperación del calor (v. *Molinari*, Giorn. di chim. ind., Vol. I, 1919, pág. 3). Casi ninguna de las fábricas hasta ahora instaladas en Italia satisfacía estos requisitos.

(1) La fabricación del ácido acético en Italia ha estado sometida a muchas oscilaciones, en parte a causa del régimen fiscal que antes de la guerra dejaba libre solamente la producción de ácido piroleñoso bruto, mientras la simple *rectificación* de éste y la producción de ácido puro estaban sujetas a una *tasa de fabricación* de 15 liras por cada quintal de ácido puro contenido en el diluido de título inferior al 10%, de 51 liras para el inferior a 30%, de 90 liras para el inferior a 50% (es decir, 30-50%), de 126 liras para el título inferior a 70%, de 162 liras para el título inferior a 90% y 180 liras para títulos entre 90 y 100%. El derecho de importación era de 2 a 22 liras por quintal según el título (de 10% a 98%), además de la tasa de fabricación arriba citada. Para producir ácido acético puro diluido para vinagre artificial, se oxida ordinariamente el alcohol que es concedido casi exento de tasa del alcohol, quedando en pie la tasa sobre el ácido acético.

Como tasa de fabricación de ácido acético el fisco en Italia recaudó 31000 liras en 1902 y 17000 liras en 1903, pero luego cesó casi todo ingreso directo y quedó en cambio el ingreso aduanero.

Alemania tenía el siguiente movimiento comercial:

año	1905	1908	1910	1911	1912	1913
acetato de calcio importac. t	20500	17394	17860	20408	21690	20920
ácido acético (glacial o anhídrido) exportac. . . . t	—	1200	1570	1490	1774	1597

El acetato de calcio lo importó especialmente de los Estados Unidos de América, pero una parte también de Austria. Alemania tenía además una producción propia de más de 16000 t de acetato de calcio.

Alemania en 1910 importó 4800 t de ácido piroleñoso de título inferior al 30 % para purificarlo.

La producción de acetato de calcio en los Estados Unidos de América (1) en 1900 fué de 400000 t y en 1914 de unas 800000 t, de las cuales la mitad fué exportada (en 1911, 360000 t). El consumo de ácido acético en los Estados Unidos de América en 1900 fué de 14000 t y en 1905 de 13500 t y fué usado por 14 % en las fábricas de colores, por 3 % en la fabricación del acetato de plomo, por 25 % en las fábricas de papel, por 45 % en la industria textil (tintura), por 14 % en las fábricas de albayalde y por 9 % en los restantes usos.

Francia en 1910 destilaba la madera proveniente de 200000 Ha de bosque, obteniendo varios productos por valor de unos 15 millones de pesetas; ha tenido además el siguiente movimiento comercial de acetato de calcio:

	1913	1914	1915	1916
importac. t.	180	969	498	790
exportac. t.	315	41	729	60

Inglaterra importó en 1909, 3500 t de acetato de calcio y 4300 t en 1910 por valor de 2160000 ptas.

El Brasil en 1909 importó por 3 millones de ptas. de ácido acético.

España importó las siguientes cantidades de ácido acético y piroleñoso: 13759 Kg en 1911, 3460 Kg en 1912, 5390 Kg en 1913 por 8593 ptas.;

(1) Los Estados Unidos de América han organizado la destilación de la madera sobre la base de gran industria moderna, tanto desde el punto de vista técnico como del comercial, reuniendo todas las fábricas en una especie de sindicato que regula el comercio del acetato de calcio con todo el mundo. En 1900 se destilaron 1767380 m³ de leña y en 1907 unos 4391000 m³ en 100 destilerías (sólo 10 % de madera resinosa), con un rendimiento medio de 1/2 m³ de carbón, 8-10 litros de alcohol (al 82 %), de 22-25 Kg de acetato de calcio (título 80-82 %) y 15-20 litros de alquitrán por cada m³ de madera y con un consumo de 0,6 m³ de leña para el caldeo de las retortas y de todos los aparatos y calderas. La mitad de la producción de los Estados Unidos viene dada por el estado de Michigan, y por un cuarto por la Pensilvania.

En el Canadá existen la Sociedad para la destilación de la madera con fábricas en Quebec, en Ontario y en Montreal, donde se elaboran también los productos de las otras fábricas. Las diversas fábricas ocupan en conjunto 2300 personas y producen anualmente 80000 t de carbón de madera por valor de casi 3 millones de ptas., 14000 t de acetato de calcio por valor de unas 2500000 ptas., 400 t de acetona por casi 6 millones de ptas. y 1400 barriles de formaldehído por 2500000 ptas.

8048 Kg en 1916, 997 Kg en 1917, 123 Kg en 1918, 26526 Kg en 1919 por 42442 ptas. (proveniente en especial de Francia); y las siguientes cantidades de acetato de cal y pirolignito de hierro: 574241 Kg en 1911, 222254 Kg en 1912, 662560 Kg en 1913 por 125887 ptas.; 501934 Kg en 1916, 119953 Kg en 1917, 99695 Kg en 1918, 257244 Kg en 1919 por 48876 ptas. (proveniente de Francia y Estados Unidos).

El precio de venta varía con la pureza y con la concentración: el comercial común al 30 % (p. esp. 1,041) se vendía antes de la guerra a unas 30 ptas.; al 40 % (p. esp. 1,052) 38,40 ptas.; al 50 % (p. esp. 1,061) 50 pesetas el quintal. El puro a las mismas concentraciones costaba 25 % más y el puro glacial (99-100 %) costaba unas 110-115 ptas.

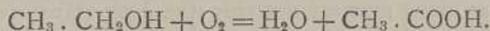
Los aranceles de aduanas de España cargan el ácido acético y piroleñoso con 0,50 ptas. por Kg y al acetato de calcio con 3 ptas. por 100 Kg.

Fabricación del vinagre

El vinagre se forma por fermentación acética (mediante el *micoderma aceti* o *bacillus aceticus* o *bacterium aceti*, pág. 220, fig. 116 a) de los líquidos azucarados que han sufrido la fermentación alcohólica, como el vino, la cerveza, la sidra, etc. Como esta transformación de alcohol en ácido acético se verifica con sólo exponer al aire aquellos líquidos, es probable que el vinagre y por lo tanto el ácido acético haya sido el primer ácido conocido por el hombre. El mismo resultado se obtiene oxidando el alcohol con diversas sustancias oxidantes (ácido crómico, ozono, bióxido de manganeso con ácido sulfúrico, etc.), pero en gran parte se forma aldehído acético y por lo tanto la práctica no recurre a estos procedimientos, concretándose a adoptar el proceso biológico.

La composición del vinagre fué estudiada por *Berzelius* (1814) y *Kützing* en 1837 demostró la importancia de los organismos vivientes de las madres del vinagre para la formación del ácido acético; en 1840 *Turpin* estudió y precisó mejor la naturaleza de estos microorganismos. Según *Liebig*, la transformación del alcohol en ácido acético ocurría por la acción catalítica de ciertas sustancias nitrogenadas capaces de fijar el oxígeno del aire para cederlo al alcohol, oxidándolo. Pero *Pasteur* demostró en 1868 que el fenómeno en cuestión era producido por un microorganismo vegetal, el micoderma aceti, formado por pequeñas células oblongas (unos 3 micromilímetros) algo estranguladas en medio (donde más tarde ocurre la segmentación) y a menudo dispuestas en cadenilla. Cuando se multiplican, en la superficie de los líquidos alcohólicos forman primero una película delgada que va engrosando lentamente, y cuando este velo se forma en el interior del líquido, se vuelve mucilaginoso y se extiende por todo el líquido; luego pasa a la superficie haciéndose compacto y formándose la llamada *madre del vinagre*. Se desarrolla muy bien en líquidos poco alcohólicos (3-6 %, nunca más de 13 % de alcohol, y mejor en presencia de 1 % aproximadamente de ácido acético y de 0,1 % de fosfatos); la temperatura más favorable es hacia los 30°; a 45° y por debajo de 5° cesa la acetificación, y la luz la hace también más difícil. Cuando el velo del fermento del vinagre se sumerge en el líquido, cesa la fermentación, y ésta se

renueva sólo cuando en la superficie se ha formado otra película que puede absorber oxígeno del aire y cederlo al alcohol (1):



De esta reacción se deduce que el rendimiento teórico es de 60 gr de ácido acético por 46 gr de alcohol, pero el rendimiento práctico es inferior en 15-20 %; en las mejores condiciones, partiendo de un líquido con 10 % de alcohol en *volumen*, se llega a un vinagre con 10 % de ácido en *peso*. Cuando todo el alcohol se ha convertido en ácido acético, comienza a descomponerse una parte de este último en $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ y esto se puede evitar continuando la adición de alcohol al líquido acético o hundiendo la madre del vinagre y decantando. Al antiguo y lento sistema de fabricación del vinagre del vino, llamado *procedimiento de Orleans* (2), se ha substituído casi en todas partes el procedimiento rápido, llamado también *alemán*, propuesto en 1823 por *Schützzenbach* y perfeccionado sucesivamente en diversas ocasiones. Pero desde 1730 *Boerhave* preparaba vinagre, y en algu-

(1) Así se comprende la acción nociva de las *anguilulas del vinagre* (gusanitos pertenecientes al orden de los nematodos) que forman una masa lodosa, blanquecina, brillante, que se mueven a lo largo de las paredes de las vasijas, y rompen la película del micoderma acético en la superficie del líquido, haciéndola hundir. Otro enemigo del vinagre es el *acaró del vinagre* (de $\frac{1}{4}$ de milímetro de longitud) que se multiplica prodigiosamente, acumulándose en grandes masas en el vinagre, donde muere y llega a interrumpir la fermentación acética para iniciar un verdadero proceso de putrefacción. Impidese la invasión de estos insectos en las cubas, embadurnando la parte externa con un círculo de visco sobre el cual quedan pegados. También el *micoderma vini* (flores del vino) dificulta el desarrollo del micoderma aceti; y no son menos perjudiciales a la fermentación acética las substancias antisépticas en general, el anhídrido sulfuroso y las substancias empíreamáticas (por lo tanto las del ácido piroleñoso). La luz azul o violeta (y por lo tanto la luz blanca, pero no la roja y la amarilla) dificulta también el desarrollo del micoderma aceti.

(2) Este método es uno de los más antiguos y se practicó mucho en otro tiempo y aun hoy día en la ciudad de Orleans (Francia), poniendo en diversos toneles superpuestos (figura 194) $\frac{1}{4}$ del volumen total de vinagre de buen vino, y agregando cada 8 días unos 10 litros de vino (o

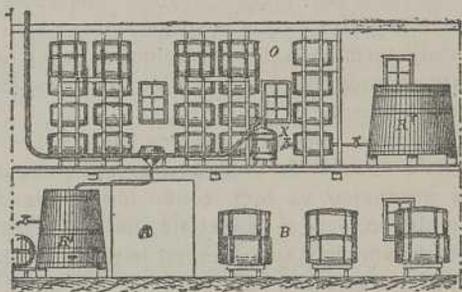


Fig. 194.

hecas de vino, con 8-10 % de alcohol, filtradas con virutas de haya en la tina R; mejores son los vinos blancos). Cuando se han llenado las cubas hasta la mitad, el vinagre está formado, y se toman $\frac{2}{3}$ para filtrarlo sobre virutas de haya y dejarlo depositar en la tina inferior R', continuando la adición de 10 litros de vino cada 8 días. En los locales se mantiene con estufas a la temperatura constante de 25-30°. Este método da un vinagre muy fino y aromático, pero es muy lento y no se puede interrumpir a voluntad.

Pasteur preparó vinagre más rápidamente, pero de calidad inferior, poniendo el vino en tinajas anchas y bajas, agregando un poco de vinagre y luego sembrando en la superficie micoderma aceti puro, tomado de otra tina.

nos lugares todavía se prepara hoy, tomando dos cubas verticales, llenas hasta la mitad de orujos y comunicantes por la parte inferior mediante un tubo. Una cuba se llena primero del vino que debe transformarse en vinagre; la otra se llena sólo hasta casi la mitad, sin que el orujo quede sumergido. Cada 12 horas, la cuba llena se descarga hasta la mitad en la cuba comunicante. Manteniendo la temperatura del local a 25-30° y continuando aquellos movimientos del vino, en 12-15 días se completa la acetificación.

Con el método alemán se emplazan en cambio tinajas de madera de 2 1/2 a 3 m de altura y 1 1/2 a 2 m de diámetro (fig. 195); se llenan casi enteramente de virutas de haya, sostenidas por un doble fondo perforado *L* y cubiertas por otro disco de madera con orificios atravesados por cordones sostenidos por nudos, para obtener una lluvia uniforme del líquido alcohólico (8-10 % de alcohol), mezclado con 1/5 de vinagre de vino, sobre las virutas de madera. Seis o siete tubos de vidrio *a* permiten una continua

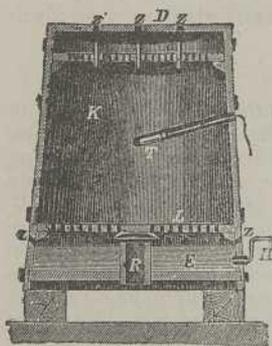


Fig. 195.

circulación de aire que entra por debajo periféricamente por los orificios *z* y por el tubo *R* en el fondo de la tina para salir por los orificios *z'* de la tapa, después de haber atravesado la masa de virutas, que va calentándose a medida que avanza el proceso de acetificación. La temperatura se toma mediante un termómetro *T*, situado en un tubo que llega hasta el centro de la tina. Cuando la temperatura excede de 40°, se rebaja haciendo pasar rápidamente el líquido alcohólico, el cual se recoge en el fondo *E* y se descarga por el sifón *H* para conducirlo de nuevo a la parte superior de la tina hasta acetificación completa, o bien se superponen hasta tres tinajas semejantes de manera que el ácido

de la superior pase a la subyacente, y así, con uno o dos pasos completos, queda terminada la operación, lo cual ocurre cuando el líquido marca tantos grados de ácido acético como grados de alcohol marcaba el líquido primitivo.

Así se obtienen líquidos hasta con 12 y 13 % de ácido acético (no se puede exceder de 14 % porque entonces se mata al micoderma acetí) y si la operación va bien conducida se pierde menos de 10 % del alcohol empleado, pero si se trabaja mal, en especial si la temperatura se eleva demasiado, hasta determinar la evaporación parcial del alcohol, la pérdida puede llegar a 30 y 50 %.

Hoy día se prepara mucho vinagre, menos bueno, partiendo de diversos líquidos alcohólicos preparados con cereales, fécula, remolachas o melazas, como para la preparación del alcohol industrial. A este vinagre le falta el aroma fino y agradable del vinagre de vino; pero en estos últimos años, especialmente en Alemania, se mejoró notablemente el vinagre de alcohol empleando cultivos puros de bacterias expresamente seleccionadas y preparadas para esta industria. En 1912 en Austria se transformaron en vinagre unos 30000 Hl de alcohol y en Alemania 150000 Hl.

Se ha propuesto acelerar la acetificación con aire comprimido pero ha

tenido más éxito el método *Michaelis* o método *luxemburgués* que consiste en producir la acetificación en toneles giratorios de 5 a 6 Hl, llenos de virutas de haya (lavadas primero con agua caliente y después con vinagre caliente) y atravesados por dos tubos de mimbre, uno en la dirección del eje más largo y abierto en los dos fondos opuestos y el otro a lo largo del eje vertical, para permitir la circulación del aire. Bañanse primero las virutas con vinagre de vino y luego se llenan por mitad de vino (fig. 196). Durante los tres primeros días, los toneles giran sólo a razón de 3 vueltas en un día, y después a 6 vueltas por día. En unos 8 días, la acetificación queda terminada.

Método ingenioso, rápido y continuo para la fabricación de vinagre es el de *Villon* (fig. 197) que se practica en dos tambores de 2 m de diámetro y 2 m de anchura, *B* y *B*, desarrollándose en espiral, como se ve en la sección dibujada a la izquierda. Las espiras, de palastro esmaltado o barnizado con gutapercha, son de 30 m de longitud, distan entre sí 10 cm y están llenas de virutas de haya (lavadas con HCl) o de carbón de madera. Los tambores se mueven en sentido opuesto sobre dos ejes, y mientras el uno da una vuelta en 5 minutos, en el sentido indicado por las flechas (sección izquierda), tomando cada vez unos 8 litros del líquido alcohólico contenido en la cubeta *C*, el otro tambor recibe en el canal central *A* el líquido del tambor anterior, que lentamente, por la rotación, es conducido también al tubo central, y moviéndose en sentido opuesto pasa a descargarse en la correspondiente cubeta *C*; pasa luego a la cubeta de otros dos tambores acoplados, contiguos, para verificar la misma circulación, y después de haber atravesado tres pares de acetificadores, el

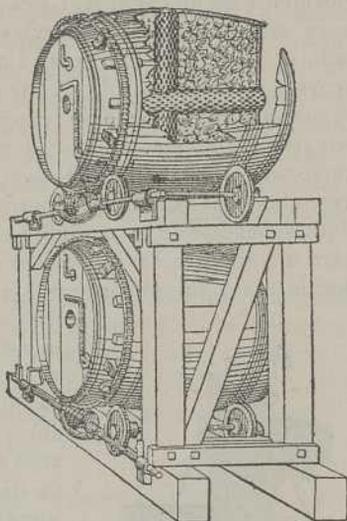


Fig. 196.

Fig. 197. Diagrama de un sistema de acetificación continuo. A la izquierda se muestra una sección de un tambor con espirales. A la derecha, se ilustra el flujo de líquido a través de canales (A, B) y cubetas (C) entre tambores, conectado por tuberías (V) y una bomba (R). Un serpentín refrigerante (S) se utiliza para condensar los vapores de ácido acético.

Fig. 197.

vinagre queda listo, obteniéndose una producción de 1000 litros en 20 horas. Mediante una bomba *R* se aspira hacia el centro del tambor una corriente de aire oxidante, a lo largo de las espirales, que luego, por el tubo *V* pasa a un serpentín refrigerante *S*, para condensar los pocos vapores de ácido acético que arrastra.

Otro método rapidísimo y continuo, que evita pérdidas de ácido acético o de aldehído y disminuye bastante la mano de obra, estableciendo también un contacto más íntimo entre el líquido alcohólico y el material subdivisor, es el del *acetificador de astillas* (figs. 198 y 199). Está constituido por una caja de madera *P* de 1 m de longitud y 2 m de altura, terminada superiormente en un canal *R*. La caja está llena con 9 ó 10 capas de listones de haya muy delgados, dispuestos verticalmente y muy próximos, uno al lado de otro, en cada capa. La posición de las astillas de una capa se cruza con respecto a la de las astillas de la capa superior. Las astillas se mantienen ligeramente separadas unas de otras por trocitos de madera con objeto de dejar pasar como una lámina el líquido descendente y el aire ascendente, lamiendo la superficie de la madera. Esta superficie es en conjunto superior a 1000 m², para un aparato de las dimensiones señaladas, y por lo tanto se consigue una velocidad de oxidación extraordinaria, con la máxima regularidad y sencillez de funcionamiento, que puede durar sin interrupción años enteros. La entrada del aire se verifica a través de una hendidura lateral inferior *Z*, cubierta por una tela metálica para impedir la entrada de los insectos, y el tiro se regula por una reja móvil situada en el canal de salida *R*; el vinagre se descarga por el tubo *E*.

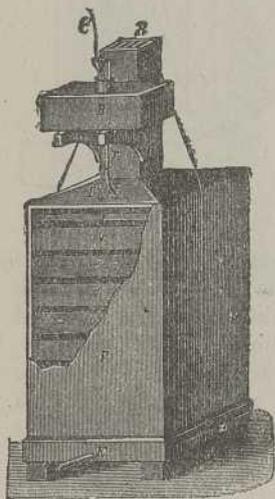


Fig. 198.

El termómetro *T* indica la temperatura del aire que sale. En la figura se ve también la dispo-

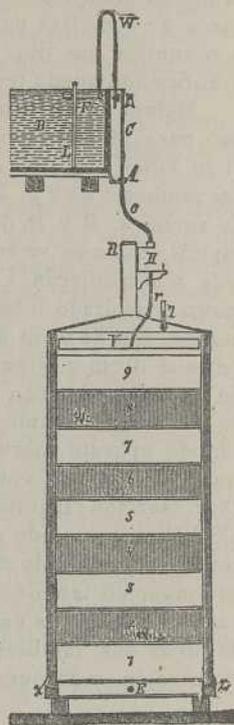


Fig. 199.

sición de alimentación regular y continua del aparato con el líquido alcohólico. Éste se halla contenido en el recipiente *B*, que contiene un flotador de madera *F* susceptible de moverse a lo largo de tres varillas verticales *L*, que lleva un sifón de vidrio *W*, terminado en un tubo de goma con pinza reguladora *n*. El líquido que sale del sifón, regulado por la pinza, cae en un tubo *C* y llega, a través del tubo *Ac*, al vaso *H*, de 3 litros, el cual se descarga automáticamente, una vez lleno, por el sifón *r*, sobre el piso agujereado *V* que distribuye el líquido en forma de lluvia homogénea sobre la primera capa de listones y está provisto de varios tubos de vidrio para dar paso al aire ascendente. De esta manera, el aflujo de líquido del recipiente *B* es independiente en todo instante de la mayor o menor cantidad de líquido en él contenido (y por consiguiente

de la presión mayor o menor ejercida sobre el fondo por el líquido). Regúlese la pinza *n* de manera que cada 1 ó 2 horas (u otro tiempo preestablecido) el vaso *H* se llene y descargue sus tres litros de líquido.

Se ha tratado de substituir la acetificación biológica ordinaria por una oxidación química del alcohol, mediante negro de platino y también con ozono, pero ni uno ni otro método adquirieron importancia práctica alguna.

El vinagre se conserva en barricas llenas y en locales como el vino; pero no perjudica la elevada temperatura de los recintos. Un exceso de aire en los recipientes y la presencia continua de la madre del vinagre, rebaja la concentración, y cuándo ésta es demasiado débil, puede el líquido entrar en putrefacción. Para aumentar la conservabilidad y el aroma, puede someterse a la pasteurización (págs. 280 y 318) a 50 ó 60°. Para poder corregir y conservar un vinagre débil, conviene añadirle un poco de ácido acético puro.

El **vinagre de vino** (blanco o tinto) se diferencia de los otros vinagres por su aroma, debido en parte al éter acético, al ácido acético y a pequeñas cantidades de aldehído. Ordinariamente contiene de 6 a 9 % de ácido acético y menos de 1 % de alcohol y tiene una densidad de 1,015 a 1,020. El extracto y las cenizas tienen la misma composición que en los vinos; el extracto es rico en crémor tártao.

El **vinagre de cerveza** contiene 4,5 a 6 % de extracto, rico en maltosa, dextrina, albuminoides y fosfatos y está privado en cambio de crémor tártao.

Este vinagre contiene también menos ácido acético y por esto es menos conservable y sirve para diluir otros vinagres demasiado fuertes.

Los **vinagres artificiales** preparados con líquidos puramente alcohólicos o con ácido acético, tiñéndolos con caramelo u otras sustancias, tienen poquísimo extracto, no contienen crémor, y a veces llegan a contener 12-13 % de ácido acético.

En el **análisis del vinagre** se determina la densidad, el extracto y las cenizas como se indicó para el vino (pág. 282). La concentración en ácido acético, si no se puede determinar exactamente con una solución valorada alcalina, porque otros ácidos (tartárico, succínico, etc.) contenidos en el vinagre influyan en la valoración, menos se puede valorar con exactitud por los tubos graduados ordinarios (*acetómetros*). Más exactitud da la destilación del ácido acético en corriente de vapor de agua, como se ha explicado al tratar del análisis del acetato de calcio (pág. 413).

Las *sostificaciones del vinagre* son bastante frecuentes y se descubren con los siguientes ensayos: el verdadero vinagre de vino presenta determinadas proporciones entre ácido acético y extracto; como el vino lleva 4 de alcohol aproximadamente por 1 de extracto (una vez restado el azúcar en los vinos dulces), calculando una pérdida de 15 % del alcohol del vino en la transformación en vinagre, tendremos que un vinagre de vino puro con 5,31 % de ácido acético, deberá contener 1,08 % de extracto; a 7,15 % de ácido, corresponderá 1,44 % de extracto; a 8,9 % de ácido,

1,8 % de extracto, y a 10,7 % de ácido acético, 2,16 % de extracto, es decir, la cantidad de ácido acético y la de extracto estarán siempre en la proporción de 4,9:1.

La adición de vinagre de malta o de cerveza se reconoce por la reducción del licor de Fehling o concentrando 80 cm³ de vinagre hasta un volumen de unos 2 cm³ y agregando alcohol: si se forma un precipitado blanco (dextrina) soluble en mucha agua, podremos estar seguros de que se trata de esa sofisticación.

Si está sofisticado con ácidos minerales, agregando 4 ó 5 gotas de una solución alcohólica diluída de violeta de metilo (1 : 10000) a 25 cm³ de ácido acético, éste se tiñe en verdusco; o bien, con adición de sulfuro de zinc, desprende ácido sulfhídrico; o aun, calentado con un poco de fécula, ésta no da con el yodo la coloración azul. El ácido sulfúrico en el vinagre se reconoce por el precipitado blanco que da con las sales solubles de bario; el ácido clorhídrico se reconoce por el precipitado blanco que da con nitrato de plata, y el ácido oxálico por el precipitado blanco que da con solución de cloruro de calcio.

Las materias colorantes artificiales se descubren como en el vino y en la cerveza. El ácido piroleñoso se descubre por la reacción del furfural.

Véase para más detalles VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*.

El precio del vinagre de buen vino es algo inferior al precio del vino; los otros vinagres artificiales cuestan menos.

Francia fabrica anualmente de 600000 a 700000 Hl de vinagre; en *Italia* la producción es muy inferior, influyendo en ello las dificultades comerciales para vencer la competencia de los vinagres artificiales, y los excesivos impuestos, aunque se apliquen al vinagre unos derechos de aduana de 22 liras por Hl. En 1904-1905, las 38 fábricas italianas de vinagre consumieron 6160 Hl de alcohol y obtuvieron 60000 Hl de vinagre artificial. En 1912 se produjeron 55000 Hl de vinagre artificial, de ellos 25000 Hl en Bérgamo, 10000 Hl en Treviso, 4000 en Milán, 3000 en Padua, 3000 en Turín, 3000 en Bolonia y 7000 en varias otras regiones; el gobierno concedió un abono de 1160000 liras sobre la tasa del alcohol, por el destinado a la fabricación de vinagre artificial. En *Alemania* el 70 % del vinagre se obtiene del alcohol, y de éste en 1911-1912 se consumieron 41110 Hl puro y en 1912-13 sólo 23000 Hl.

En *España* se aplica al vinagre importado la misma partida de los aranceles que al ácido acético. La exportación española de vinagre fué de 1237 Hl en 1909 por 37124 ptas.; 1016 Hl en 1910 por 30489 ptas.; 1637 Hl en 1911 por 46549 ptas.; 1098 Hl en 1917, 5578 Hl en 1918, 9054 Hl en 1919 por 271620 ptas., especialmente destinado a Francia, y en pequeña proporción a Marruecos (zona española), Cuba y Argentina.

Derivados del ácido acético

Sales del ácido acético. Llámense *acetatos* y todas son solubles en agua (las menos solubles son el acetato de plata y el mercurioso). Fórmense fácilmente por saturación del ácido acético con óxidos o carbonatos

metálicos, previamente disueltos en agua; en cambio, el ácido acético puro, exento de agua o disuelto en alcohol, no descompone a los carbonatos alcalinos, y por esto el CO_2 precipita carbonato potásico de las soluciones *alcohólicas* de acetato potásico, dejando libre el ácido acético.

Mientras el ácido acético, aun en solución acuosa, se halla poco disociado, los acetatos lo están mucho más, y adicionados a las soluciones de ácido acético aún reducen más la disociación de éste y por lo tanto sus caracteres ácidos (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 140).

Acetato potásico (neutro) $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$. Funde a 229° y es soluble en agua y en alcohol. Obtiénese saturando con ácido acético una solución de bicarbonato potásico HKCO_3 y evaporando hasta sequedad. El *acetato ácido* $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$ se obtiene disolviendo el acetato neutro en ácido acético, del cual se separa en cristales que funden a 148° y se descomponen a 200° , dejando en libertad ácido acético privado de agua.

Conócese también un *acetato potásico biácido*, que funde a 112° , de la siguiente composición: $\text{CH}_3 \text{COOK}$, $2 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$.

El acetato neutro refinado costaba a unas 150 pesetas el quintal.

Acetato sódico $\text{CH}_3 \text{COONa}$. Cristaliza, en sus soluciones acuosas, con $3 \text{H}_2\text{O}$, funde a 100° y a temperatura superior pierde el agua, se solidifica, y en este estado funde a 319° .

En frío se disuelve algo en el alcohol (1 : 23) o en un peso igual de agua dando reacción débilmente alcalina y rebajando bastante la temperatura.

Prepárase saturando casi completamente el ácido acético piroleñoso con carbonato sódico y concentrando la solución (una vez separado el alquitrán que queda en la superficie) hasta 27°Bé ; por enfriamiento se separan cristales, y éstos se centrifugan; pero están siempre teñidos de color rojo pardo. Las aguas madres (que con facilidad forman moho) se evaporan a sequedad y se tuesta el residuo ligeramente con objeto de quemar los productos alquitranosos.

Más ventajosamente se prepara el acetato sódico bruto tratando la solución de acetato de calcio con sulfato sódico y en seguida con un poco de sosa para precipitar toda la cal: la solución, filtrada o decantada, se evapora hasta sequedad, se calienta el residuo a 250° , se disuelve de nuevo en agua, se concentra y se deja cristalizar.

Según *C. Bauer*, se puede obtener acetato de sodio puro, directamente del ácido piroleñoso, evitando la coloración pardo-rojiza de los cristales, si se satura el ácido con carbonato sódico y a la solución concentrada a 27°Bé , se agrega 2 % de sosa cáustica y luego se hace cristalizar en cubas de madera, bajas y anchas. Disuélvense los cristales una vez centrifugados y se satura la poca sosa cáustica libre con ácido acético técnicamente puro; hácese hervir para desprender el exceso de ácido, se concentra hasta 27°Bé y se deja cristalizar.

Como para la sal potásica, también se conocen para la sódica *acetatos ácidos*.

El acetato sódico sirve para preparar ácido acético puro, y se usa en tintorería, etc.

El acetato sódico bruto, rojo, según su pureza, se vendía antes de la

guerra europea desde 35 a 40 pesetas el quintal; el purificado, en cristales blancos (farmacopea), a 60-70 pesetas y el doble refinado, fundido y privado de agua, a 130 pesetas.

Acetato amónico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{NH}_4$. Obtiénese saturando en caliente el ácido acético glacial con una corriente seca de gas amoníaco o con carbonato amónico. Los cristales que se separan puros, funden a 113-114°; son muy solubles en agua sin ser demasiado higroscópicos, y la solución tiene reacción alcalina; la solución en ácido acético conduce a la separación de acetato ácido que funde a 66°. Es un sudorífico y disuelve el sulfato y el acetato de plomo. Úsase bastante en tintorería.

La solución comercial parda a 10° Bé, costaba a 50 pesetas el quintal; la solución pura a 10° Bé costaba a 62 pesetas. La sal químicamente pura, en cristales, costaba a 250 pesetas el quintal.

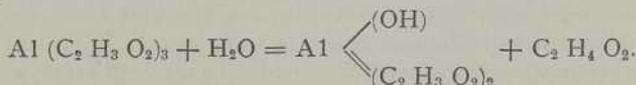
Acetato de calcio $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. La preparación del producto comercial ya fué descrita en la pág. 413. El producto puro se obtiene por cristalización reiterada en el agua y costaba hasta 120 pesetas el quintal. La solubilidad en agua disminuye al elevarse la temperatura hasta alcanzar un cierto mínimo, y después crece.

Acetato ferroso $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Fe}$ (*pirolignito de hierro*). El producto bruto, usado como mordiente en tintorería y en el estampado de tejidos, se obtiene haciendo reaccionar ácido piroleñoso con limaduras de hierro, o bien con pirolignito de calcio y una solución concentrada de sulfato ferroso; las substancias alquitranosas que contiene lo preservan de la oxidación.

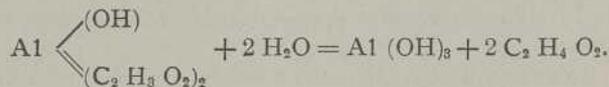
En solución a 20° Bé se vendía a 15 pesetas el quintal; a 30° Bé, a 22 pesetas. El producto puro se obtiene disolviendo hidrato de hierro recién preparado en ácido acético al 30 %.

Acetato férrico $\text{Fe} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_3$. Úsase como mordiente en tintorería y se obtiene tratando la sal ferrosa con acetato sódico. Da una solución pardo-rojiza en frío, pero en caliente, con mucha agua, se separa acetato férrico básico en masa pardo-rojiza, $\text{Fe} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2 \text{OH}$, que es la que fija las materias colorantes.

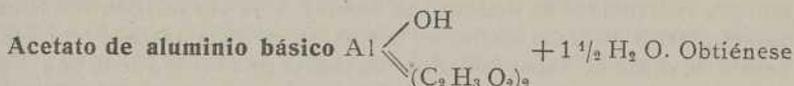
Acetato de aluminio neutro $\text{Al} (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_3$. Se obtiene del sulfato de alúmina con la correspondiente cantidad de acetato de plomo. Conócese sólo en solución, y con el tiempo se descompone espontáneamente en ácido acético y acetato básico:



Haciendo hervir la solución se separa hidrato de aluminio, $\text{Al} (\text{OH})_3$, y ácido acético:



Úsase en tintorería, en el estampado de tejidos y en la preparación de tejidos impermeables. Para estos últimos la tela se embebe primero con solución de acetato de alúmina y luego se somete a la acción del calor o del vapor y así se separa $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se deposita en los poros de los tejidos, impermeabilizándolos para el agua.



cristalino evaporando con cautela el acetato neutro a una temperatura que no exceda de 38° ; es soluble en agua. De las soluciones diluidas (4.5%) de acetato neutro, se separa también con el tiempo sobre las paredes del vaso un acetato básico con $2 \text{H}_2\text{O}$ ó $2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, en forma de costras como porcelana, insolubles en agua.

Sirve, como la sal neutra, en tintorería, estampado de tejidos, etc.

Acetato de plata $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{Ag}$. Obtiénese cristalizado agregando nitrato de plata a una solución concentrada de un acetato (p. ej. acetato amónico). Es una sal característica, que cristaliza en agua en agujas brillantes (solubilidad, 1 : 100 a 20° ; 2,5 : 100 a 80°). Calcinándolo en un crisol de porcelana, deja, como todas las sales orgánicas de plata, plata metálica pura.

Acetato de plomo neutro $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (*azúcar o sal de Saturno*). Forma tablas o cristales monoclinicos, tiene un sabor dulzaino desagradable, es venenoso, presenta reacción débilmente ácida. Es algo soluble en alcohol, pero más en agua (a 15° , una parte en 1,5 partes de agua; a 40° , en partes iguales; a 100° , 1 parte en 0,5 parte de agua). Pierde su agua de cristalización con ácido sulfúrico o a 100° , y a más de 200° entra en fusión.

Empléase como mordiente en la tinte y en el estampado de los tejidos, sirve para preparar diversas sales y colores de plomo, además de algunos productos farmacéuticos, y se utiliza para volver secante en caliente el aceite de linaza para barnices.

Italia, en 1904, produjo 450 quintales; en 1906, 800 quintales; en 1908, 1400 quintales; en 1911, 2000 quintales por 132000 liras; en 1914, 390 quintales, y en 1915, 2000 quintales por 305000 liras. Alemania exportó 17655 quintales en 1905 y 20780 quintales en 1906, por valor 1300000 pesetas 16775 quintales en 1909, 12880 en 1910, 20800 en 1911, 16639 en 1912 y 16239 en 1913.

El producto refinado cristalizado se vendía antes de la guerra a 60-70 pesetas el quintal; el químicamente puro a 90 pesetas.

El método mejor de preparación industrial es el indicado por *Bauschlicher-Bauer* (1892-1905) empleando ácido acético al 60%, comercialmente puro (ensayos: págs. 402 y 416) y litargirio puro con 99% de PbO (1).

Se usa una tina de madera (pino de Boston), provista de tapa con cie-

(1) No debe contener hierro, que luego tiñe los cristales de acetato, ni alúmina, que dificulta las filtraciones.

rre perfecto, y que lleva tres aberturas: una central, para dar paso al árbol del agitador de madera; una lateral, enlazada a un serpentín de cobre, enfriado exteriormente por agua, para condensar los vapores de ácido acético, y la tercera para el paso del cuello de un embudo grande de madera, que desemboca bajo la tapa y permite dejar caer el litargirio sobre un cilindro distribuidor de madera con dientes. Una vez introducida la cantidad requerida de ácido acético en la tina, se calienta hasta 60° con un serpentín de cobre de vapor indirecto, dispuesto en el fondo de la tina; entonces se empieza a verter el litargirio, en la proporción de 103 Kg por 100 Kg de ácido acético (al 60 %); cada quintal de litargirio requiere casi una hora para disolverse si el agitador está siempre en movimiento y la temperatura no excede de 65°. La solución indica entonces 70-72° Bé, y si no fuese ácida, se acidularía ligeramente con ácido acético (1), y se agregan las aguas madres de las operaciones anteriores (35-37° Bé), de modo que la densidad se mantenga a 50-52° Bé. Se envía después la solución a 65° a clarificarse en un par de tinajas de madera, bien cerradas, en las cuales hay un palo horizontal que lleva tiras de plomo suspendidas en el líquido, con objeto de precipitar los vestigios de cobre que se encuentran en la solución.

A las 5 ó 6 horas se pasa la solución a través de un filtro-prensa de bastidores y canales de madera y se deja después cristalizar en cajones de madera durante 8-10 días, es decir, hasta que las aguas madres indican una densidad de 35° en invierno ó 37° Bé en verano.

Una vez decantadas las aguas-madres, la masa de pequeños cristales (de soluciones más concentradas y más calientes se obtienen cristales más gruesos) se pasa a centrifugas de cobre y después se deseca en el vacío en cajas de madera dispuestas en un aparato especial, a una temperatura no superior a 30° (2).

Acetato de plomo monobásico (o *subacetato de plomo*) $(C_2 H_3 O_2)_2 Pb + PbO + H_2O$ y **acetato de plomo bibásico** $(C_2 H_3 O_2)_2 Pb + 2 PbO$. Se obtienen fundiendo en baño maría el acetato neutro con menor o mayor cantidad de litargirio (para el acetato monobásico 3 : 1); la primera sal básica es muy soluble en agua; la segunda es poco soluble (a 20°, 1 : 18; a 100°, 1 : 5,5).

El *acetato de plomo ofical* (o *agua vegeto-mineral*) es una solución de

(1) Si existiese acetato básico de plomo, se entorpecería la cristalización siguiente; su presencia se descubre por el enturbiamiento que se produce al mezclar un poco de solución de acetato de plomo con un volumen igual de solución de sublimado corrosivo al 1 %.

(2) El *análisis del acetato de plomo* se verifica disolviendo 5 gr en agua, precipitando el plomo con un ligero exceso, medido, de ácido sulfúrico normal llevando el volumen a 250 cm³ y agregando todavía un volumen de agua aproximadamente igual al volumen del precipitado. En 50 cm³ de la porción filtrada se precipita el exceso de H₂ SO₄ con BaCl₂, pesando luego el BaSO₄ resultante, para calcular cuánto ácido sulfúrico ha quedado combinado primero con el plomo. En otros 50 cm³ del líquido filtrado se valora con potasa cáustica normal la acidez total debida al ácido acético y al exceso de ácido sulfúrico; restando éste, se tiene el ácido acético que estaba combinado con el plomo formando el acetato. Para más detalles véase *Villavecchia*, Química analítica aplicada, tomo I.

acetato monobásico (2%) que se usa en medicina. El del comercio se usa para cargar la seda, para decolorar los zumos vegetales, para preparar el albayalde y el acetato de aluminio. La sal, sin agua de cristalización, costaba a 130 pesetas el quintal.

Acetato crómico normal $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obtiene tratando el acetato de calcio o de plomo con alumbre de cromo o sulfato crómico. La solución obtenida es violeta y en caliente se vuelve verde, pero no llega a descomponerse.

El **acetato básico de cromo** se obtiene como el anterior, pero usando sulfato básico de cromo, o bien agregando amoníaco o hidrato o carbonato sódico a la solución del acetato normal. La basicidad aumenta con la cantidad de álcali, y de $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5$. OH se pasa gradualmente al compuesto más básico $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{OH})_4$ y aun otros. Cuanto más básico es el acetato, en tanta mayor cantidad se descompone por la ebullición, y por lo tanto se puede usar más fácilmente como mordente en tintorería y mejor en el estampado, porque por la acción reductora de las fibras textiles o de las materias colorantes o de otras sustancias orgánicas agregadas a los ingredientes de la tintura, se separa el verdadero mordente $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que da lacas estables con las materias colorantes (alizarina, hemateína del campeche, etc.).

Las soluciones de acetato de cromo comercial a 20° Bé se vendían a 40 pesetas el quintal; a 40° Bé, hasta a 70 pesetas; la sal sólida, a 150 pesetas; el acetato químicamente puro costaba a 10 pesetas el kilo.

Acetato estannoso $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$. Obtiénese tratando SnCl_2 con acetato de plomo, o disolviendo hidrato estannoso, recién precipitado, en ácido acético diluido. Su solución se usa como mordente o corroyente en el estampado del algodón con colores substantivos.

En solución a $20-22^\circ$ Bé costaba a 60 pesetas el quintal.

Acetato de cobre neutro $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*cardenillo cristalizado* o *crisales de Venus*). Obtiénese disolviendo el acetato básico (verdadero cardenillo) en ácido acético, o mejor descomponiendo una solución de sulfato de cobre con acetato de plomo. Forma prismas clinorrómbicos de color verde subido, solubilísimos en agua caliente (1 : 5) y en alcohol. Usase en medicina y fué también propuesto para combatir el peronospora (mildiu) de las vides. Costaba antes de la guerra a 3 pesetas el kilogramo.

Acetato de cobre básico $2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{OH}] + 5\text{H}_2\text{O}$ (*cardenillo*). Se obtiene superponiendo tiras de cobre interpuestas en franelas bañadas en vinagre caliente o ácido acético u orujos ácidos. Las costras de acetato se destacan de las tiras y se entregan al comercio en panes secos ó con 30-40% de humedad. Forma agujas o escamitas cristalinas azules que al aire eñorecen y se vuelven verdes, porque pierden agua.

Es poco soluble en el agua, y calentado en seco desprende vapores de ácido acético y de agua. Cuando está puro, es completamente soluble en un exceso de solución de carbonato amónico.

Habíase usadó mucho como color, y hoy se emplea en la preparación del verde de *Schweinfurt* (arseniato cuproacético $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{CuAs}_2\text{O}_4$) mezclándolo en la proporción requerida con una solución de anhídrido arsenioso y obteniendo así una hermosa materia colorante verde, algo usada todavía en la práctica, pero muy venenosa, porque en contacto del aire desprende AsH_3 .

El acetato básico en panes o bolas costaba a 150 pesetas el quintal; en polvo refinado 200-250 pesetas.

Ácido propiónico $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, o sea $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

Puede obtenerse saponificando el cianuro de etilo (pág. 359) o del lactato de calcio mediante ciertos fermentos; pero se prepara ordinariamente haciendo fermentar el salvado de trigo, o extrayéndolo del ácido piroleñoso bruto, porque se forma en pequeña cantidad en la destilación seca de la madera; se obtiene con facilidad también oxidando el alcohol propílico normal con anhídrido crómico. De algunos años a esta parte se prepara por el procedimiento de *Effront*, partiendo de las vinazas de las *melaças* de azúcar de remolacha: de 1000 Kg de melazas se obtienen 75 Kg de sulfato amónico y 95-120 Kg de ácidos grasos, entre los cuales abunda el ácido propiónico (véase capítulo del azúcar).

Se halla formado en el sudor, en los frutos de gíngkobiloba y en el alquitrán de colofonia.

Es un líquido de peso específico 0,996 a 19°, semejante al ácido acético hasta por el olor y por sus propiedades físicas y químicas hasta el punto de ser imposible separar estos dos ácidos por destilación y rectificación, debiendo para lograrlo recurrirse al uso de una sal de plomo para formar un *propionato básico de plomo* $3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Pb} + \text{PbO}$ muy poco soluble en agua en caliente, pero soluble en frío. Hierve a 141° y se solidifica a -22°. Forma sales cristalizadas, solubles en el agua; sus éteres huelen a frutas.

El ácido propiónico químicamente puro costaba a 40 pesetas el Kg, como sus éteres; el del comercio costaba 18 pesetas, pero actualmente con el procedimiento de *Effront* se obtiene un ácido propiónico industrial mucho más económico, que en la práctica puede substituir al ácido fórmico y al ácido acético, los cuales son también más difíciles de purificar.

Ácidos butíricos $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Conócense los dos isómeros, de diversa estructura, previstos teóricamente, y su fórmula de constitución se deduce de sus síntesis.

1. **Acido butírico normal** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (*butanoico* o *ácido propilcarbónico* o *ácido butírico de fermentación*). Es el más importante de los dos isómeros. La manteca natural contiene 4-5 % de este ácido, en estado de ester glicérico; se encuentra en el sudor y también en los excrementos sólidos y en el queso en descomposición, así como en los productos de fermentación de la glicerina.

En lugar de prepararlo por los métodos sintéticos (pág. 389), prácticamente se obtiene por la fermentación butírica del engrudo de almidón en presencia de un poco de ácido tartárico y por adición, durante algunos días, de carne o queso en putrefacción (hoy día se prepara también con cultivos de bacterias especiales: *bacillus butyricus*; cuando la fermentación es provocada por una inseminación impura, como las citadas, se produce primero, por la acción de otros microorganismos, ácido láctico, que en seguida es transformado por el bacilo butírico). También se extrae de la leche magra agriada: se trata con mármol en polvo y el lactato de calcio se transforma en butirato de calcio, luego éste en sal sódica, y finalmente se pone en libertad el ácido butírico mediante ácido sulfúrico. Se obtiene hoy día de las melazas de azúcar por el procedimiento de Effront.

Forma un líquido aceitoso de peso específico 0,958 a 14°, que hierve a 162° y se solidifica en escamas a 19°. Es soluble en agua, en alcohol y en éter, y arde con llama azulada. Da sales poco solubles, que pueden obtenerse cristalizadas.

El *butirato de calcio* $(C_4 H_7 O_2)_2 Ca + H_2O$ es menos soluble en agua caliente que en la fría.

Los éteres tienen olor agradable de fruta y sirven para fabricar ron artificial. El ácido butírico comercial, concentrado, costaba antes de la guerra a 5 pesetas el Kg; el de 50 %, 3 pesetas, y el químicamente puro (100 %) 7,30 pesetas. Los éteres concentrados, de 3 a 6 pesetas el Kg.

2. **Ácido isobutírico** $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} . COOH$ (*2-metilpropanoico* o *ácido*

dimetilacético). Es semejante al anterior, pero menos soluble en el agua; hierve a 154° y se solidifica a -79°. Hállase libre en las raíces del árnica y en las algarrobas, y como éter en el aceite de camomila. Obtiénese por los procedimientos sintéticos ordinarios y resiste menos que el normal a la acción de los oxidantes.

El ácido puro costaba a 50 pesetas el Kg; el comercial costaba la mitad.

Su *sal de calcio* $Ca (C_4 H_7 O_2)_2$ es más soluble en agua caliente que en la fría.

Ácidos valeriánicos $C_5 H_{10} O_2$

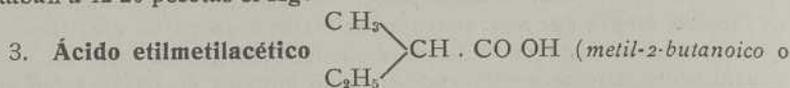
Conócense los cuatro isómeros del ácido valeriánico o valérico teóricamente previstos.

1. **Ácido valeriánico normal** $CH_3 . (CH_2)_3 . CO_2 H$ (*pentanoico* o *ácido propilacético*). Es un líquido denso (peso específico 0,956 a 0°) que hierve a 185° y se solidifica a -58°,5. Obtiénese sintéticamente del ácido propilmalónico o del cianuro de butilo y se encuentra también en el ácido piroleñoso. Es poco soluble en agua. El puro costaba a 50 céntimos el gramo.

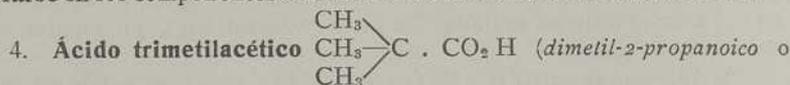
2. **Ácido isovaleriánico** $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} . CH_2 . CO_2 H$. Hállase libre o en estado de éter en los animales (grasa del delfín, sudor de los pies, etc.)

y en los vegetales (raíces de *valeriana officinalis*) y de éstos se extrae hirviéndolos con solución de sosa o destilando con agua en presencia de ácido fosfórico.

Es un líquido (densidad 0,947 a 0°) que hierve a 174° y es sólido a -51°. Tiene olor desagradable de queso pasado. Obtiene a menudo oxidando el fuselol con bicromato y ácido sulfúrico. El puro costaba a 120 pesetas el Kg. Los esteres se usan como *esencias artificiales de frutas* y costaban a 12-20 pesetas el Kg.



ácido valerianico activo). Es ópticamente activo, porque contiene un átomo de carbono asimétrico (pág. 28) y acompaña ordinariamente al ácido isovalerianico. La mezcla inactiva de los dos ácidos de signo contrario puede desdoblarse en los componentes activos con la sal de brucina. Hierve a 174°.



ácido pivalnico o piválico). Es sólido, funde a 35° y hierve a 163°; por su olor se asemeja al ácido acético. Puede obtenerse del cianuro butílico terciario.

Ácidos más elevados

De los numerosísimos isómeros teóricamente posibles y de los muchos prácticamente conocidos, recordaremos sólo algunos de los más importantes, que se encuentran en la Naturaleza y tienen generalmente número par de átomos de carbono y estructura normal.

Ácido caprónico normal (o *caproico*) $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$ cuya fórmula de constitución es: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO OH}$. Es un líquido que hierve a 205° y se solidifica a -1°5. Es volátil con vapor de agua; tiene olor desagradable de manteca rancia y se halla libre en el queso de Limburgo, en el aceite de coco y como glicérido en la manteca de cabra. Fórmase por oxidación de los albuminoides y de los ácidos grasos más elevados (aun de los no saturados).

Ácido eptílico $\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$ o bien $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ (*eptanoico* o *ácido enántico* o *enanílico*). Fórmase descomponiendo por oxidación el aceite de ricino u oxidando el *enantol* (aldehído). Es un líquido que hierve a 220° y es sólido a -20°. A diferencia de los homólogos inferiores, comienza a presentar olor á grasa.

Ácido caprónico $\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$ o bien $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. Es sólido a 16°5 y hierve a 237°5. Se encuentra en el aceite de coco y como glicérido en la manteca común y en la de cabra.

Ácido nonílico $\text{C}_9 \text{H}_{18} \text{O}_2$ o sea $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ (o *ácido pelargónico*). Es líquido y hierve a 254°. Fórmase oxidando el ácido oleico o des-

componiendo con álcalis diluidos el oxonuro del ácido oleico (Molinari y Soncini, 1905). Se encuentra en el *pelargonium roseum*.

Ácido caprínico $C_{10}H_{20}O_2$, o bien $CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ (ácido capríco). Es sólido, funde a $31^{\circ},4$ y hierve a 200° con presión reducida (100 mm de mercurio). También se encuentra en el aceite de coco y en la manteca de cabra.

Ácido undecílico $C_{11}H_{22}O_2$ o sea $CH_3 (CH_2)_9 \cdot CO_2H$. Destilando a presión reducida el aceite de ricino se forma el ácido undecilénico $C_{11}H_{20}O_2$, no saturado, que por reducción con H da el ácido undecílico. Funde a 28° y hierve a 225° a presión reducida (100 mm).

Ácido laurínico $C_{12}H_{24}O_2$ o sea $CH_3 (CH_2)_{10} CO_2 H$ (o ácido láurico). Es sólido, funde a 44° y hierve a 225° a presión reducida (100 mm). Hállase en el aceite de laurel, como glicérido.

Ácido mirístico $C_{14}H_{28}O_2$ o bien $CH_3 (CH_2)_{12} \cdot CO_2H$. Funde a 54° y hierve a 248° a presión reducida (100 mm). Hállase como glicérido (*miristina*) en la *mirística moschata* (manteca de nuez moscada) y en la hiel de buey; abunda en la grasa de las semillas de la *virola venexuelensis*.

Ácido palmítico $C_{16}H_{32}O_2$ o sea $CH_3 (CH_2)_{14} \cdot COOH$ (*exadecanoico*). Forma una masa blanca, bastante lustrosa, que fácilmente se reblandece y funde a $62^{\circ},6$. Es insoluble en agua; de la solución alcohólica se separa cristalizado en escamas o agujas. Hierve inalterado a 268° si la presión se ha reducido a 100 mm; o bien hierve entre 339° y 356° , a la presión ordinaria, pero descomponiéndose parcialmente.

Es uno de los componentes normales de las grasas animales y vegetales en las cuales se encuentra en estado de glicérido (*palmitina*), y se obtiene fácilmente, junto con el ácido oleico, del aceite de palma, por saponificación, y descomponiendo el jabón resultante y purificando el ácido palmítico por cristalización fraccionada. La *cera vegetal japonesa* está formada casi exclusivamente por palmitina. Del tratamiento industrial de las grasas y de los aceites para la extracción de los correspondientes ácidos (palmítico, esteárico, oleico) hablaremos más adelante, en el capítulo dedicado a la fabricación de jabones y bujías.

El ácido palmítico industrial lleva también el nombre impropio de *palmitina* y se fabrica además fundiendo ácido oleico con hidrato potásico según la reacción de *Warrentrapp*: $C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = H_2 + CH_3CO_2K + C_{16}H_{31}O_2K$ (palmitato potásico, que tratado con un ácido mineral dará ácido palmítico).

Sus sales alcalinas (*jabones*) son solubles en alcohol y en agua, pero diluyendo mucho las soluciones acuosas se separa una sal ácida y queda álcali en libertad. Mientras el peso molecular de estos jabones resulta casi normal en solución alcohólica, la solución acuosa sometida a la ebulloscopia resulta sin elevación del punto de ebullición, lo cual equivale a decir que los jabones, en solución acuosa, se comportan como coloides (*Química inorgánica* tomo I, pág. 148).

Las otras sales (*palmitatos*) son insolubles en agua y parcialmente solubles en alcohol, y de todas puede obtenerse el ácido tratándolas con ácidos minerales.

El producto comercial se vendía, antes de la guerra a 100 pesetas el quintal; el refinado a 200 pesetas; y el doble refinado purísimo, a 32 pesetas el Kg.

Ácido margárico $C_{17}H_{34}O_2$ o sea $CH_3(CH_2)_{15}CO_2H$. Creyóse durante mucho tiempo que existía en las grasas, confundiendo con él una mezcla de ácido palmítico C_{16} ... y esteárico C_{18} ... Se obtiene sintéticamente saponificando el cianuro de cetilo $C_{16}H_{33}CN$ y por otros procedimientos. Funde a 60° , y destila sin alteración a 277° si se reduce la presión a 100 mm de mercurio.

Ácido esteárico $C_{18}H_{36}O_2$ o sea $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. De este ácido, que lleva también impropriamente el nombre comercial de *estearina* (y entonces está mezclado con ácido palmítico) hablaremos extensamente en el capítulo destinado a la fabricación de bujías y entonces veremos cómo se separa del ácido oleico que siempre le acompaña.

En estado de glicérido es uno de los componentes principales de las grasas y de los aceites, junto con el ácido oleico, y se obtiene industrialmente sobre todo del sebo de buey.

Sintéticamente se puede obtener del ácido oleico mediante reducción con hidrógeno y así queda demostrada también su constitución, una vez conocida la del ácido oleico.

Forma una masa blanca, no muy dura, que funde a $69,3$ y cristaliza, al separarse del alcohol, en escamas lustrosas. Hierve sin alteración a 287° si la presión se ha reducido a 100 mm, o bien entre 359 y 383° a la presión ordinaria, pero con descomposición parcial.

Es insoluble en agua, poco soluble en bencina de petróleo y soluble en alcohol, en éter, en benzol y en sulfuro de carbono.

Las propiedades de sus sales son análogas a las de las sales del ácido palmítico. Las sales de plomo de los ácidos grasos tan elevados como éstos, se obtienen haciendo hervir directamente las grasas o los aceites que los contienen con óxido de plomo y agua. Así se obtienen los llamados *emplastos* usados en medicina y en las fábricas de barnices. El ácido esteárico fundido y bien amasado con yeso forma una especie de *marfil artificial*.

Italia, en 1906 importó 17080 quintales de ácido esteárico; en 1908, 12500 quintales, en 1910, 14450 quintales por 1589000 liras, 6211 quintales en 1912, 9203 en 1913 por 975500 liras, 6980 quintales en 1914, 4235 en 1915, 1189 en 1916, 578 en 1917, 1521 en 1918 por 494325 liras, procedente especialmente de Francia, de Inglaterra y de Bélgica.

Ácido cerótico o cerotínico $C_{26}H_{52}O_2$. Se encuentra libre en la cera de abejas (junto con *ácido meltsico* $C_{30}H_{60}O_2$); como éter en la cera china y como glicérido en la suarda de la lana. Con los oxidantes da varios ácidos de peso molecular más bajo. Funde a $78,5$.

II. Ácidos grasos monobásicos no saturados

A. Serie oleica o acrílica $C_n H_{2n-2} O_2$

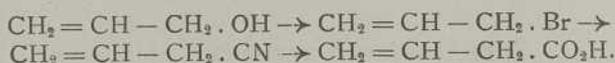
(ácidos olefincarbónicos)

Fórmula bruta	NOMBRE DEL ÁCIDO	Fórmula de constitución	Punto de fusión	Punto de ebullición	
$C_3 H_4 O_2$	Ácido acrílico	$CH_2:CH.CO_2H$	13°	140°	
$C_4 H_6 O_2$	Ácidos crotónicos	ác. vinilacético . . .	$CH_2=CH.CH_2CO_2H$	-39°	168°
		ác. crotónico sólido .	$CH_3.CH=CH.CO_2H$ <i>cis</i>	+72°	181°
		ác. crotónico líquido .	$CH_3.CH=CH.CO_2H$ <i>trans</i>	+15°,5	169°
		ác. metacrílico . . .	$CH_2:C \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$	+16°	161°
$C_5 H_8 O_2$	3 isómeros de estructura y un estereo-isómero	Ác. angélico .	CH_3-C-CO_2H	+45°	185°
			$CH_3-\overset{\parallel}{C}-H$		
		Ác. tiglico . .	CH_3C-CO_2H	+65°	198°,5
		$H-\overset{\parallel}{C}-CH_3$			
$C_8 H_{10} O_2$	(no se conocen todos los estereo-isómeros) : Ácido pirote-réptico . . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C=CH.CH_2.CO_2H$	-15°	207°	
$C_7 H_{12} O_2$	(idem) : Ácido γ -alilbutírico .	$CH_2:CH.(CH_2)_4.CO_2H$	-	226°	
$C_7 H_{12} O_2$	(idem) : Ácido teracrílico . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C=C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$	-	218°	
$C_{10} H_{18} O_2$	(idem) : Ácido citronélico . . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C-(CH_2)_9 \begin{matrix} CH \\ \\ CH_3 \end{matrix} .CH_2-CO_2H$	-	152° a 18 mm	
$C_{11} H_{20} O_2$	(idem) . Ácido undecilénico .	$CH_2:CH.(CH_2)_8.CO_2H$	+24°,5	213°,5 a 100 mm	
$C_{16} H_{30} O_2$	(idem) : Ácido hipogeico . .	$CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_6.CO_2H$	-	-	
$C_{18} H_{34} O_2$	(idem)	Ácido oleico	$H-\overset{\parallel}{C}-(CH_2)_7.CH_3$	+14°	233° a 10 mm
		Ácido elaidínico . . .	$H-\overset{\parallel}{C}-(CH_2)_7.CO_2H$	+51°	225° a 10 mm
$C_{18} H_{34} O_2$	(idem)	Ácido isooleico . . .	$CH_3.(CH_2)_6.CH:CH.(CH_2)_6.CO_2H$	44°	-
		Ácido oleico $\Delta \alpha \beta$. .	$CH_3(CH_2)_{14}CH:CH.CO_2H$	58°	-
		Ácido erúxico	$CH_3(CH_2)_7.CH:CH(CH_2)_{11}.CO_2H$	+34°	254°,5 a 10 mm
$C_{22} H_{42} O_2$	(idem)	Ácido brasidínico . . .	idem	+65°	256° a 10 mm
		Ácido isoerúxico . . .	idem	+55°	-

La importancia de estos ácidos estriba en el hecho de que algunos de ellos se encuentran en muchas grasas y aceites, en estado de glicéridos.

Procedimiento general de formación. De los diversos métodos de preparación citaremos los siguientes como más importantes:

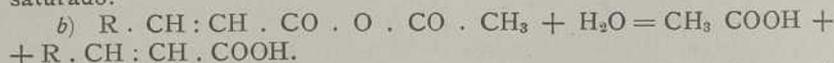
1. Los derivados halogenados no saturados de los alcoholes no saturados se pueden transformar en cianuros, los cuales por simple saponificación (pág. 359) dan el correspondiente ácido:



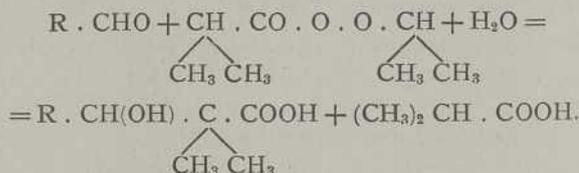
2. Oxidando los alcoholes y los aldehidos no saturados con oxidantes poco enérgicos (óxido de plata u oxígeno del aire) que no destruyan el doble enlace: el alcohol alílico y la acroleína dan ácido acrílico.

3. Es importante y de alcance general la *reacción de Perkin* aplicada especialmente en la serie aromática, pero válida también para la serie grasa: calentando un aldehido con la sal sódica de un ácido graso saturado en presencia de un anhídrido (p. ej. anhídrido acético) y tratando luego con agua, se forma el ácido saturado correspondiente al aldehido empleado y un ácido no saturado que tiene siempre el doble enlace entre los átomos de carbono α y β , siendo α el átomo contiguo al carbonilo CO. Si indicamos con R la cadena unida al grupo aldehídico, podemos seguir esta importante reacción en las siguientes fases intermedias, consideradas como las más probables:

a) $R \cdot \text{CHO} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (anhídrido acético), por probable condensación aldólica — $R \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$: a la formación de este compuesto inestable sigue la inmediata separación de H_2O , con formación de $R \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, y por subsiguiente tratamiento de este producto con agua se obtiene el ácido no saturado:



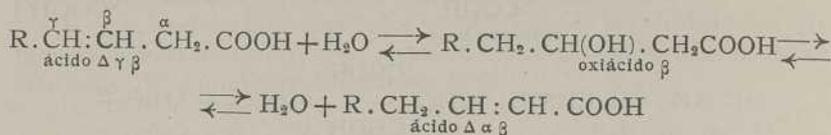
Es evidente que si el átomo de carbono contiguo al carbonilo, en el anhídrido de que se parte, contiene un solo átomo de hidrógeno, será posible la primera parte de la reacción, pero no la segunda, y entonces se llegará solamente a un oxiácido saturado:



En todas estas reacciones, es indispensable la presencia de la sal sódica arriba señalada, pero aún no se ha podido elucidar cuál es su verdadera acción.

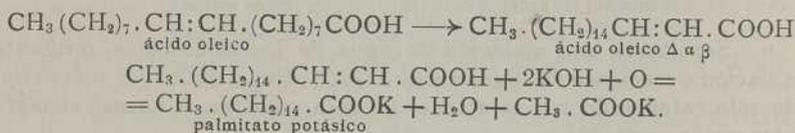
4. Análoga a la *síntesis de Perkin* es la reacción entre un aldehido (o un ácido α -cetónico $R \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \text{OH}$ que quizás separando CO_2 en la reacción da aldehido) y el ácido malónico, en presencia de ácido acético glacial, que conduce a una mezcla de ácidos monobásicos no saturados, con doble enlace en α - β o en β - γ y al desprendimiento simultáneo de CO_2 :

ácido formado como producto intermedio; o más precisamente, en esta reacción se establece un equilibrio químico (proceso reversible):

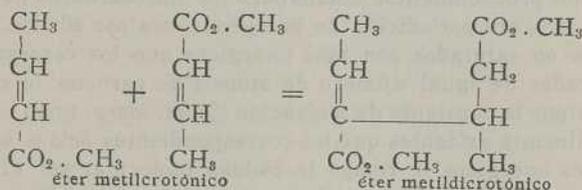


En general, en esta reacción la tendencia es mayor en el sentido de la formación del ácido $\Delta \alpha \beta$ que en el contrario; diríase casi que el carboxilo ejerce cierta atracción sobre el doble enlace.

Fundiendo un ácido no saturado, con potasa y sosa cáustica, ocurre primero el cambio de lugar del doble enlace, con formación de un ácido $\Delta \alpha \beta$, e instantáneamente la nueva molécula se rompe por el doble enlace engendrando ácido acético y otro ácido saturado. Habíase creído que el doble enlace ya se encontraba, en el compuesto primitivo, en el punto por el cual se rompía la cadena por la acción de la potasa cáustica, y por esto había sido interpretada erróneamente la constitución de diversos compuestos no saturados. Por ejemplo, al ácido oleico se atribuía, hasta hace pocos años, una constitución con el doble enlace en la posición $\Delta \alpha \beta$, porque por fusión con potasa daba cuantitativamente ácido palmítico y ácido acético. Pero hoy día está demostrado que el ácido oleico tiene el doble enlace en medio de la molécula y por consiguiente la acción de la potasa cáustica produce una transposición del doble enlace antes de que la molécula se rompa:



Los ácidos de la serie oleica o acrílica, como en general los compuestos no saturados, tienen tendencia a *polimerizarse*; por simple acción del alcoholato sódico sobre el éter del ácido crotonico, junto con otras reacciones, se verifica la siguiente:



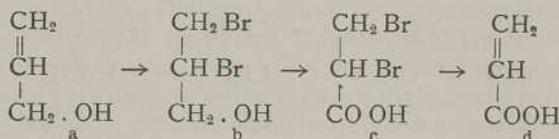
Los casos de *estereoisomería* en los compuestos no saturados ya fueron señalados en las páginas 31 y 32, y aquí sólo diremos que de los dos estereoisómeros correspondientes a la misma fórmula uno es más estable que otro, y el más inestable se transforma fácilmente y directamente en el más estable (el fenómeno inverso sólo se verifica por vía indirecta) por simple calentamiento, o por la acción del SO_4H_2 concentrado o de NaOH , o de un poco de ácido nitroso o vestigios de bromo, bajo la influencia de la luz.

Ácido acrílico C₃ H₄ O₂

(*propenoico*) CH₂:CH.COOH

Fué preparado por primera vez (*Redtenbacher* 1843) oxidando la acroleína CH₂:CH.CHO con óxido de plata. Hoy día se llega más fácilmente al mismo resultado por vía indirecta, haciendo actuar primero el HCl gaseoso, que da el aldehído β-cloropropiónico CH₂Cl.CH₂.CHO y éste por oxidación con ácido nítrico se convierte en ácido β-cloropropiónico CH₂Cl.CH₂.COOH, del cual se elimina HCl por simple ebullición con una solución de álcali y así resulta como producto final el ácido acrílico.

Otra síntesis conveniente es la siguiente: el alcohol alílico (*a*) da con bromo alcohol dibromopropílico (*b*) y éste por oxidación da el ácido α-β dibromopropiónico (*c*), el cual, por la acción del Zn en presencia de agua o de H₂SO₄ diluido, o bien por la acción de una solución de KI o también mediante cobre reducido (que contenga hierro) expulsa el bromo y forma el ácido acrílico (*d*):



El ácido acrílico es un líquido soluble en agua, de olor irritante, semejante al del ácido acético, de peso específico 1,0621 a 16°; hierve a unos 140°, polimerizándose y en frío da cristales tabulares que funden a 13°. Con H naciente se transforma en ácido propiónico; con potasa fundida da ácido acético y ácido fórmico.

Ácidos crotónicos C₄ H₆ O₂

Teóricamente, se pueden tener varios ácidos isómeros no saturados, entre los cuales dos son estereoisómeros y los otros son isómeros de estructura. En realidad se han preparado los siguientes ácidos:

a) CH₂:CH.CH₂COOH ácido *vinilacético*;

b α) $\begin{array}{l} \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ ácido β-metilacrílico *cis* (o ácido crotónico sólido);

b β) $\begin{array}{l} \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ || \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$ ácido β metilacrílico *trans* (o ácido crotónico líquido);

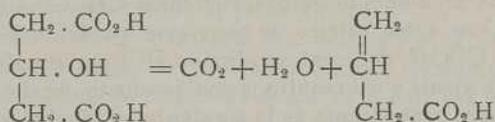
c) CH₂:C $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ ácido metil-metilen-acético o ácido α-metilacrílico.

A la fórmula general $C_4H_6O_2$ corresponde también el ácido etilenacético o trimetilencarbónico

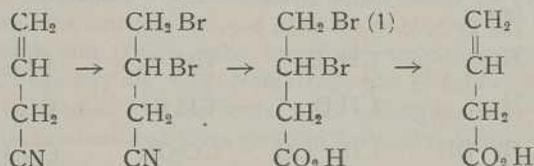
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

pero éste no corresponde a la serie de los ácidos olefinarcarbónicos, porque en la molécula no existen dobles enlaces y por esto será estudiado entre los compuestos cíclicos.

a) **Ácido vinilacético** $C_4H_6O_2$ o sea $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*1-buten-oico*). Puede prepararse destilando en el vacío el ácido β -oxiglutarico:



o también, bromurando primero (con Br disuelto en CS_2) y saponificando el cianuro de alilo y expulsando de nuevo el bromo con polvo de zinc en alcohol, según los siguientes pasos:



El ácido vinilacético es un líquido muy higroscópico que se solidifica por fuerte enfriamiento; funde a -39° y hierve a 163° . Su sal de calcio $(C_4H_5O_2)_2Ca \cdot H_2O$ cristaliza de su solución acuosa, en agujas brillantes.

Hervido con ácido sulfúrico al 5% se transforma en ácido crotónico sólido: $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow CH_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$.

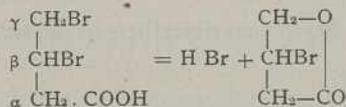
La misma transposición del doble enlace se obtiene por ebullición con sosa cáustica, pero se forma simultáneamente y en preponderancia, ácido β -oxibutírico.

b α) **Ácido crotónico ordinario o sólido** $C_4H_6O_2$ o bien

$$\begin{array}{c} \text{H-C-CO}_2\text{H} \\ || \\ \text{H-C-CH}_3 \end{array}$$

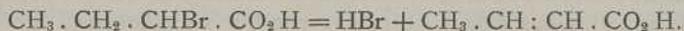
(o ácido β -metilacrilico-cis o ácido etilidenacético-cis o impropriadamente ácido α -crotónico). Su constitución se puede deducir también de la síntesis que

(1) Hirviendo con agua este ácido β - γ -dibromobutírico se obtiene una lactona β -bromobutírica:



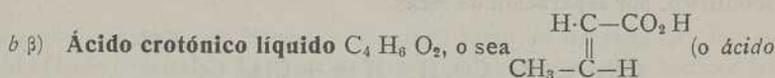
Las lactonas, en general, no se forman con los ácidos bromurados en situación α o β sino sólo con los bromurados en situación γ . Por consiguiente, se puede deducir también que en el ácido vinilacético el doble enlace debe hallarse entre los lugares β - γ , porque con su compuesto bromurado se puede obtener una lactona, y éstas sólo se forman cuando existen halógenos en el lugar γ .

permite obtenerlo del ácido α -bromobutírico (esto es, de su éter) eliminando H Br mediante potasa alcohólica:

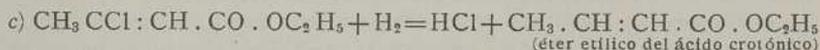
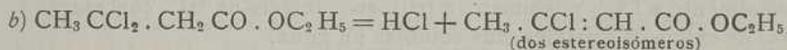
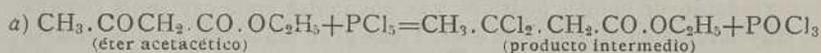


De su solución acuosa (solubilidad 1:12) se separa cristalizado en aguas brillantes que funden a 71-72°; hierve a 180-181°, tiene olor de ácido butírico y se encuentra en el ácido píroleñoso bruto. Su sal de calcio o de bario no contiene agua de cristalización y es muy soluble en agua.

Oxidado suavemente en solución alcalina con permanganato, forma ácido α - β -dioxibutírico $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \text{H}$, que no puede dar una lactona porque el grupo substituyente (OH) no está en el lugar γ , y así queda demostrada también la posición del doble enlace en el ácido crotónico entre α y β . Cuando se adicionan hidrácidos halogenados, el halógeno va al lugar β . Con hidrógeno nascente se forma ácido butírico.



β -metilacrílico-trans o ácido isocrotónico o ácido alocrotónico, o impropriamente ácido β -crotónico). Obtiénese del ácido cloroisocrotónico, partiendo del éter acetacético, el cual con PCl_5 da probablemente como producto intermedio un éter de cloracético, y éste, separando después una molécula de HCl, da los dos estereoisómeros del ácido clorisocrotónico (o el éter etílico correspondiente); estos dos isómeros se pueden separar porque el uno (el más abundante) destila más fácilmente con vapor de agua; el segundo, por reducción con amalgama de sodio da el ácido crotónico sólido y el primero da, por la misma reducción, ácido crotónico líquido:



El ácido isocrotónico así obtenido es líquido, porque no es puro y contiene siempre ácido crotónico ordinario y un poco de ácido tetróico $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. Posteriormente (1895 y 1904) se obtuvo puro separándolo de las otras sustancias mediante su sal sódica, que es más soluble en alcohol, o bien mediante su sal de quinina, que es menos soluble en agua que la sal de quinina del ácido crotónico.

Después de esta purificación, se pudo establecer que el ácido crotónico líquido, cuando está puro, forma hermosos cristales que funden a + 15°,5 y el líquido resultante hierve a 169°, a la presión ordinaria, o a 74° a 15 mm de presión. La sal de calcio forma gruesos prismas $(\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_2)_2 \text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y la sal de bario forma gruesas tablas $(\text{C}_4 \text{H}_5 \text{O}_2)_2 \text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

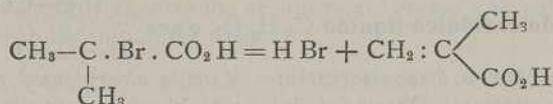
Calentado a más de 100° se transforma en parte en ácido crotónico normal, y para evitarlo se hace el vacío durante la destilación. La transformación se verifica cuantitativa e instantáneamente en presencia de un poco de agua de bromo o de sulfuro de carbono, a la luz directa del sol.

Que la estructura del ácido isocrotónico es igual a la del ácido crotónico, y no a la del ácido vinilacético, se deduce también del hecho de no dar el ácido isocrotónico ningún derivado lactónico y de que los *peroxiozonuros* de aquellos dos ácidos, obtenidos por *Harries y Langheld* (1905) con

oxígeno ozonizado, $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}}{\text{CH}} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{=} \\ \text{O} = \text{O} \end{matrix}$ dan con H_2O los mismos pro-

ductos de descomposición: H_2O_2 , aldehído acético y ácido glioxálico, $\text{CHO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

c) **Ácido metil-metilenacético** $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ o sea $\text{CH}_2 : \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ (o ácido α -metilacrilico o ácido metacrílico o metilpropenoico). Obtiénese del ácido α -oxiisobutírico por separación de H_2O y también del ácido α -bromoisobutírico, por separación de HBr :



Esta síntesis sirve para demostrar la constitución del ácido metacrílico, la cual también se ve confirmada por el hecho de que por reducción con amalgama de sodio, el ácido metacrílico forma ácido isobutírico cuya constitución ya se conoce.

El ácido metacrílico cristaliza fácilmente, al separarse de sus soluciones acuosas, en prismas brillantes que funden a $+16^\circ$; el líquido hierve a 161° ó a $60-63^\circ$ si la presión es de sólo 12 mm. Tiene olor fuerte, pero no desagradable, de hongos podridos, y se encuentra en la camomila romana; es muy soluble en alcohol y en éter. Tiene gran tendencia a polimerizarse, especialmente a 130° , y también en frío, en contacto de HCl concentrado. Su sal de calcio da cristales muy solubles en agua.

Pentenoicos $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

Conócense varios isómeros, de los cuales los mejor estudiados son:

a) **Ácido angélico** $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$ (o ácido α -etilidenpropiónico o ácido α - β -dimetilacrilico o 2-metil-2-butenico-1).

El doble enlace debe estar en el lugar $\alpha\beta$ y no en el γ , porque en ningún derivado se encuentran compuestos lactónicos, característicos cuando se hallan los dobles enlaces en γ . Calentando largo tiempo, se transforma en ácido tiglico, que es su estereoisómero.

El ácido angélico se halló por primera vez y aun hoy se extrae de las raíces de *Angelica arcangelica*; se halla como éter en el aceite de camomila romana. En estado de pureza, forma cristales que funden a 45° y son poco solubles en agua y volátiles con vapor de agua. Hierve a 185° .

b) **Ácido tiglico** $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$. Acompaña a menudo al ácido

$$\text{H} - \overset{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$$

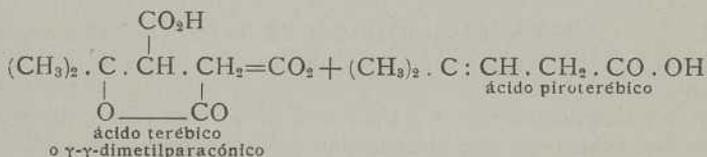
angélico y se forma en la descomposición de algunos compuestos orgánicos más complejos. Puede prepararse sintéticamente con aldehído acético y éter α -bromopropiónico en presencia de zinc y pasando a través de un oxiácido. Forma cristales transparentes; funde a 65° ; hierve a $198^\circ,5$, es poco soluble en agua fría, mucho en la caliente y volátil con vapor de agua; su olor es agradable.

Ácidos más elevados

Ácido piroterébico $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ o sea

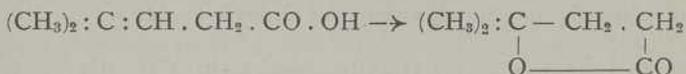
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

(o *2-metil-2-pentenoico-5*). Fórmase por destilación de un producto de oxidación (*ácido terébico*) de la esencia de trementina (junto con la lactona del ácido isocaprónico):

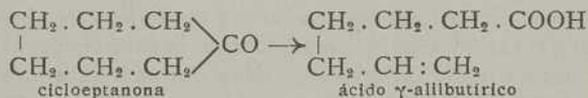


Es un líquido incoloro, que se solidifica a -15° y hierve a 207° ; es menos denso que el agua y se disuelve difícilmente en ella.

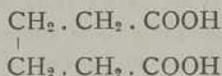
Que el ácido piroterébico tiene realmente la constitución señalada, resulta también del hecho de que por reducción, mediante ácido yodhídrico, da origen a ácido isocaprónico, de constitución bien conocida: $(\text{CH}_3)_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. El lugar del doble enlace está confirmado por la gran facilidad con que por simple ebullición prolongada o por la acción de un poco de HBr se transforma en la *lactona isocaprónica*:



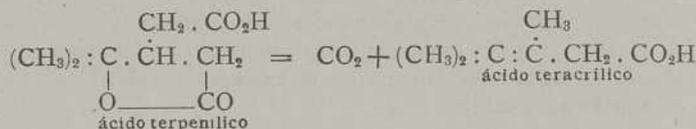
Ácido γ -alil-butírico $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, o sea $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (ϵ , ζ -*eptenoico* o *1-eptenoico-7*). Se obtiene de la *cicloheptanona* (o *suberona*), según la *reacción de Wallach*, pasando a través de las oximas, las aminas, etc.



Es un líquido que hierve a 226° y por oxidación de *ácido adipínico*:

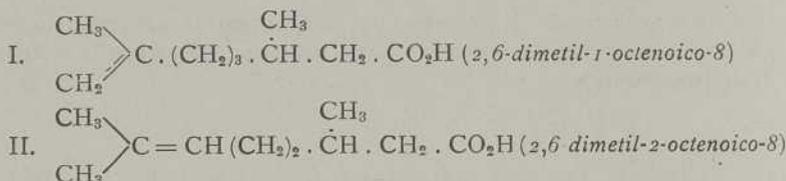


Ácido teracrilico $C_7H_{12}O_2$ o sea $(CH_3)_2:C:C(CH_3).CH_2.CO_2H$ (o *2,3-dimetil-2-pentenoico-5*). Es un homólogo del ácido piroterébico, y también se obtiene destilando un producto de oxidación (el *ácido terpenílico*) del aceite de trementina:



Es un líquido que hierve a 218° , poco soluble en agua, y con HBr se transforma en *epitalactona*, confirmando así la posición γ del doble enlace.

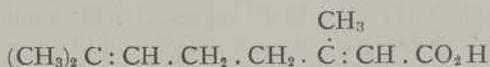
Ácido citronélico (dextrógiro) $C_{10}H_{18}O_2$. No está todavía definitivamente acordado si se le debe asignar la fórmula de constitución I o la II:



Es un líquido que hierve a 152° , a la presión de 18 mm, tiene ligero olor de ácido caprílico y se obtiene por oxidación del *citronelal* $C_{10}H_{18}O$ (aldehído que abunda en los aceites etéreos).

Una de aquellas dos fórmulas se atribuye al **ácido rodínico** (levógiro) que se obtiene oxidando el *rodinol* ($C_{10}H_{20}O$).

Conócese también un **ácido rodínico-i** (inactivo) que se obtiene por reducción (con Na en alcohol amílico) del *ácido geránico*:



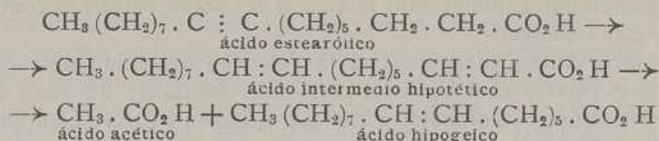
porque el hidrógeno sólo va a sumarse al doble enlace $\alpha\beta$.

Ácido undecilénico $C_{11}H_{20}O_2$, o sea, $CH_2 : CH \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$ (o *1-undecenoico-11*). El lugar correspondiente al doble enlace está confirmado por el hecho de que con oxidantes se forma mucho *ácido sebácico*: $CO_2H \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2H$.

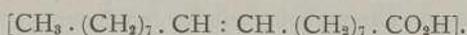
Se obtiene (aproximadamente 10 %) destilando a presión reducida el aceite de ricino. Preséntase en cristales y funde a $24^\circ,5$; hierve sin alteración a $213^\circ,5$ (a 100 mm de presión). Por reducción con HI da ácido undecílico normal y esto prueba que tiene una cadena no ramificada de átomos de carbono.

Ácido hipogeico $C_{16}H_{30}O_2$ o sea $CH_3(CH_2)_7 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$ (o *7-exadecenoico-1*). Creíase que estaba contenido en el *arachis hypogaea*, pero se trataba de otro ácido (ácido aráquico); se preparó con más segu-

ridad fundiendo el ácido estearóico con potasa, con probable formación de un producto intermedio hipotético con dos dobles enlaces:



Ácido oleico C₁₈ H₃₄ O₂



Es abundantísimo en la Naturaleza, especialmente en los aceites y en las grasas vegetales y animales, en estado de glicérido (*trioleína*). Por saponificación de las grasas se ponen en libertad los ácidos grasos, de los cuales se separa el ácido oleico, que es líquido, mientras los otros son sólidos. *Chevreul* había descubierto el ácido oleico a principios del siglo XIX; pero la composición la demostró rigurosamente *Gottlieb* en 1846.

En el capítulo de los jabones y las bujías nos ocuparemos en los métodos de preparar en grande escala el ácido oleico comercial (*oleína*) (1); ahora vamos a estudiar solamente su constitución y a señalar el procedimiento de obtención del ácido oleico *puro*. Se parte de aceites ricos en oleína (aceite de oliva, aceite de almendras, manteca de cerdo, etc.), se saponifican con potasa cáustica en caliente, y del jabón transparente formado se separan los ácidos grasos mediante HCl; éstos se calientan durante algunas horas a 100° con óxido de plomo y las sales de plomo resultantes se extraen, una vez desecadas, con éter, el cual disuelve tan sólo la sal de plomo del ácido oleico y éste se libera del plomo mediante ácido clorhídrico. El ácido oleico así obtenido se purifica transformándolo en sal de bario y haciendo cristalizar esta sal del alcohol diluido, o bien por repetidas congelaciones (a -6°, -7°) y expresiones del ácido oleico sólido, el cual cuando es blanco y puro funde a 14°, y líquido tiene un peso específico de 0,900; no tiene olor ni sabor y en solución alcohólica no presenta reacción ácida con el tornasol. Cuando envejece al aire toma coloración parda, presenta reacción ácida, adquiere sabor ácido y se oxida en parte. A la presión de 10 mm hierve sin alteración a 223° y con vapor de agua recalentado a 250° destila también inalterado.

Las sales del ácido oleico (y de los otros ácidos grasos elevados) forman los jabones; las sales alcalinas son solubles en agua y separables de ésta mediante sal común (NaCl), porque en solución saturada de sal son com-

(1) La importancia industrial de la *oleína* resalta en las siguientes cifras de importación y exportación italianas:

Importación: 3560 ton en 1908, 4729 en 1910 por 3310 650 liras, 5110 en 1912, 6159 en 1913 por 4311500 liras, 6339 en 1914, 8095 en 1915 por 8095000 liras 5490 en 1916, 1227 en 1917 por 3068000 liras y 1177 en 1918.

Exportación: 1490 ton en 1908, 3554 en 1910 por 2487870 liras, 2152 en 1912, 2597 en 1913 por 1818300 liras, 2113 en 1914, 1119 en 1915 por 1007600 liras, 1,6 ton en 1916.

pletamente insolubles. Las sales o jabones de calcio, bario, plomo, etc. son insolubles en agua.

Más adelante expondremos la acción del ácido sulfúrico concentrado (véase *Ácido isooleico*).

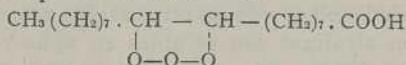
Es importante y característica la reacción del ácido oleico que permite transformarlo casi cuantitativamente, mediante un poco de ácido nitroso (o también calentándolo a 200° con ácido sulfuroso o bisulfito sódico) en **ácido elaidínico**, que es su estereoisómero y forma una masa blanca, cristalina, la cual se separa del alcohol en escamas blancas, que funden a 51-52°; hierve sin alteración a 225°, reducida la presión a 100 mm (1).

Que los dos ácidos isómeros están formados por una cadena lineal (normal) de los átomos de carbono que los componen, se deduce con seguridad del hecho de que por reducción (p. ej. con HI y fósforo o también directamente con H como se hace industrialmente para endurecer los aceites: (v. cap. del desdoblamiento de las grasas), adicionan dos átomos de H y ambos dan ácido esteárico de constitución conocida y de cadena normal; con bromo forman un dibromuro, y con permanganato dan *ácido dioxisteárico* $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ (2).

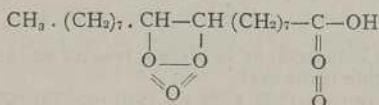
(1) Desde el punto de vista industrial podría ser interesante la transformación de un ácido graso líquido en uno sólido, pero prácticamente no conviene porque la reacción solamente se verifica bien con ácido oleico algo puro y recién preparado y no con el comercial, viejo y quizás polimerizado (v. *Desdoblamiento de las grasas*).

(2) Respecto a la situación del doble enlace en la molécula, se ha discutido durante muchos años y hasta hace poco tiempo se sostenía que el doble enlace estaba en el extremo de la cadena, próximo al carboxilo, en situación α - β : $CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CH : CH \cdot COOH$; pues fundiendo esos dos ácidos con potasa cáustica se formaba ácido palmítico (*reac. Warrentrapp*, pág. 435). Pero la demostración dejó de ser suficiente cuando se vió que generalmente la fusión con potasa altera la situación del doble enlace. Por otra parte, en 1894 *Baruch* logró separar ácido bromhídrico del dibromuro del ácido oleico y así obtuvo el ácido estearólico que tiene un triple enlace en el centro de la molécula. También los productos de oxidación (con permanganato) del ácido oleico, dan en parte ácido pelargónico y ácido acelaico, es decir, ácidos con 9 átomos de carbono que hacen presumir que la rotura de la molécula de ácido oleico debe ocurrir en medio de la cadena, y éste debe ser el lugar ocupado por el doble enlace.

Pero la demostración más segura de la constitución del ácido oleico ha sido dada recientemente con el estudio del *ozoniuro del ácido oleico* y de sus productos de descomposición (*Molinari* y *Soncini*, 1905 y 1906; *C. Harries*, 1906). El ozono se adiciona cuantitativamente sobre el doble enlace (pág. 163) y según se haga obrar aire ozonizado (*Molinari*) u oxígeno ozonizado (*Harries*) se obtiene el ozoniuro simple o un peróxido del ozoniuro:



o bien



Descomponiendo estos *ozoniuros* (del ácido oleico o elaidínico) con álcalis diluidos o con agua, en caliente, se forman ácidos (nonílico y acelaico y aun otros) o aldehídos (nonílico y semiacelaico) con 9 átomos de carbono, lo cual prueba que la ruptura de la molécula ha ocurrido en el lugar central ocupado por la doble unión.

Acido isooleico $C_{18}H_{34}O_2$. El ácido elaidínico y el oleico, con ácido sulfúrico concentrado, dan *ácido oxiestearinsulfúrico* $C_{17}H_{34}(O.SO_3H)CO_2H$, y éste con agua caliente da H_2SO_4 y *ácido oxiestearico* $C_{17}H_{34}(OH).CO_2H$ (con el oxhidrilo en el lugar 10). Si este ácido se somete a destilación a la presión reducida de 100 mm, o con vapor recalentado, forma agua y una notable cantidad de un ácido blanco, sólido: *ácido isooleico*, muy soluble en alcohol y poco en éter: de éste se separa en tablas que funden a $44-45^\circ$. La adición de la molécula del agua al ácido oleico o elaidínico debería verificarse en el doble enlace central (a no ser que el ácido sulfúrico hubiese hecho correr el doble enlace) y entonces la separación subsiguiente de una molécula del agua del ácido oxiestearico debería haberse verificado entre dos átomos de carbono inmediatos a los anteriores, de manera que la constitución del ácido isooleico debería ser probablemente la siguiente: $CH_3(CH_2)_8CH:CH.(CH_2)_8.CO_2H$. Pero hay diversos hechos que hacen dudar acerca de la exactitud de esta fórmula de constitución.

Acido oleico $\Delta \alpha \beta C_{18}H_{34}O_2$ o sea $CH_3.(CH_2)_{14}.CH:CH.CO_2H$ (*2-octodenoico-1*). Fué preparado por separación de una molécula de hidrácido del derivado α -halogenado del ácido esteárico. Forma cristales blancos fusibles a $58-59^\circ$, que en solución de cloroformo, en frío, no adicionan ozono y con permanganato dan ácido palmítico.

Acido erúcido $C_{22}H_{42}O_2$ o sea $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH(CH_2)_{11}.CO_2H$ (*9-docosenoico-22*). Hállase como glicérido en el aceite de semillas de mostaza negra y blanca, en el aceite de pepitas de uva y en el aceite de nabos, del cual se extrae fácilmente. Obtiénese cristalizado del alcohol, en agujas brillantes; funde a 34° y hierve a $254,5^\circ$ a la presión de 10 mm.

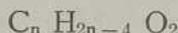
Da una sal de plomo soluble en éter caliente, como la del ácido oleico, y como éste, se transforma fácilmente en su estereoisómero, **ácido brasidínico**, por simple acción de una pequeñísima cantidad de ácido nitroso, o de ácido sulfuroso, o de ácido bromhídrico mezclado con ácido acético glacial. Este isómero cristaliza, separándose del alcohol, en escamitas que funden a 65° ; hierve a 256° , a la presión reducida de 10 mm; su sal de plomo es poco soluble en éter caliente.

Estos dos isómeros no son reducidos por la amalgama de sodio, pero sí por el ácido yodhídrico y dan el ácido behénico o bénico saturado $C_{22}H_{44}O_2$. Fundidos con potasa dan ácido aráquico ($C_{20}H_{40}O_2$) y ácido acético. Dan diversos productos de oxidación, de bromuración y de eterificación. Tienen la constitución de cadena normal y el doble enlace debe hallarse en el lugar antes indicado, porque en los productos de oxidación con ácido nítrico se encuentra el *ácido nonílico* $CH_3.(CH_2)_7.CO_2H$ y el *ácido brasílico* $CO_2H.(CH_2)_{11}.CO_2H$ (pero también un poco de ácido aráquico), o eliminando HBr del producto bibromurado se obtiene el correspondiente *ácido behenólico* con triple enlace, de constitución conocida.

Acido isoerúcido $C_{22}H_{42}O_2$ o sea $CH_3.(CH_2)_7.CH:CH.(CH_2)_{11}.CO_2H$ (*9-docosenoico-22*). Obtiénese adicionando y después separando ácido yodhídrico del ácido erúcido (analogía con el ácido isooleico), mas parece

que el doble enlace sólo se corre un lugar, porque descomponiendo el dibromuro de este ácido (o sea eliminando HBr) se obtiene el mismo ácido behenólico que resultaba del ácido erúxico y oxidando con ácido nítrico se forma también en este caso ácido nonílico y brastílico. Por consiguiente, el ácido isoerúxico debería tener la misma constitución que el ácido erúxico y brasidínico, y por lo tanto, contra toda previsión teórica, existirían tres isómeros: mas esto merece ser confirmado. Ese ácido funde a 54°-56°.

B. Ácidos monobásicos no saturados de la serie



Los términos de esta serie se pueden dividir en dos grupos, como hicimos análogamente para los hidrocarburos de las series de las diolefinas y del acetileno (pág. 165): distinguiremos los ácidos que poseen un triple enlace (serie propiólica) y los que tienen dos dobles enlaces (ácidos de la serie diolefinica).

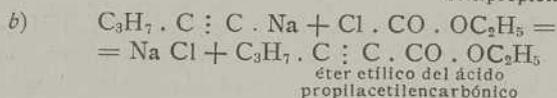
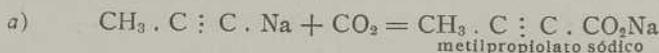
a) Ácidos con triple enlace

(serie del ácido propiólico o acetilencarbónico)

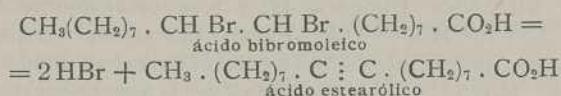
NOMBRE	Fórmula de constitución	Punto de fusión	Punto de ebullición
$C_3H_2O_2$ Ácido acetilencarbónico (ác. propiólico).	HC : C CO ₂ H	90	83° (a 50 mm)
$C_4H_4O_2$ Ácido metilacetilencarbónico (ác. tetrólico).	CH ₃ .C : C.CO ₂ H	76°5	203°
$C_5H_6O_2$ Ac. etil-acetilencarbónico	C ₂ H ₅ .C : C.CO ₂ H	50°	—
$C_6H_8O_2$ » propil- »	C ₃ H ₇ .C : C.CO ₂ H	27°	125° (20 mm)
$C_8H_{10}O_2$ » isopropil- »	C ₃ H ₇ .C : C.CO ₂ H	38°	115° »
$C_7H_{10}O_2$ » n-butyl- »	C ₄ H ₉ .C : C.CO ₂ H	—	135° »
$C_7H_{10}O_2$ » terc-butyl- »	C ₄ H ₉ .C : C.CO ₂ H	47°	116° »
$C_8H_{12}O_2$ » n-amil- »	C ₅ H ₁₁ .C : C.CO ₂ H	5°	149° »
$C_8H_{14}O_2$ » n-exil- »	C ₆ H ₁₃ .C : C.CO ₂ H	-10°	—
$C_{10}H_{18}O_2$ » n-epil- »	C ₇ H ₁₅ .C : C.CO ₂ H	6-10°	166° »
$C_{12}H_{20}O_2$ » n-nonil- »	C ₉ H ₁₇ .C : C.CO ₂ H	30°	—
$C_{14}H_{24}O_2$ » dehidroundecilénico	CH : C.(CH ₂) ₈ .CO ₂ H	42°8	175° (15 mm)
$C_{14}H_{24}O_2$ » undecólico.	CH ₃ .C : C.(CH ₂) ₇ .CO ₂ H	59°5	—
$C_{18}H_{32}O_2$ » estearólico.	CH ₃ .(CH ₂) ₇ .C : C.(CH ₂) ₇ .CO ₂ H	48°	—
$C_{18}H_{32}O_2$ » tarirínico.	CH ₂ .(CH ₂) ₁₀ .C : C.(CH ₂) ₈ .CO ₂ H	50°5	—
$C_{22}H_{40}O_2$ » behenólico.	CH ₃ .(CH ₂) ₇ .C : C.(CH ₂) ₁₁ .CO ₂ H	57°5	—

Preparación. Estos ácidos se pueden obtener por las siguientes reacciones:

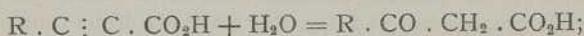
De un alquilacetiluro sódico (en suspensión en éter) por la acción del CO₂ (a) o del éter clorocarbónico (b):



Otros distintos ácidos de esta serie, pero con triple enlace distanciado del grupo carboxílico (y por consiguiente mucho más estables que los precedentes, que en caliente abandonan CO₂ e hidrocarburos acetilénicos), se obtienen eliminando dos moléculas de HBr, por la acción de los álcalis, en los bibromuros de los ácidos de la serie oleica (analogía con los hidrocarburos no saturados, pág. 167):



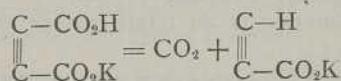
Propiedades. Los ácidos del tipo R . C : C . CO₂H disueltos en alcohol absoluto, con sodio, adicionan cuatro átomos de hidrógeno engendrando ácidos de la serie saturada; adicionan también fácilmente dos átomos de bromo, pero con dificultad otros dos átomos de bromo, para llegar a la saturación (la luz facilita la reacción); hervidos con potasa *alcohólica* adicionan una molécula de agua y dan ácidos β cetónicos saturados:



en cambio, con potasa acuosa, dan metilcetonas R . CO . CH₃, porque se verifica también la separación de CO₂, pero el ácido terciario-butiltetrófico no reacciona. También las aminas y la hidracina dan reacciones características con estos ácidos. Los éteres de los ácidos de esta serie tienen olor agradable y se emplean en perfumería.

Estos ácidos con triple enlace no adicionan el ozono de una corriente de *aire ozonizado* (Molinari, 1907 y 1908), pero dan un peroxiozonuro con *oxígeno ozonizado* (Harries, 1907, pág. 448).

Acido propiólico C₃ H₂ O₂ o sea HC : C . CO₂H (o *propinoico* o *ácido propargílico* o *ácido acetilencarbónico*). Obtiénese calentando la solución acuosa de la sal potásica del ácido acetilencarbónico:



El ácido propiólico es un líquido de olor aun más fuerte que el ácido acético; tiene un peso específico de 1,139, es soluble en agua, alcohol y éter; se solidifica a 4°, funde a 9° y destila sin alteración a la presión de 50 mm.

Las sales alcalinas y alcalinotérreas son solubilísimas en agua.

De sus éteres se obtienen fácilmente los *acetiluros* metálicos (pág. 167).

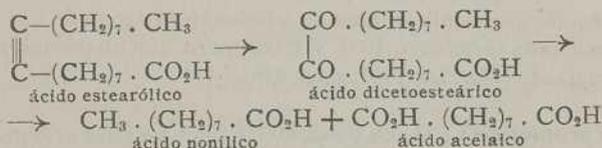
Bajo la acción de la luz y en el vacío se polimeriza en parte dando origen al ácido benzoltricarbónico.

Acido tetrófico C₄ H₄ O₂ o bien CH₃ . C : C . CO₂H (o *2-butinoico* o *ácido metilpropiólico*). Se obtiene eliminando HCl del ácido β-cloro crotónico o isocrotónico. Cristaliza de sus soluciones acuosas en tablas rómbricas que funden a 76°,5; hierve a 203° inalterado, pero destila difícilmente con vapor de agua. Adiciona H en solución alcohólica con sodio (no

en solución acuosa con amalgama de sodio), transformándose en ácido butírico. Oxidado con permanganato potásico en solución alcalina, da ácido acético y ácido oxálico.

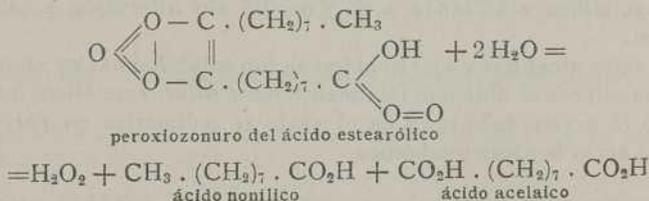
Acido dehidroundecilénico $C_{11} H_{18} O_2$ ó bien $HC : C(CH_2)_8 . CO_2H$ (o *1-undecinoico-11*). Se obtiene calentando el ácido dibromoundecilénico con potasa alcohólica. Funde a $42^{\circ},8$. Por oxidación se forma ácido sebácico $CO_2H . (CH_2)_8 . CO_2H$. Forma fácilmente acetiluros. Calentado a 180° con potasa alcohólica se transforma en **ácido undecólico** $(CH_3 . C : C . (CH_2)_7 . CO_2H$ (*2-undecinoico-11*) que es un isómero suyo y funde a $59^{\circ},5$; éste se forma también junto con ácido dehidroundecilico, si la reacción citada se verifica a elevada temperatura. Por oxidación forma ácido acelaico $CO_2H . (CH_2)_7 . CO_2H$. No da acetiluros, porque no contiene el átomo de carbono acetilénico característico (pág. 166).

Acido estearólico $C_{18} H_{32} O_2$ ó bien $CH_3 . (CH_2)_7 . C : C . (CH_2)_7 . CO_2H$ (*9-octodecinoico-1*). Se obtiene haciendo hervir el ácido dibromoesteárico (preparado bromurando el ácido oleico o el elaidínico) con potasa alcohólica. Funde a 48° y con ácido sulfúrico adiciona agua y da un ácido cetoesteárico. Oxidado con permanganato toma dos átomos de oxígeno y da el ácido dicetoesteárico y con ácido nítrico se desdobra en ácido nonílico y ácido acelaico (en cambio es estable al aire, a diferencia de los ácidos oleico y linólico):



El ácido estearólico adiciona 2 HI y el ácido diyodesteárico que resulta calentado con potasa alcohólica, regenera al ácido estearólico, pero en dos formas isómeras: la de triple enlace entre C_8 y C_9 y la de triple enlace entre C_{10} y C_{11} .

La constitución del ácido estearólico parece confirmarse por la descomposición de su peroxiozonuro (*Harries*, 1907) obtenido con una corriente de oxígeno oxonizado (con aire oxonizado no se forma el ozonuro):



Acido tarirínico $C_{18} H_{32} O_2$ ó bien $CH_3 . (CH_2)_{10} . C : C . (CH_2)_4 . CO_2H$ (*6-octodecinoico-1*). Es un isómero del ácido estearólico, que funde a $50^{\circ},5$ y se encuentra en estado de glicérido como componente principal de la grasa de los frutos de tariri (*Picramnia*). Se considera como el primer com-

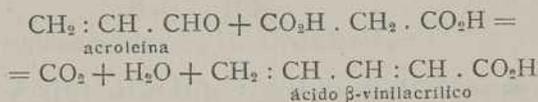
puesto de triple enlace resultante de un proceso vital en un organismo. Es estable al aire y con HI se reduce a ácido esteárico y por lo tanto su molécula está formada por una cadena normal de átomos de carbono. La enérgica oxidación con permanganato o ácido nítrico da ácido laurínico $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ y ácido adipínico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Acido behenólico $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$ o sea $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*g-docosinoico-22*). Funde a $57^\circ,5$ y se obtiene del dibromuro del ácido erúrico y brasidínico, de manera análoga a la de formación del ácido esteárico partiendo del oleico. Su constitución resulta del comportamiento con respecto a los reductores y a los oxidantes y de la transformación de su oxima (*Beckmann*).

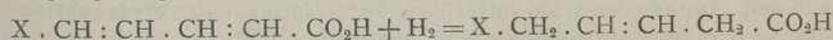
b) Ácidos con dos dobles enlaces $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$

(Serie diolefinica o sorbínica)

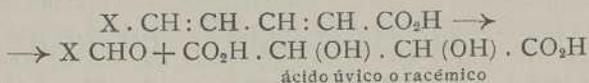
Estos ácidos se preparan sintéticamente por algunos métodos análogos a los usados para obtener ácidos no saturados $\alpha\text{-}\beta$. Así, por ejemplo, se llega a dichos ácidos diolefinicos tratando los aldehidos no saturados $\alpha\text{-}\beta$ con ácido malónico, en presencia de piridina:



Los ácidos de la serie sorbínica que tienen los dos enlaces *conjugados*, es decir, uno en $\alpha\text{-}\beta$ y otro en $\gamma\text{-}\delta$, y por consiguiente separados por un enlace simple, pueden ser reducidos por la amalgama de sodio, en solución acuosa (en presencia de una corriente de CO_2 para fijar el álcali) y entonces toman sólo dos átomos de hidrógeno, es decir, uno por doble enlace, y queda un solo doble enlace nuevo en el lugar antes ocupado por el enlace simple que separaba a los dos dobles enlaces:



Oxidando con permanganato, estos ácidos sorbínicos toman dos oxhidrilos en el lugar del doble enlace $\alpha\text{-}\beta$ y se rompe la cadena por el doble enlace $\gamma\text{-}\delta$ para formar un aldehido (que luego se oxida) y ácido úvico.



Calentando con amoníaco acuoso, se adicionan dos moléculas de NH_3 a los dobles enlaces y se forman dos diaminoácidos.

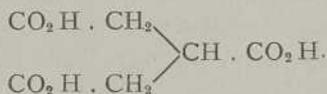
En caliente, los ácidos de la serie sorbínica se polimerizan fácilmente y por consiguiente cuando se calientan con cal o barita se separa no sólo CO_2 e hidrocarburos diolefinicos, sino que se forman también hidrocarburos más complejos de condensación di- o trimolecular, con probable estructura cíclica.

Acido β -vinilacrílico $C_3H_5O_2$ o sea $CH_2:CH.CH:CH.CO_2H$ (*1-3-pentadienoico*). Síntesis: la arriba citada. Forma prismas, de reflejos grises, poco solubles en agua fría, muy solubles en agua caliente. A 80° funden en un líquido movable, que se vuelve denso y como jarabe a $100-115^\circ$ y después se descompone instantáneamente desprendiendo gases. En solución de sulfuro de carbono, adiciona hasta 4 átomos de bromo.

Acido sorbínico o sórbico $C_6H_8O_2$ o $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ (*2-4-exadienoico*). Abunda en las serbas verdes. Funde a $134,5^\circ$ y hierve a 228° , descomponiéndose parcialmente. Es inodoro y fácilmente soluble en alcohol y en éter.

Ácido dialilacético $C_8H_{12}O_2$ o $CH_2:CH.CH_2.CH.CO_2H$ (*1-6-eptadien-4-metiloico*).

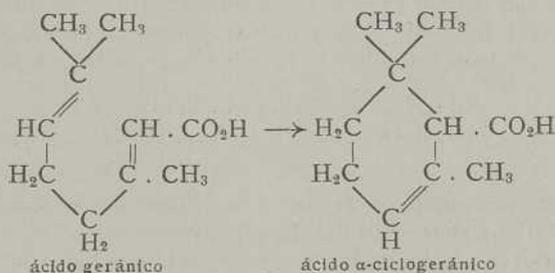
Obtiénese por medio de la síntesis del ácido acetacético, introduciendo dos veces el residuo alílico. Forma un líquido de olor desagradable, y peso específico 0,950, que hierve a $219-222^\circ$. Oxidado con ácido nítrico se rompe la cadena por los dos puntos del doble enlace y forma *ácido tricarbálico*:



Ácido geránico $C_{10}H_{16}O_2$ o $(CH_3)_2:C:CH.CH_2.CH_2.C:CH.CO_2H$ (*2-6-dimetil-2-6-octadienoico-8*).

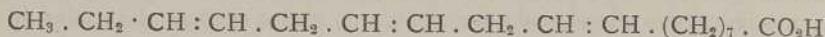
Se obtiene oxidando el correspondiente aldehído (*citral*) con óxido de plata, o bien de la citraloxima, eliminando agua mediante anhídrido acético y saponificando el nitrilo con potasa alcohólica. También se obtiene, con diversos pasos, de la *metileptenona* $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$.

Es un líquido incoloro, de olor poco agradable, que hierve a 153° , a 13 mm. Agitado con ácido sulfúrico al 70 %, forma, entre otras sustancias, su isómero *ácido α -ciclogeránico*, que funde a 106° :



Acido linólico $C_{18}H_{32}O_2$. En estado de glicérido es un componente importante de los aceites secantes (de lino, de girasol, etc.). De estos aceites secantes se puede obtener una mezcla de ácidos grasos no saturados, que

correspondiente triozonuro. Las tres dobles uniones se encuentran en una cadena normal:



Se han obtenido los ozonuros de los dos isómeros, cuyos productos de descomposición son: aldehído propiónico, dialdehído malónico y el semi-aldehído acelaico.

En los aceites de pescado se halló un isómero poco estudiado todavía: el ácido lecorínico $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

III. Ácidos grasos polibásicos

A. Ácidos bibásicos saturados $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2$

Son bibásicos porque contienen dos grupos carboxílicos y forman dos series de derivados: neutros y ácidos.

En general, son sustancias cristalizadas que destilan sin alteración en el vacío (hasta el C_3) y son solubles en agua. Los términos de esta serie con números pares de átomos de carbono tienen un punto de fusión más elevado que los de número impar que les preceden o siguen, y las diferencias se atenúan al aumentar el número de átomos de carbono. La solubilidad en agua es mayor en los ácidos con número impar de átomos de carbono que en los demás, y en ambos casos disminuye al crecer el peso molecular. La constante de disociación es muy elevada en el ácido oxálico y disminuye rápidamente en los homólogos superiores, los cuales, por lo tanto, son más débiles.

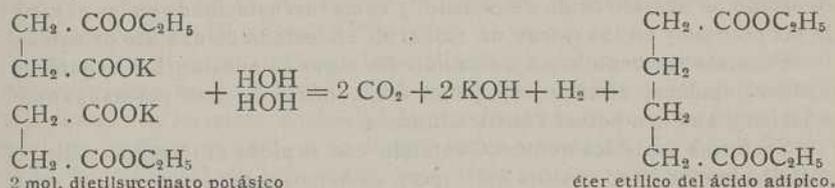
ÁCIDOS BIBÁSICOS SATURADOS NORMALES

Fórmula bruta	NOMBRE	Fórmula racional	Punto de fusión
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Ácido oxálico	$\text{COOH} \cdot \text{COOH}$	189° (anhidro)
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	> malónico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	132°
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	> succínico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	182°
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$	> glutárico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	97° 5
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$	> adípico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	149°
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	> pimélico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	103°
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$	> subérico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	141°
$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$	> acelaico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	106°
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	> sebácico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	133°
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$	> decametilendicarbónico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	125°
$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4$	> brasílico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	112°
$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$	> dodecametilendicarbónico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	123°
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$	> rocélico	$\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	132°

Métodos de preparación. Además de los procedimientos ordinarios de oxidación de ácidos grasos monobásicos, de oxiácidos primarios, de alcoholes y de glicoles, se conoce un método importante y general basado en la

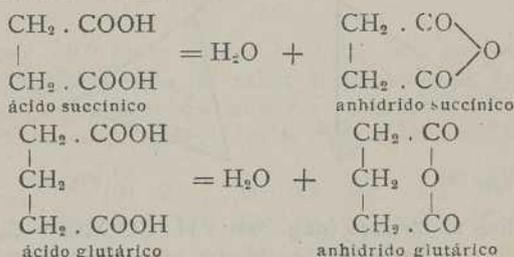
saponificación de los nitrilos (pág. 359) o de los cianoderivados de los ácidos, los cuales a su vez se obtienen de los derivados halogenados de los alquilos que contienen menor número de átomos de carbono.

Se obtienen también ácidos bibásicos de peso molecular siempre más elevado, condensando dos moléculas de la sal monopotásica eterificada, de un ácido bibásico inferior, por medio de la electrólisis con el aparato de *Hofer*.



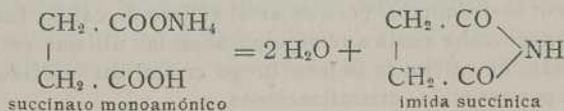
Propiedades. La constitución se deduce de las síntesis, especialmente de la de los nitrilos, con los cuales se parte de compuestos de constitución conocida. Los casos de isomería de constitución comienzan con los ácidos de cuatro átomos de carbono.

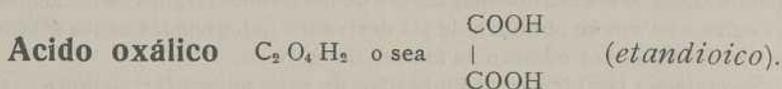
Los ácidos que tienen los dos carboxilos unidos a átomos de carbono diversos (excluidos por lo tanto el ácido oxálico y el ácido malónico y sus derivados) en presencia de sustancias deshidratantes (PCl_5 , COCl_2 , etc.) o por la acción del calor, pierden una molécula de agua a expensas de los dos carboxilos y se forma un *anhídrido interno*, es decir, se llega a una especie de compuesto cíclico.



La fácil formación de estos anhídridos, es decir, la reacción entre los dos grupos carboxílicos ω ω' terminales, se comprende bien disponiendo los átomos de carbono con sus valencias dirigidas al espacio, en la dirección de los vértices de un tetraedro regular (pág. 27 y siguientes) y entonces para el *ácido succínico*, con cuatro átomos de carbono, los dos grupos oxhidrídicos vienen a hallarse algo próximos, como se ve en la figura 200, y en el *ácido glutárico*, con 5 átomos de carbono, los dos oxhidrilos casi vienen a superponerse, abandonando fácilmente agua y formando un anillo cerrado (fig. 201).

Análogamente, los derivados amídicos o las sales amónicas de estos ácidos, forman fácilmente *imidaz*, que se saponifican como las amidas:





Es un ácido conocido desde los tiempos más remotos, por hallarse con frecuencia naturalmente en muchas plantas, especialmente en las acederas, en estado de oxalato ácido de potasio, y como incrustaciones en las células de las plantas y en las raíces de ruibarbo en estado de oxalato de calcio.

Fórmase a menudo por oxidación de algunas sustancias orgánicas (azúcar, madera, almidón, etc.) con ácido nítrico o con permanganato potásico y aun con potasa cáustica fundida.

Se forma sintéticamente calentando con rapidez el formiato sódico o potásico (mejor en el vacío a 280°), pero ya hemos señalado cómo se pasa

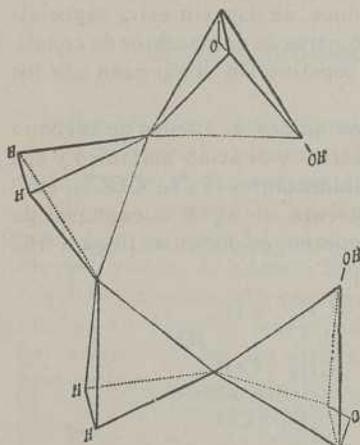


Fig. 200.

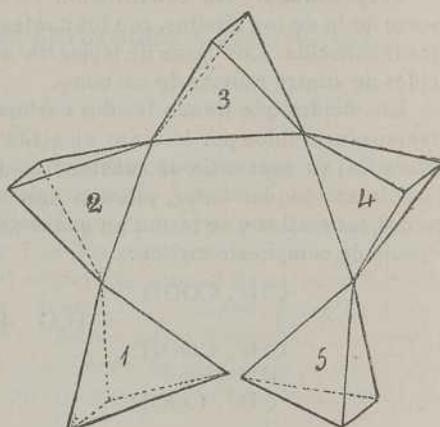


Fig. 201.

del ácido oxálico al fórmico (pág. 394): $2H.COO Na = C_2O_4Na_2 + H_2$; o bien haciendo pasar anhídrido carbónico sobre sodio metálico calentado a unos 350° : $2Na + 2CO_2 = C_2O_4Na_2$.

Industrialmente se fabricaba hasta poco tiempo atrás exclusivamente por el procedimiento ideado por *Gay-Lussac* en 1829 y aplicado por *Dale* en 1856, calentando a unos 240° el serrín de madera (1 parte) impregnado de una solución de sosa cáustica (2 partes, de peso específico 1,4) y agitando con frecuencia sobre chapas de hierro con bordes, hasta formarse una masa amarillo-verdosa. Esta se disolvía, aun caliente, en agua, se filtraba y se concentraba a 38° Bé. Por enfriamiento cristalizaba el oxalato sódico impuro, que luego se disolvía de nuevo en un poco de agua hirviente y se precipitaba caliente con cal en estado de oxalato de calcio insoluble. Con éste y agua se formaba una papilla y se liberaba el ácido oxálico mediante ácido sulfúrico; se decantaba para dejar el sulfato de calcio insoluble y el líquido se concentraba hasta que se separaban las últimas pequeñas porciones de sulfato de calcio; se dejaba luego cristalizar el ácido oxálico, y se purificaba por repetidas cristalizaciones.

Cuando hay posibilidad de tener azúcar (sacarosa) a muy bajo precio, puede resultar conveniente oxidar este azúcar con ácido nítrico (densidad 1,4) en frío con adición de 1 ‰ de óxido de vanadio V_2O_5 , mas para que el método resulte remunerativo conviene recuperar los vapores nitrosos que se desprenden, para emplearlos en la regeneración del ácido nítrico. De 100 Kg de azúcar se pueden obtener 140 Kg de ácido oxálico. *Molinari y Fedeli* (1914) obtuvieron hasta más de 160 Kg de ácido oxálico (v. también D. R. P. 183.022 de 1907 de *A. Naumann, L. Moeser y E. Lindenbaum*, y D. R. P. 208999).

Hoy día, el ácido oxálico y los oxalatos alcalinos se preparan por el procedimiento de *Goldschmidt* (pág. 394) y más precisamente calentando una mezcla de formiato potásico o carbonato potásico en presencia de un poco de oxalato potásico y un ligero exceso de álcali (3 a 4 ‰). Según la D. R. P. 229853 de 1908, basta calentar y agitar a 400° unas 30 partes de formiato sódico y 0,3 de bórax o ácido bórico en calderas de hierro agitando bien por 30-40 minutos. Según la pat. franc. 413947 de 1910, se vierte el formiato en una marmita vacía mantenida a 550°-600° mediante un baño metálico; si la temperatura de la masa introducida se mantiene por media hora a más de 400°, el formiato se transforma casi cuantitativamente en oxalato pulverulento (150 Kg por cada m² de superficie calentada). Véase también D. R. P. 269833 de 1914 de *W. Kirchner*. Del oxalato se libera el ácido oxálico con ácido sulfúrico y las últimas aguas madres de cristalización, algo impuras, se pueden utilizar para fabricar oxalato de hierro, el cual por calcinación da un bellissimo minio de hierro.

PROPIEDADES. El ácido oxálico cristaliza en prismas monoclinicos, inodoros y transparentes, de sabor ácido marcado, de constitución $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$, que efloran al aire. La solubilidad del ácido oxálico cristalizado en agua es la siguiente (gr de ácido oxálico en 100 gr de agua):

temp.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
ác. oxálico gr.	5,2	8	13,9	23	35	51,2	75	117,7	204,7	345

Pierde su agua de cristalización en parte ya a 30° y completamente a 110-120°, pero a 99° funde en su propia agua de cristalización, mientras el anhidro funde a 187° descomponiéndose y una vez deshidratado se sublima. Si se calienta algo enérgicamente o con ácido sulfúrico concentrado, se descompone en CO , CO_2 y H_2O . Es incoloro y bastante venenoso.

Usos. Se usa en tintorería, en estampado y en el apresto de tejidos y de hilados de lana; sirve para blanquear la paja y quitar las manchas de orín en los tejidos; úsase para purificar la glicerina, la estearina y el ácido tartárico o el crémor tártaro para eliminar de ellos los últimos vestigios de cal; úsase también para limpiar el latón, etc. Algo de ácido oxálico se emplea para fabricar, mediante reducción electrolítica, el ácido glicólico, usado en la tintura y estampado de tejidos. Grandes cantidades se consumen para extraer las tierras raras de las monacitas (*Quim. inorg.* tomo I, página 718).

ESTADÍSTICA Y PRECIO. El ácido oxálico cristalizado comercial (1) se vendía antes de la guerra europea a 70-75 pesetas el quintal; el doble refinado a 100 pesetas; el químicamente puro, cristalizado, a 160 pesetas. Durante la guerra llegó a 1000 pesetas.

Italia importó las siguientes cantidades: 96 ton en 1908, 189 ton en 1910 por 160600 liras, 273 ton en 1912, 289 en 1913 por 202440 liras, 205 en 1914, 122 en 1915 por 214550 liras, 59 en 1916, 148 en 1917 por 1257150 liras, 89 ton en 1918.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron 1650 ton de ácido oxálico, y en 1913, 1800 ton.

En *Rusia*, 4 fábricas produjeron en 1909 unos 8500 quintales de ácido oxálico, calentando serrín de madera con álcalis.

Alemania en 1908 exportó 51000 quintales de ácido oxálico y oxalato potásico, y en 1909, 44700 quintales por 3200000 ptas., en 1911, 5014 ton y 5693 ton en 1913.

Sales del ácido oxálico

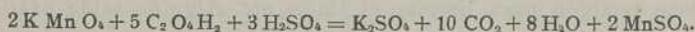
Con los dos grupos carboxílicos del ácido oxálico se pueden tener sales ácidas y sales neutras. Los oxalatos alcalinos son solubles en agua y se usan en muchos casos en lugar del ácido oxálico, especialmente en tintería.

Oxalato neutro de potasio $C_2O_4K_2$. Se obtenía neutralizando el ácido oxálico con K_2CO_3 , concentrando y dejando cristalizar. Hoy se prepara por el procedimiento *Goldschmidt*. Cristaliza con una molécula de agua y fácilmente efflorece al aire. Se disuelve en tres partes de agua. Costaba a 105-110 pesetas el quintal y el químicamente puro a 150 pesetas.

Bioxalato potásico (u *oxalato ácido*) C_2O_4HK . Fórmase disolviendo en agua la cantidad correspondiente a una molécula de oxalato neutro y la cantidad correspondiente a una molécula de ácido oxálico, concentrando y dejando cristalizar; entonces se separa bioxalato con una molécula de agua de cristalización; tiene sabor amargo ácido, es venenoso y se disuelve en 14 partes de agua caliente.

Tetraoxalato potásico (*sal de acederas* comercial) $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$. No efflorece y no pierde al aire su agua de cristalización. Se obtiene mezclando una solución saturada caliente de oxalato

(1) **Ensayos del ácido oxálico.** El título de este ácido se determina con solución normal de sosa cáustica, en presencia de fenoltaleína, o con permanganato potásico $\frac{1}{10}$ normal, en presencia de ácido sulfúrico en caliente:



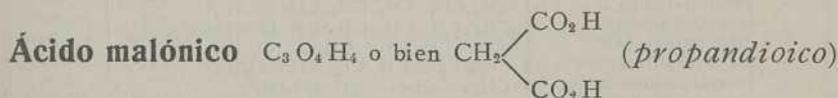
Las impurezas amoniacales se descubren por el reactivo de Nessler (*Química inorgánica*, tomo II, página 267) y si es puro no deja cenizas; y 0,5 gr de ácido oxálico se disuelven completamente al agitarlos con 100 cm^3 de éter. (Puede verse también la *Química analítica aplicada*, tomo I, de *V. Villavecchia*).

potásico con la cantidad calculada de una solución saturada de ácido oxálico. Costaba 105-110 pesetas el quintal, y químicamente puro 160 pesetas.

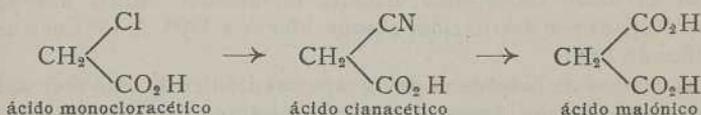
Oxalato de calcio C_2O_4Ca . Forma cristallitos con $2H_2O$; se obtiene de una solución amoniacal o acética de un oxalato soluble con una sal de calcio soluble. Es insoluble en agua y en ácido acético.

El **oxalato de hierro** C_2O_4Fe y mejor el *oxalato ferroso potásico* $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$ da una solución acuosa amarilla a causa de su anión FeC_2O_4'' . Es un reductor enérgico y por esto se usó mucho y todavía se usa en fotografía como un buen revelador.

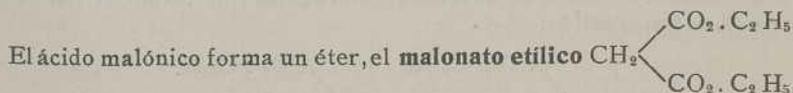
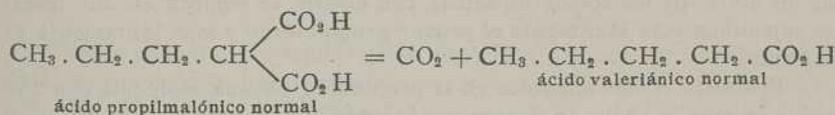
El **oxalato férrico potásico** $(C_2O_4)_3FeK_3$ da una solución acuosa verde por su catión $Fe(C_2O_4)_3'''$ y a la luz solar directa desprende CO_2 y forma oxalato ferroso potásico. Úsase en platinotipia.



Forma cristales que funden a 132° ; son muy solubles en agua (1:1,4 a 15°) y también en alcohol y en éter. Se encuentra en las remolachas y se obtiene sintéticamente saponificando el ácido cianacético preparado tratando con KCN una solución acuosa caliente de monocloracetato potásico:



Como todos los compuestos que tienen dos carboxilos unidos al mismo átomo de carbono, desprende CO_2 y forma ácido acético cuando se calienta por encima del punto de fusión, o bien, partiendo de ácidos malónicos alcoilados, se llega a ácidos superiores monobásicos:



que tiene grandísima importancia porque permite preparar sintéticamente los más variados ácidos bibásicos superiores y de éstos se pueden luego obtener los correspondientes ácidos monobásicos por separación de anhídrido carbónico. Ese éter se obtiene haciendo burbujear ácido clorhídrico

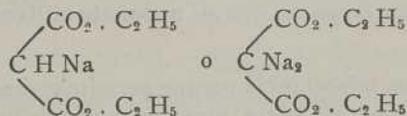
DERIVADOS HOMÓLOGOS DEL ÁCIDO MALÓNICO

NOMBRE	FÓRMULA	Punto de fusión del ácido	Punto de ebullición del éter dietílico
Ácido metil-malónico	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	unos 130°	198-193°
» dimetilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	192-193°	196°
» etilmalónico	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	112°	219°
» dietilmalónico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	124°	230°
» propilmalónico	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	93°,5	219-223°
» dipropilmalónico	$(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	156°	248-250°
» isopropilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	86°	213-214°
» metil-etilmalónico	$(\text{CH}_3) (\text{C}_2\text{H}_5) \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	118°	207-208°
» butilmalónico	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	98°,5	—
» secundarbutilmalónico . .	$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	76°	224-225°
» isobutilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	107°	225-226°
» diisobutilmalónico	$[(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2]_2 \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	145-150°	245-255°
» metilpropilmalónico	$(\text{CH}_3) (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2) \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	106-107°	220-223°
» metilisopropilmalónico . .	$(\text{CH}_3 > \text{CH}) (\text{CH}_3) \text{C} / \text{CO}_2\text{H})_2$	124°	221°
» pentilmalónico	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	82°	—
» isoamilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	98°	240-242°
» diisoamilmalónico	$[(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2 \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	147-148°	278-280°
» meta-2-butilmalónico	$(\text{CH}_3) (\text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	90-91°	244-246°
» terciaramilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 (\text{C}_2\text{H}_5) \text{C} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	—	238°
» secundaramilmalónico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	52-53°	242-245°
» metilisobutilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} (\text{CH}_3) (\text{CO}_2\text{H})_2$	122°	230-235°
» etilisopropilmalónico	$(\text{CH}_3)_2 (\text{H} \cdot \text{C} (\text{C}_2\text{H}_5)) (\text{CO}_2\text{H})_2$	131-131°,5	232-233°
» cetilmalónico	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH} (\text{CO}_2\text{H})_2$	121,5-122°	—
» dicetilmalónico	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} > \text{C} (\text{CO}_2\text{H})_2$	86-87°	—
» dioctilmalónico	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 > \text{C}_2 (\text{CO}_2\text{H})_2$	75°	338-340°

gaseoso en ácido cianacético disuelto en alcohol etílico absoluto; se separa después por destilación, porque hierve a 198°. A 15° tiene un peso específico de 1,061.

Los átomos de hidrógeno del grupo metilénico de este éter son substituidos por uno o dos átomos de sodio (o también por halógenos) y así se obtienen éteres sodiomalónicos, los cuales tienen una gran potencia de reacción. En lugar del sodio puede introducirse luego uno o dos grupos alquílicos por simple tratamiento con un yoduro alquílico, y separación de yoduro sódico; así se obtienen variadísimos homólogos superiores del éter malónico, por simple saponificación de aquellos éteres. La saponificación de los éteres de los ácidos bibásicos, con álcalis, se verifica en dos fases: se saponifica más fácilmente el primer grupo etéreo y más lentamente el segundo.

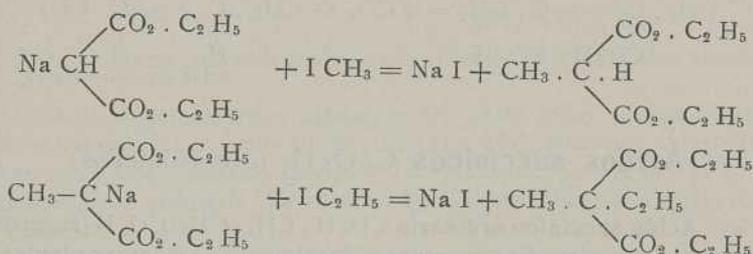
Tratando el éter malónico en la proporción de una molécula con uno o dos átomos de sodio, se desprende hidrógeno y se forma el éter mono o bisodiomalónico sólido:



En lugar del sodio del compuesto monosódico se puede introducir un grupo alquílico y el hidrógeno metilénico restante puede ser de nuevo subs-

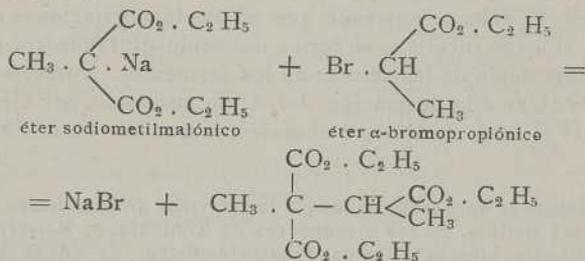
tituido por sodio y puede dar después análoga reacción con un yoduro alcohólico distinto del primero.

De este modo, substituyendo uno o dos átomos con grupos alcohólicos iguales o distintos, se dispone de un proceso sintético de los más interesantes por los diversos ácidos superiores a que puede conducir (véase *Acido glutárico*):

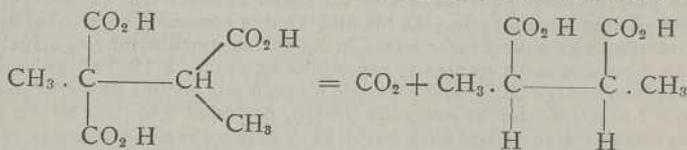


Saponificando este éter final se obtiene el correspondiente ácido *metil-etil-malónico*.

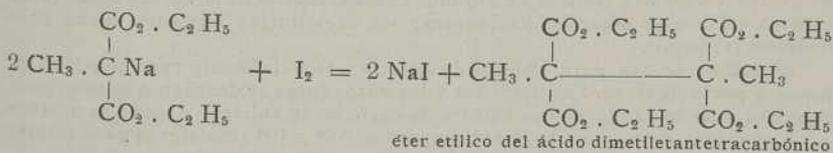
Se puede también llegar a los homólogos del ácido succínico por la siguiente reacción:



Saponificando este éter complejo y calentando el correspondiente ácido, se elimina CO₂ de uno de los grupos carboxílicos unidos al mismo átomo de carbono, y se forma el ácido dimetilsuccínico simétrico:

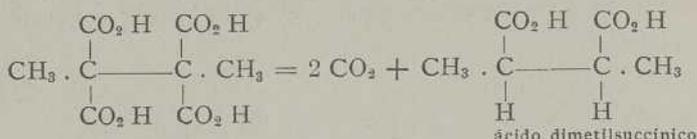


Pueden condensarse también dos moléculas de éter monosodiometilmalónico (o también éter monosodiomalónico o sus homólogos) mediante bromo o yodo en solución etérea:



De este éter se pasa al correspondiente ácido por simple saponificación, y del ácido se eliminan dos moléculas de CO₂ por la acción del calor y se

obtiene el ácido dimetilsuccínico, o bien ácido succínico si se hubiese partido de éter monosodiomalónico, o también ácidos alkilsuccínicos simétricos homólogos si se hubiesen condensado dos moléculas de éter sodioalkilmalónico, que contuvieran grupos alkílicos superiores al metílico:



Ácidos succínicos $\text{C}_4 \text{O}_4 \text{H}_6$ (dos isómeros)

a) **Ácido succínico ordinario** $\text{CO}_2 \text{ H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{ H}$ (*butandioico* o *ácido etilensuccínico*). Se encuentra naturalmente en diversas plantas, en las uvas verdes, en ciertos lignitos y más especialmente en el ámbar, del cual se obtiene por destilación o fermentación (1).

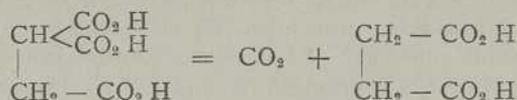
También en la fermentación alcohólica del mosto de uva se forma siempre un poco de ácido succínico, que es, en efecto, un componente normal del vino. Ehrlich (1909) ha demostrado que en las fermentaciones alcohólicas del azúcar, el ácido succínico se forma del ácido glutamínico, procedente de la descomposición de las células de los fermentos. Numerosas síntesis conducen también a la formación del ácido succínico, por ejemplo reduciendo con H el ácido fumárico o el maleico, que son ácidos bibásicos no

(1) El ámbar se encuentra en las playas marinas de Dinamarca, y a lo largo de la costa del Báltico, en los alrededores de Königsberg, Holstein, Mecklenburg, en Finlandia, Siberia y Urales (Jekaterinenburg); es más raro en Sicilia y en España. Está constituido por resinas fósiles (*succinita*, *alingita*, *beckerita*, *glessita*, *gedanita*, etc.). El ámbar que las olas depositan en las playas es transparente, brillante, amarillento, claro (*gedanita* y *succinita*) o amarillo pardusco (*beckerita* y *stantienita*); el extraído está cubierto de una costra opaca y dura; no tiene olor ni sabor, y frotado con un trapo se electriza. Es insoluble o casi insoluble en éter, alcohol frío y en los disolventes comunes; en alcohol hirviendo con el tiempo llega a disolverse hasta 30%; en las clorhidrinas se disuelve algo y parda. Con álcalis hirvientes se saponifica en parte; a 150-180° se reblandece e hincha, funde entre 250° y 300° y destila en seco por encima de 400° dando ácido succínico y *aceite de ámbar amarillo* (fétido, densidad 0,95, soluble en alcohol, éter, éter de petróleo, usado para barnices) y deja un residuo llamado *colofonia de ámbar* usado para preparar barnices. El ámbar tiene un peso específico de 1,050-1,096, un número de acidez de 15-34, un número de saponificación de 86-150 y un número de yodo de 57-58. El ámbar está compuesto por 70% del éter succínico del *succinoresinol* y 28% de *ácido abietínsuccínico*; a veces contiene algo de azufre (*succinita*). Hállase en algunos casos sofisticado con *resina copal* (pero ésta es soluble en diversos disolventes); un substitutivo bastante bueno es la *bakelita* (v. fenol).

El ámbar se usa para objetos de adorno y especialmente para boquillas de pipas, y portacigarros. Los desechos y las raspaduras se destilan o se usan para barnices, o se reblandecen con sulfuro de carbono en caliente y luego se amasan o se prensan; o se prensan directamente a 200° y 400 atmósferas para formar *ámbar prensado* o *ambroide*.

La producción en Prusia antes de la guerra europea era de 400-450 toneladas al año; Italia importaba 300-400 Kg a 50-300 liras el Kg antes de la guerra.

saturados C₄H₄O₄; saponificando el cianuro de etileno NC₂H₂CH₂CN, procedente del bromuro de etileno C₂H₄Br₂; reduciendo con HI los oxiaácidos málico y tartárico; calentando el éter del ácido etantricarbónico por encima del punto de fusión:



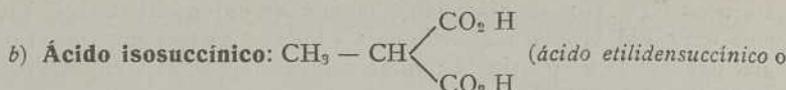
Por la síntesis del éter malónico se llega a diversos ácidos alcoilsuccínicos.

El ácido succínico puro cristaliza en tablas monoclinicas de sabor acidulo desagradable; funde a 182° y hierve a 235°. Sometido a destilación pierde agua y da *anhidrido succínico*. La solubilidad en agua es de 1 : 20 a la temperatura ordinaria. Es un ácido que resiste a la acción de los diversos oxidantes.

El *succinato de calcio* es soluble en agua; el *succinato férrico* se usa en la determinación cuantitativa del hierro.

DERIVADOS HOMÓLOGOS DEL ÁCIDO SUCCÍNICO

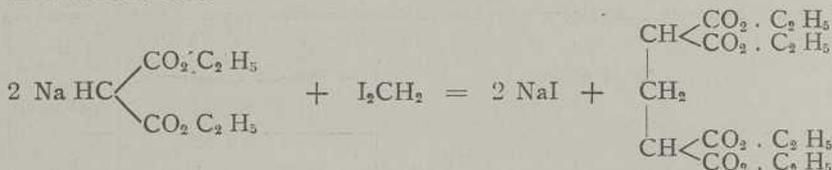
NOMBRE	Composi-	Punto	Punto de fusión del anhídrido
	ción	de fusión	
	del ácido		
Acido metilsuccínico	C ₅ H ₈ O ₄	112°	37°
» etilsuccínico	C ₆ H ₁₀ O ₄	99°	líquid.
» dimetilsuccínico simétr. fumaroide.	C ₆ H ₁₀ O ₄	200°	43°
» » malenoide.	C ₆ H ₁₀ O ₄	129°	91°
» » asimétrico	C ₆ H ₁₀ O ₄	140-141°	31°
» propilsuccínico	C ₇ H ₁₂ O ₄	91°	líquid.
» isopropilsuccínico	C ₇ H ₁₂ O ₄	114°	»
» metil-etilsuccínico sim. fumaroide .	C ₇ H ₁₂ O ₄	180°	—
» » malenoide	C ₇ H ₁₂ O ₄	101-102°	líquid.
» » asimétrico	C ₇ H ₁₂ O ₄	104°	»
» trimetilsuccínico	C ₇ H ₁₂ O ₄	152°	38°
» butilsuccínico	C ₈ H ₁₄ O ₄	81°	—
» isobutilsuccínico	C ₈ H ₁₄ O ₄	109°	líquid.
» metil-propilsuccínico simétr. fum.	C ₈ H ₁₄ O ₄	158-160°	»
» » sim. mal.	C ₈ H ₁₄ O ₄	92-93°	»
» metil-isopropilsuccínico fumaroide.	C ₈ H ₁₄ O ₄	174-175°	46°
» » malenoide	C ₈ H ₁₄ O ₄	125-126°	líquid.
» dietil-succínico simétr. fumaroide .	C ₈ H ₁₄ O ₄	189-190°	»
» » malenoide	C ₈ H ₁₄ O ₄	129°	»
» » asimétrico	C ₈ H ₁₄ O ₄	86°	»
» α, α-dimetil-α-etilsuccínico	C ₈ H ₁₄ O ₄	139-140°	»
» tetrametilsuccínico	C ₈ H ₁₄ O ₄	200°	147°
» isoamilsuccínico	C ₉ H ₁₆ O ₄	75-76°	—
» n-exilsuccínico normal	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	87°	57°
» dipropilsuccínico sim. fumaroide .	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	182-183°	líquid.
» » malenoide	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	119-121°	»
» eptilsuccínico normal	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	90-91°	—
» diisobutilsuccínico sim. fumaroide.	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	195°	líquid.
» » malenoide	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	97-98°	»
» tetraetilsuccínico	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	149°	86°
» tetrapropilsuccínico	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	137°	—



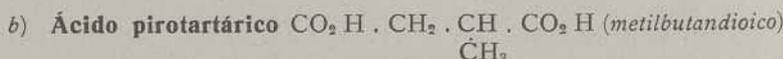
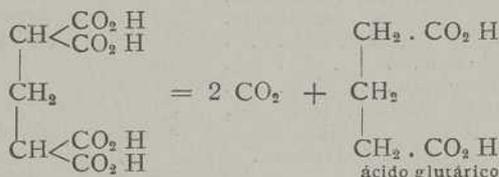
Forma agujas o prismas que funden a 130° , desprendiendo CO_2 y dando ácido propiónico. Es más soluble en agua que su isómero y no forma anhídrido.—Se obtiene con una de las síntesis del éter malónico o del ácido α -bromopropiónico con KCN y subsiguiente saponificación.

Ácidos pirotartáricos $\text{C}_5 \text{O}_4 \text{H}_8$ (4 isómeros)

a) **Ácido glutárico** $\text{CO}_2 \text{ H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{ H}$ (o *ácido pirotartárico normal o pentandioico*). Forma cristales que funden a $97^\circ,5$ y son fácilmente solubles en agua. Obtiene de una molécula de yoduro de metileno y dos moléculas de éter monosodimalónico, saponificando luego el producto intermedio y eliminando después, por la acción del calor, dos moléculas de CO_2 :



del ácido correspondiente a este éter se elimina fácilmente CO_2 :



Se forma junto con el ácido pirúvico cuando se somete el ácido tartárico ordinario a destilación seca. Sintéticamente se obtiene del éter acetacético. Está constituido por pequeños cristales triclinicos que funden a 117° . Conócese su anhídrido. Por contener un átomo de carbono asimétrico existen dos isómeros ópticamente activos.

Homólogos superiores

Los ácidos dialkilsuccínicos contienen dos átomos de carbono asimétrico y presentan importantes casos de estereoisomería. Junto con los homólogos del ácido glutárico y adipínico se encontraron en los productos de descomposición de los *terpenos*, y sirvieron para establecer la constitución de estos últimos.

Ácido β-metiladípico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Funde a 85° y se encuentra entre los productos de oxidación de numerosos aceites etéreos, junto con el mentol, etc.

Ácido subérico (*octandioico*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Se obtiene haciendo hervir con ácido nítrico los desperdicios de corcho o los aceites grasos. Funde a 141° y su éter etílico hierve en 281° ; el anhídrido funde a 62° ; destilando la sal de calcio se forma la *suberona* (*cetoheptametileno*).

Ácido acelaico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ o *ácido acelainico* o *ácido azelaico*. Actualmente se obtiene con facilidad y economía descomponiendo los ozonuros de los aceites y de los correspondientes ácidos grasos no saturados, especialmente del ácido oleico (*Molinari, Soncini y Fenaroli, 1906-08*); este ácido, que antes venía a costar a unas 600 pesetas el Kg, se obtiene hoy por pocas decenas de pesetas. Obtiénese bien cristalizado del benceno y del agua; en esta última se disuelve con facilidad en caliente, pero en frío la solubilidad es muy pequeña (1,648 % a 55° ; 0,817 % a $44^\circ,5$; 0,214 % a 22° ; y 0,212 % a 15°); es también soluble en alcohol y en éter; funde a 106° y da una sal de calcio soluble en agua fría e insoluble en la caliente.

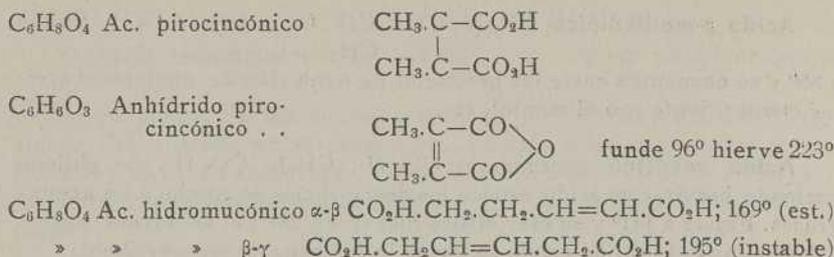
Ácido sebácico (*decandioico*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Funde a 133° y se forma en la destilación seca del ácido oleico o por oxidación del ácido esteárico o del ácido ricinoleico con ácido nítrico. El anhídrido funde a 78° , el éter dietílico hierve a 196° .

El ácido sebácico es actualmente usado en la industria con ventaja para separar el torio de las demás tierras raras (*Quim. inorg.*, tomo I, págs. 718 y 719).

B. Ácidos bibásicos no saturados

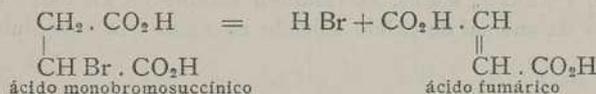
1. Ácidos olefindicarbónicos $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$.

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	Ac. fumárico . . .	$\text{CO}_2\text{H}-\underset{\text{HC}\cdot\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}}$	funde 200° (sublima)
»	» maleico . . .	$\text{HC}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ $\text{HC}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	» 130° ; hierve 160°
$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$	» mesacónico .	$\text{CO}_2\text{H}-\underset{\text{HC}-\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}\cdot\text{CH}_3$	» 202° —
»	» citracónico .	$\text{CH}_3-\underset{\text{HC}-\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$	» 91° —
»	» itacónico . .	$\text{CH}_2=\underset{\text{H}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$	» 161° —
»	» glutacónico.	$\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	» 132° —



Los ácidos olefindicarbónicos tienen, respecto a los grupos carboxílicos, propiedades químicas análogas a los ácidos bibásicos saturados (pág. 457), y como compuestos no saturados tienen la propiedad de adicionar dos átomos de hidrógeno o dos de halógenos o una molécula de un hidrácido halogénico.

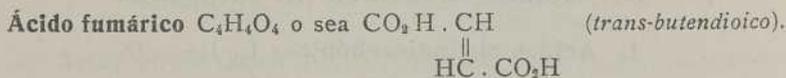
Se obtienen generalmente de los productos de sustitución mono o bihalogenados del ácido succínico u homólogos, separando respectivamente una molécula de hidrácido (calentando con KOH) o dos átomos de halógeno:



Destilando los oxiácidos bibásicos saturados, se separa una molécula de agua y se obtienen ácidos no saturados.

Los interesantísimos casos de isomería fueron ya señalados en la página 31.

El ácido fumárico en caliente o con PCl_5 o $POCl_3$ o P_2O_5 se transforma en anhídrido maleico. El ácido maleico, calentado a 200° en tubo cerrado o por la acción de diversos ácidos o de bromo a la luz solar, se transforma en ácido fumárico.



Está constituido por pequeños prismas blancos, casi insolubles en agua, de sabor marcadamente ácido, que no funden, pero se subliman hacia 200° , y después pierden agua, formando en gran parte anhídrido maleico.

Está bastante difundido en algunos vegetales, p. ej. en los hongos, en las trufas, en el líquen de Islandia y especialmente en la *fumaria officinalis*. Además de los métodos sintéticos ordinarios de preparación puede obtenerse haciendo actuar fósforo y bromo sobre el ácido succínico, y descomponiendo en caliente con agua el producto intermedio.

Es el estereoisómero del ácido maleico (pág. 31) y mediante reducción con hidrógeno naciente da origen al ácido succínico normal, lo cual confirma su constitución, que se puede deducir también de la descomposición del correspondiente ozonuro (*Harries*).

La *sal de plata* $C_4H_2O_4Ag_2$ es poco soluble en agua; lo mismo ocurre con la *sal de bario* $C_4H_2O_4Ba + 3H_2O$, la cual en agua hirviente se vuelve insoluble y se separa sin agua de cristalización $C_4H_2O_4Ba$.

HOMÓLOGOS SUPERIORES DE LOS ÁCIDOS OLEFINDICARBÓNICOS

NOMBRE	Estructura (las valencias libres corresponden a los dos carboxilos)	Punto de fusión del ácido	Punto de fusión Punto de del anhídrido ebullición	
Ácido dimetilfumárico (α-metilmesacónico)	$\text{CH}_3\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.CH}_3$	239-240°	—	—
» etilfumárico (γ-me- tilmesacónico) . . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	194-196°	—	—
» etilmaleico (γ-me- tilcitracónico) . . .	$\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	100°	líquid.	229°
» α-metilítacónico . .	$\text{CH}_2=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.CH.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H.}\text{CH}_3$	150-151°	62-63°	—
» γ-metilítacónico . .	$\text{CH}_3\text{.CH}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	166-167°	—	—
» propilfumárico . . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	174-175°	—	—
» propilmaleico . . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	93-95°	—	243-245°
» γ-etilítacónico . . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	162-167°	—	—
» alilsuccínico . . .	$\text{CH}_2=\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H}_2\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	92-93°	líquid.	unos 20°
» isopropilfumárico . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	185-186°	—	—
» isopropilmaleico . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	91-93°	+ 5°	138°(61mm)
» γ, γ-dimetilítacóni- co (teracónico) . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	160-161°	44°	197°(22mm)
» γ metilen-γ metilpi- rotartárico	$\text{CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}-\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	146-147°	líquid.	—
» metiletilmaleico . .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.CH}_3$	—	»	230°
» α-etilítacónico . . .	$\text{CH}_2=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.CH.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2\text{.}\text{CH}_3$	150°	52°	—
» α, γ-dimetilítacóni- co	$\text{CH}_3\text{.CH}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.CH.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_3$	202°	líquid.	131°(16mm)
» α, α-dimetilítacóni- co	$\text{CH}_2=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	142°,5	»	210-215°
» butilfumárico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	170°	—	—
» butilmaleico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	80°	—	—
» γ-propilítacónico . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CH}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	159-160°	—	—
» isobutilfumárico . . .	$(\text{CH}_2)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	183°	—	—
» isobutilmaleico . . .	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}$	78-81°	—	—
» γ-isopropilítacónico.	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2$	189-192°	—	—
» metilpropilmaleico .	$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.CH}_3$	—	líquid.	241-242°
» metilisopropilma- leico	$(\text{CH}_3)_2\text{CH.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.CH}_3$	—	»	240-242°
» dietilmaleico (xe- rónico)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{.}\overset{\diagup}{\text{C}}=\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{.C}_2\text{H}_5$	—	»	239-240°
» γ-metil-α-etilítacóni- co	$\text{CH}_3\text{.CH}=\overset{\diagup}{\text{C}}\text{H.}\overset{\diagdown}{\text{C}}\text{H}_2\text{.}\text{C}_2\text{H}_5$	136°	líquid.	143°(12mm)

Acido maleico $C_4H_4O_4$ o bien $\begin{array}{c} CH . CO_2 H \\ || \\ CH . CO_2 H \end{array}$ (*cis-butendioico*). Forma

grandes prismas de olor desagradable, que funden a 130° ; hierve a 160° perdiendo agua y transformándose parcialmente en anhídrido maleico. Es muy soluble en agua.

Su fácil transformación en anhídrido se explica por las consideraciones estereoquímicas que hemos expuesto en la página 31 y siguientes; y en muchas preparaciones generales del ácido maleico se obtiene ordinariamente antes el anhídrido.

La *sal de bario* $C_4H_2O_4Ba + H_2O$ es soluble en agua caliente, de la cual puede obtenerse luego cristalizada.

Por electrólisis de las sales alcalinas del ácido fumárico o maleico se forma acetileno.

Estos dos ácidos calentados con NaOH a 100° se transforman en ácido málico inactivo.

Acido itacónico $C_5H_6O_4$ o bien $\begin{array}{c} CH_2 = C - CO_2 H \\ | \\ CH_2 - CO_2 H \end{array}$ (*ácido metilensuccínico*).

Es una substancia blanca que funde a 161° y no es volátil con vapor de agua. Se obtiene tratando con agua su anhídrido, el cual se forma también tratando con agua a 150° el anhídrido citracónico. Con hidrógeno se transforma en ácido pirotartárico y con permanganato potásico en ácido oxiparacónico. Por electrólisis se engendra el aleno $CH_2 = C = CH_2$.

Acido mesacónico $C_5H_6O_4$ o bien $\begin{array}{c} CO_2 H . C . CH_3 \\ || \\ H . C . CO_2 H \end{array}$ (*ácido metilfumárico*).

Se forma calentando con agua a 100° el ácido citracónico o itacónico o el ácido citracónico con HNO_3 diluido o con NaOH concentrado o bien con pequeñas porciones de bromo, a la luz del sol. Es una substancia difícilmente soluble en agua, que funde a 202° y no destila con vapor de agua. Por electrólisis forma el alileno $CH_3 . C \equiv CH$, con hidrógeno se transforma en ácido pirotartárico y con permanganato da ácido pirotartárico y ácido oxálico. Forma una sal de bario $C_5H_4O_4Ba + 4H_2O$.

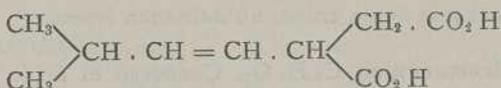
Acido citracónico $C_5H_6O_4$ o bien $\begin{array}{c} CH_3 . C . CO_2 H \\ || \\ H . C . CO_2 H \end{array}$ (*ácido metilmaleico*).

Se forma tratando con agua el correspondiente anhídrido. Funde a 91° ; a diferencia de los dos anteriores, es muy soluble en agua; destila con vapor de agua y regenera fácilmente el anhídrido. Por electrólisis da también alileno y con hidrógeno forma ácido pirotartárico.

Acido glutacónico $C_5H_6O_4$ o sea $CO_2H . CH : CH . CH_2 . CO_2H$. Es un isómero de los tres ácidos anteriores. Se obtiene saponificando con HCl el correspondiente éter dicarbónico; funde al 32° y el hidrógeno de su grupo CH_2 es sustituible por sodio (pág. 463).

De los *homólogos superiores* de estos ácidos, citaremos los ácidos

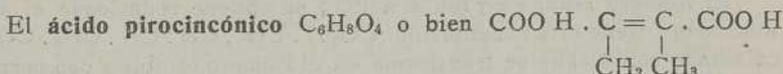
alkilitacónicos, los cuales por caldeoamiento con solución de NaOH cambian la posición del doble enlace formando ácidos alkilmesacónicos y ácidos alkilaticónicos (Fittig), p. ej. el ácido isobutilaticónico



que funde a 93°; y con álcalis estos ácidos dan en parte la reacción inversa.

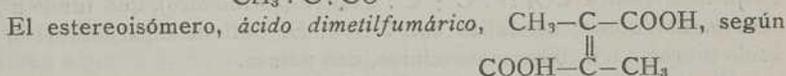
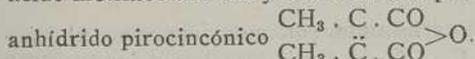
Las sales de calcio y de bario de los ácidos alkilmesacónicos son fácilmente solubles en agua; las de los ácidos alkilitacónicos son poco solubles.

De estos ácidos homólogos merece también ser citado:



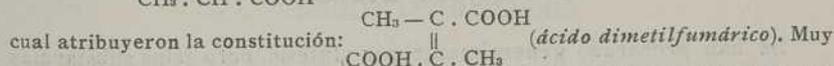
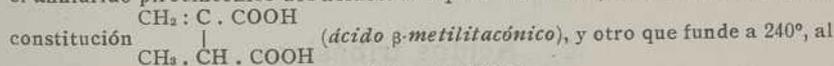
(ácido dimetilmaleico y dimetilfumárico). De los dos estereoisómeros, se conocía, hasta hace poco tiempo, sólo el anhídrido del ácido dimetilmaleico, es decir, el anhídrido pirocincónico (funde a 96° y hierve a 223°). El ácido dimetilmaleico no puede subsistir libre, porque en seguida se desdobla en agua y anhídrido (pero se conocen sus éteres).

El anhídrido se prepara de diversos modos; p. ej. destilando con vapor el producto de la reacción entre el ácido pirotartárico y el succinato sódico: pero con mejor rendimiento se obtiene formando primero el nitrilo del ácido metilacetacético y destilando el producto en el vacío, para obtener el



A. Bischoff no podría formarse libre por diversas consideraciones estereoquímicas: en realidad, tanto Fittig y Kettner (1899) como Molinari (1900) lograron aislarlo por diverso camino (1). Forma cristales blancos que funden a 152° y de los cuales se conocen los derivados amídicos.

(1) Fittig y Kettner basándose en la propiedad de diversos ácidos, homólogos del ácido citracónico, de transformarse en el correspondiente isómero fumaroide por simple calefacción con álcalis, llegaron a obtener también para el anhídrido pirocincónico dos ácidos: uno que funde a 151°, al cual atribuyeron la

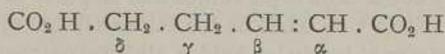


probablemente, al ácido que funde a 151° habría que atribuirle esta última constitución, por las siguientes razones:

Körner y Menozzi en una numerosa serie de experimentos (1881-1896) demostraron que en general cuando se tratan los α-aminoácidos con yoduro metálico, en presencia de potasa cáustica, se forman las correspondientes betainas (aminas alkilsubstituídas condensadas), y, en cambio, si se tratan del mismo modo los β-aminoácidos se obtienen siempre los correspondientes ácidos no saturados y no nitrogenados, de la forma fumaroide (con probable formación intermedia de betainas); pero como el mismo β-aminoácido se puede obtener de los dos este-

Bauer (1904) hizo la interesante observación de que el ácido dimetilfumárico, como en general los compuestos que contienen grupos carboxílicos, alifáticos, fenílicos o átomos de bromo, unidos a los dos átomos de carbono comunes a la doble unión, *no adicionan bromo*.

Ácido hidromucónico $C_6H_8O_4$. Conócese el ácido α - β que funde a 169° y es estable; su constitución será



y con permanganato forma ácido succínico.

El isómero *instable* α - γ funde a 195° ; se obtiene reduciendo el ácido mucónico y tiene esta constitución: $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; calentado con álcalis se transforma en el isómero estable y con permanganato da ácido malónico $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2. Ácidos diolefindicarbónicos

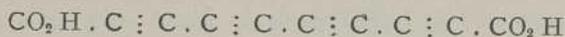
Entre los **ácidos diolefindicarbónicos** mencionaremos al *ácido mucónico* $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ que funde a más de 260° .

3. Ácidos acetilendicarbónicos

Entre los **ácidos acetilendicarbónicos** sólo mencionaremos al *ácido acetilendicarbónico* $CO_2H \cdot C : C \cdot CO_2H$ (*butindioico*), que funde a 175° descomponiéndose; cristaliza con $2H_2O$. Se obtiene separando HBr del ácido bibromo o isobibromosuccínico, con potasa.

El *ácido diacetilendicarbónico* $CO_2H \cdot C : C \cdot C : C \cdot CO_2H + H_2O$, se tiñe de rojo oscuro a la luz y estalla a 177° . Reducido con amalgama de sodio da el ácido hidromucónico.

El *ácido tetracetilendicarbónico*



forma cristales blancos que se ennegrecen rápidamente a la luz y estallan violentamente por la acción del calor.

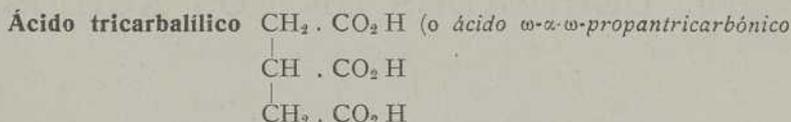
C. Ácidos tribásicos

Se han preparado generalmente por síntesis, pero estas sustancias con tres grupos carboxílicos son muy inestables porque se desdoblan fácilmente por la acción del calor en anhídrido carbónico y ácidos bibásicos. Más estables son al estado de éteres. Sus propiedades y métodos de prepa-

reoisómeros del ácido no saturado, con esta reacción general se tiene la posibilidad de pasar de un ácido no saturado malenoide al correspondiente estereoisómero fumaroide. Molinari, aplicando esta reacción al anhídrido pirocincónico, llegó al estereoisómero previsto (ácido dimetilfumárico), que funde a 152° .

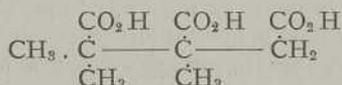
ración varían según que los grupos carboxílicos estén unidos a un mismo átomo o a distintos átomos de carbono.

De los numerosos ácidos de este grupo, mencionaremos:



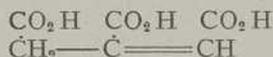
simétrico o *pentandioico-3-metiloico*). Se halla en los sedimentos que se forman en los aparatos que sirven para la concentración en el vacío de los zumos azucarados de las remolachas. Sintéticamente se obtiene partiendo de la glicerina, que da la tribromhidrina o tribromuro alílico, el cual con KCN da el correspondiente tricianuro, y éste, por saponificación con álcalis, forma el ácido tricarbálico; y así queda también demostrada su constitución, siendo conocida la de la glicerina. Este ácido forma cristales prismáticos blancos, que funden a 166°. Se obtiene también por reducción de los ácidos tricarbónicos no saturados (p. ej. del ácido aconítico).

Ácido canforónico (o *ácido α-β-trimetiltricarbálico*).



Se forma oxidando el alcanfor, y sirve para explicar la constitución de éste. Funde a 135°.

Ácido aconítico. Es un ácido tribásico no saturado:



Hállase también en las remolachas, en la caña de azúcar, en el *aconitum napellus*, etc. Se obtiene sintéticamente por eliminación de CO₂ del ácido cítrico en caliente y por otras diversas reacciones. Funde a 191°, perdiendo CO₂ y formando el anhídrido del ácido itacónico; es fácilmente soluble en agua y con hidrógeno nascente da origen al ácido tricarbálico, quedando así demostrada su constitución.

D. Ácidos tetrabásicos

Se forman tratando el éter sodiomalónico (pág. 462) mediante el éter de un ácido no saturado, p. ej. del ácido fumárico. En caliente estos ácidos eliminan CO₂ dando ácidos tribásicos, y mejor, ácidos bibásicos.

Conócense también *ácidos olefintetracarbónicos*.

FF. DERIVADOS DE LOS ACIDOS

I. Derivados halogenados

Podemos substituir con halógenos uno o varios átomos de hidrógeno en el grupo alcoólico unido al carboxilo, dejando intacto este último y llegando así a los *derivados halogénicos de los ácidos*, los cuales presentan un carácter ácido más enérgico que las sustancias originarias; obtiéndose por acción del cloro o del bromo a la luz solar, o mejor, calentando la substancia con el halógeno en presencia de un poco de agua o de un poco de azufre.

Por otra parte, se puede substituir por halógenos el grupo oxhidrílico del carboxilo, obteniendo así los *halogenuros de los ácidos* $-\text{CO} \cdot \text{X}$ (tratando el ácido con cloruro o bromuro de fósforo) y la prueba de que el halógeno ha substituído realmente al grupo oxhidrílico, se deduce del hecho de que estos halogenácidos regeneran, con agua fría, el ácido primitivo, mientras que cuando el halógeno está unido al residuo alcoólico, no se desaloja con agua fría.

Estos cloruros o bromuros ácidos se prestan para la obtención de los monocluro y monobromoácidos antes citados, por simple acción ulterior del cloro o del bromo.

a) Ácidos halogénicos

Cuando el átomo de carbono (*a*) a que está unido el grupo carboxílico no está unido directamente también a hidrógeno [p. ej. ácido trimetilacético $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$], no adiciona ningún átomo de bromo (v. analogía en la pág. 472).

La constitución de los ácidos halogénicos o mejor la posición del átomo del halógeno, se deduce de la constitución del correspondiente *oxiácido* (es decir, un ácido que además del carboxilo contiene también un grupo oxhidrílico, en lugar del halógeno) que se obtiene calentando el ácido halogénico de que se trate con solución de carbonato sódico o bien con agua y óxido de plomo.

Recíprocamente, se puede pasar del oxiácido al correspondiente ácido halogénico, mediante tratamiento con cloruro o bromuro de fósforo.

El carácter ácido aumenta al pasar de los compuestos yodurados a los bromurados y clorurados, y tanto más, cuanto mayor es el número de átomos de halógeno.

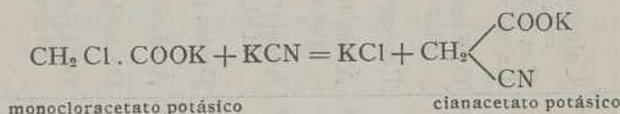
Mientras los ácidos α -halogenados dan fácilmente los correspondientes oxiácidos, los β -halogenados, por el mismo tratamiento, dan el correspondiente ácido no saturado (v. pág. 439) y pueden también perder CO_2 dando origen a un hidrocarburo no saturado.

Los ácidos γ -halogenados, sometidos al mismo tratamiento, es decir, calentándolos en presencia de una solución de carbonato sódico y aun sólo de agua, eliminan también una molécula de hidrácido correspondiente al halógeno, pero en vez del ácido no saturado forman una lactona (pág. 442).

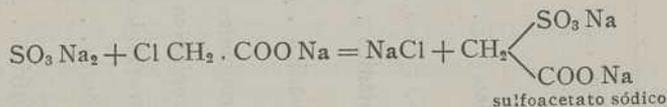
Cuando se preparan los ácidos orgánicos halogenados, haciendo reaccionar un ácido no saturado con un hidrácido (p. ej. HI), el halógeno se fija al átomo de carbono que contiene menos hidrógeno (pág. 176); así, por ejemplo, en un ácido con doble enlace $\Delta \alpha \beta$, el halógeno se fija en β .

Los ácidos halogenados y polihalogenados presentan diversos casos de isomería según que el halógeno se una al átomo de carbono α , β o γ , etc., o bien, también, cuando varios átomos de halógeno se unen a un mismo átomo de carbono o a átomos distintos.

Calentando los ácidos monohalogenados con cianuro potásico, se obtienen los *cianácidos*:



Tratados estos ácidos con sulfito sódico, dan *sulfoácidos* bibásicos, cuyo grupo sulfónico es fácilmente sustituible por un oxhidrilo, por ebullición con un álcali:



Respecto a los coeficientes de afinidad de los ácidos halogenados, véase la nota de la página 390.

Acido monocloracético $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*cloretanoico*). Se prepara por el método general, es decir, haciendo burbujear cloro gaseoso seco en ácido acético caliente, en presencia de anhídrido acético, de fósforo o azufre (con 1 % de azufre se obtiene un rendimiento de 80 % del teórico).

Forma cristales rómbicos que corroen la carne y funden a 62° ; una vez solidificado se obtiene una forma inestable que por algún tiempo funde a 52° ; hierve a 186° .

Calentado con agua o con un álcali da *ácido oxiacético* (ácido glicólico $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$); con amoníaco forma el *ácido amidoacético* (*glicocola* $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$).

En el cuadro de la página siguiente damos un resumen de los demás derivados halogénicos de los ácidos monobásicos saturados.

DERIVADOS HALOGENÍCOS DE LOS ÁCIDOS MONOBÁSICOS SATURADOS

476

Fórmulas	NOMBRES	P. fus.	P. ebul.	PREPARACIÓN Y PROPIEDADES
$\text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$	Ácido bicloracético.	—	191°	Calentando cloral $\text{CCl}_3.\text{CHO} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} =$ $= \text{CHCl}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{KCl} + \text{HCN}$. Con álcali caliente da ácido oxálico y ácido acético. La sal de plata con H_2O da ácido glioxílico $\text{CHO}.\text{CO}_2\text{H}$.
$\text{CCl}_3.\text{CO}_2\text{H}$	▷ tricloracético.	55°	195°	Oxidando cloral con ácido nítrico.— Con álcali caliente da cloroformo y CO_2 .
$\text{CH}_2\text{CN}.\text{CO}_2\text{H}$	▷ cianacético.	70°	—	Por saponificación da ácido malónico.
$\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$	▷ α -cloropropiónico	—	186°	Ácido láctico + $\text{PCl}_5 = \text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$ (<i>cloruro de lactilo</i>) que con $\text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{CH}_3.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{H}$.
$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ β -cloropropiónico	41°,5	204°	Acroleína + $\text{HCl} =$ aldehído β -cloropropiónico y éste con $\text{HNO}_3 =$ ácido β -cloropropiónico.
$\text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ $\alpha\alpha$ -bicloropropiónico.	—	188°	De ác. propiónico + Cl (analog. para los bromoderivados).
$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$	▷ $\alpha\beta$ -bicloropropiónico.	50°	210°	Ácido acrílico + Cl (analogamente para los bromoderivados).
$\text{CHBr}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ $\beta\beta$ -bibromopropiónico	71°	—	De ácido β -bromoacrílico + HBr .
$\text{CH}_2\text{I}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ β -yodopropiónico.	82°	—	De ácido acrílico + HI o de ácido glicérico + yoduro de fósforo.
$\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{H}$	▷ α -cloro-n-butírico	—	158°	
$\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ β -cloro-n-butírico.	—	—	Del cianuro alílico.
$\text{CH}_3\text{Cl}.\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$	▷ γ -cloro-n-butírico.	10°	—	

DERIVADOS HALOGENÍCOS DE LOS ÁCIDOS

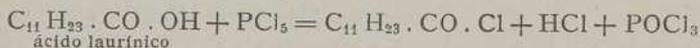
b) Halogenuros de los ácidos

De estos compuestos, los más importantes son los *cloruros* de los radicales ácidos, los cuales se llaman también *acicloruros* o *cloranhídridos*. Es fácil obtener cloruro de acetilo $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, pero hasta ahora no ha sido posible obtener el *cloruro de formilo* $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$: en su lugar siempre resulta $\text{CO} + \text{H} \cdot \text{Cl}$.

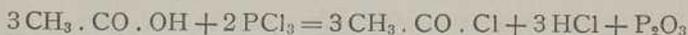
Son en general líquidos incoloros, de olor muy sofocante, que humean fuertemente al aire, porque la humedad que éste contiene pone en libertad ácido clorhídrico. Su punto de ebullición es inferior al de los correspondientes ácidos y destilan sin descomponerse; los términos más elevados son sólidos y no destilan inalterados ni aun en el vacío.

Los principales métodos de preparación de estas sustancias son los siguientes:

a) Se calienta brevemente en baño maría el ácido orgánico con PCl_5 (si el ácido es elevado) o PCl_3 (para los ácidos inferiores al C_{10}) y a veces con cloruro de sulfurilo SO_2Cl_2 :

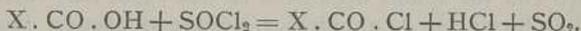


el oxiclورو de fósforo y el ácido clorhídrico se eliminan por destilación en el vacío; o bien:

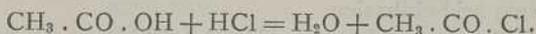


el cloruro de acetilo formado se separa por destilación; en el residuo se tiene P_2O_3 .

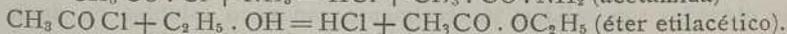
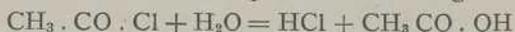
b) Los ácidos, con cloruro de tionilo, dan el cloranhídrido, y los restantes productos de la reacción son volátiles y por tanto fácilmente separables:



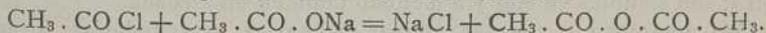
c) A veces se hace reaccionar sencillamente HCl en presencia de deshidratantes (P_2O_5):



PROPIEDADES QUÍMICAS. El átomo de cloro que estas sustancias contienen posee gran potencia de reacción, y por lo tanto esas sustancias tienen mucha importancia para las síntesis químicas. El agua, el amoníaco (las aminas) y los álcalis las descomponen en frío con gran violencia:



Con las sales orgánicas se forman los anhídridos:



Con amalgama de sodio se reducen a aldehidos y después a alcoholes.

Cloruro de acetilo $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (*cloruro de etanoilo*). Es un líquido que hierve a 51° y tiene un peso específico de 1,105 a 20° . Se prepara mez-

clando en frío 5 partes de ácido acético glacial y 4 partes de tricloruro de fósforo, calentando algo a 40° y esperando luego a que cese el desprendimiento de HCl; destíllase el cloruro de acetilo y se purifica por rectificación. Con agua se descompone enérgicamente, calentándose.

Es importante en las reacciones y síntesis orgánicas, por dar fácilmente los derivados acetílicos de los alcoholes y de las aminas primarias y secundarias.

El comercial costaba a 4 ó 5 pesetas el Kg; el químicamente puro hasta a 18 pesetas.

El punto de ebullición de los homólogos superiores al cloruro de acetilo se eleva con el peso molecular, y entre dos isómeros, hierve a mayor temperatura el de constitución normal; en cambio, el peso específico disminuye al crecer el peso molecular.

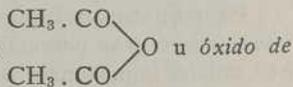
El yoduro de acetilo hierve a 108°; el cloruro de propionilo a 108° (bromuro a 104°, yoduro a 127°); el cloruro de butirilo normal hierve a 101° (bromuro 128°, yoduro 146°) el cloruro de isobutirilo hierve a 92° (bromuro 116°), el cloruro de isovalerilo hierve a 114° (bromuro a 143°, yoduro a 168°), el cloruro de trimetilacetilo $(\text{CH}_3)_3 \text{C} \cdot \text{CO} \text{Cl}$ hierve a 105°.

II. Anhídridos

Los anhídridos de los ácidos orgánicos fueron descubiertos en 1851 por C. Gerhardt y corresponden a los de los ácidos inorgánicos, es decir, se consideran como productos de condensación de dos moléculas de ácido, por eliminación de una molécula de agua. También los anhídridos orgánicos, cuando son algo solubles, pueden recobrar el agua para regenerar el ácido. Pero con los ácidos orgánicos se dan casos más variados y más interesantes de formación de anhídridos, porque se pueden condensar dos moléculas de distintos ácidos (*anhídridos mixtos*) y existen también *anhídridos internos* resultado de la condensación verificada entre los grupos carboxílicos del mismo ácido bibásico.

Los anhídridos se pueden considerar también como óxidos de los radicales ácidos; por ejemplo: anhídrido acético

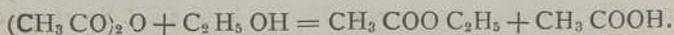
acetilo $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O}$.



Propiedades. Los primeros términos de la serie son líquidos, los más elevados son sólidos; generalmente son poco solubles en agua y por lo tanto su transformación en ácidos es lentísima. Tienen reacción neutra; son solubles en éter y a menudo también en alcohol.

Con amoníaco y con las aminas primarias y secundarias forman *amidás* y sales amónicas: $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} + 2 \text{NH}_3 = \text{CH}_3 \text{CONH}_2$ (acetamida) + $\text{CH}_3 \text{COONH}_4$ (acetato amónico).

Calentados con un alcohol forman el éter compuesto y el ácido:

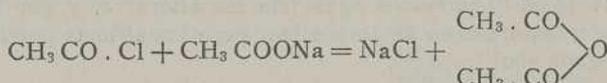


Con los hidrácidos en caliente dan los halogenuros de los ácidos y ácido libre: $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{CH}_3 \text{COOH}$.

Con los halógenos se forman los halogenuros de los ácidos y los ácidos halogénicos: $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \text{COCl} + \text{CH}_2 \text{Cl} \cdot \text{COOH}$.

Los aldehídos se combinan con los anhídridos para formar éteres compuestos. Con amalgama de sodio los anhídridos dan un aldehído y un alcohol.

Métodos generales de preparación. a) Haciendo obrar los acicloruros sobre las sales alcalinas secas de los ácidos correspondientes:



b) Se llega al mismo resultado haciendo actuar el oxiclورو de fósforo (o el fosgeno COCl_2) sobre una mezcla de sales alcalinas y alcalino-térreas de los ácidos correspondientes, porque como producto intermedio se forma el acicloruro.

c) Los anhídridos más elevados se obtienen de los correspondientes ácidos por la acción del cloruro de acetilo.



d) La formación de anhídridos de los ácidos por substracción del agua (mediante P_2O_5) da rendimientos bajos; mejores son los de los ácidos palmítico y esteárico (usando como deshidratante anhídrido acético en caliente).

He aquí las constantes físicas de los anhídridos más conocidos:

Fórmulas	NOMBRES	Punto de fusión	Punto de ebullición	Peso específico
$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	anhídrido acético . . .	—	136° 5	1,078 (a 21°)
$(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» propiónico . . .	—	168° 6	1,034 (a 0°)
$(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» butírico norm. . .	—	192°	0,978 (a 12° 5)
»	» isobutírico . . .	—	182°	0,958 (a 16° 5)
$(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» isovaleriánico. . .	—	215°	—
»	» trimetilacético. . .	—	190°	—
$(\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» caprónico norm. . .	—	242°	0,928 (a 17°)
$(\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» enántico. . .	+ 17°	257°	0,912 (a 17°)
$(\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» caprílico . . .	— 1°	186° (a 15mm)	—
$(\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» pelargónico . . .	+ 16°	207° (a 15mm)	—
$(\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» laurínico . . .	+ 41°	166° (vacío)	—
$(\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» mirístico . . .	+ 51°	198° (vacío)	—
$(\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» palmítico . . .	55-56°	—	—
$(\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{CO})_2 \text{O}$	» esteárico . . .	72°	—	—

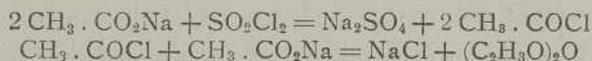
Anhídrido acético $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{O}$ (anhídrido etanoico). Es el más importante, hasta industrialmente considerado, en muchas síntesis orgánicas, porque da fácilmente los derivados acetílicos cuando reacciona con los alcoholes o con las aminas primarias y secundarias. Sirve como

reactivo para determinar la existencia y la cantidad de grupos oxhidrúlicos que contiene una substancia orgánica (v. *Número de acetilo*, pág. 339). El mayor consumo industrial de anhídrido acético estriba en la fabricación de la *acetilcelulosa*, tan empleada para films cinematográficos no inflamables y para barnices usados en aviación; se recomienda también su uso para la seda artificial (v. Cap. de las fibras textiles). Grandes cantidades de anhídrido se emplean en las fábricas de materias colorantes orgánicas y en las de perfumes y productos medicinales. Es un líquido incoloro, muy movable, de olor irritante, de peso específico 1,078 a 21° C ó 1,0876 a 15°; hierve a 139°, 5; el índice de refracción a 15° es 1,39069.

Disuélvese en 10 partes de agua fría sin alterarse, y por la acción del calor se transforma en ácido acético, pero las últimas porciones sólo tras prolongada ebullición (1).

Prepárase vertiendo gota a gota 5 partes de cloruro de acetilo sobre 7 partes de acetato sódico pulverizado y seco, enfriando continuamente; después se calienta lentamente durante algún tiempo y se destila el anhídrido en baño de arena.

Industrialmente el método más difundido parece ser el que aplica la reacción entre acetato sódico y cloruro de sulfurilo (2) (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 465) que ocurre en dos fases:



(1) Como el anhídrido acético del comercio contiene a menudo notables cantidades de ácido acético (10-25 %), se tiene que para establecer el verdadero título hay que proceder a la valoración con las siguientes precauciones: Viértense en un matraz que contenga 100 cm³ de agua de barita límpida de título conocido (correspondientes p. ej. a 94 cm³ de HCl $\frac{1}{10}$ N) aprox. medio gramo de anhídrido acético exactamente pesado, se calienta aprox. por media hora a la ebullición con refrigerante de reflujo provisto de un tubo de cal sodada para impedir la entrada de CO₂; se deja enfriar algo, se agrega una gota de fenoltaleína y se valora rápidamente el exceso de barita con ácido clorhídrico $\frac{1}{10}$ N. En vez de emplear agua de barita se podría saponificar el anhídrido acético con al menos 200 veces su peso de agua ligeramente hervida (es decir, exenta de CO₂) e hirviendo luego como antes con reflujo por $\frac{3}{4}$ hora y después de enfriar valorando con sosa cáustica $\frac{1}{10}$ N en presencia de fenoltaleína. Procediendo al cálculo como si todo fuese ácido acético, la valoración da más de 100 por %, y entonces basta multiplicar por 5,67 el tanto por ciento de más; el producto expresa el % de anhídrido acético que estaba presente en la substancia analizada, y la diferencia para llegar a 100 es ácido acético. Si p. ej. de la valoración se deduce por el cálculo 115,86 % de ácido acético, se tendría 15,86 × 5,67 = 89,92 % de anhídrido acético, y el resto o sea 10,08 % sería ácido acético.

Las impurezas de anhídrido sulfuroso (son raras) se determinan con solución de yodo, las de ácido sulfúrico con cloruro de bario, las de ácido clorhídrico con una solución $\frac{1}{10}$ N de nitrato de plata usando bicromato de potasa como indicador.

(2) Existen numerosas patentes para la preparación industrial del anhídrido acético y vamos a citar sólo las siguientes: tratamiento del acetato de sodio o de calcio con cloruro de sulfurilo, o con oxiclорuro de fósforo y CO₂, o con una mezcla de Cl y SO₂; D. R. P. 161882; 163103; 167304 de 1905; 171787 y 171146 de 1906

Prácticamente se emplea algo más de la cantidad teórica de acetato sódico y todas las operaciones se hacen en recipientes cerrados para impedir que penetre humedad y que se esparza el pésimo olor de cloruro de sulfurilo. El acetato sódico debe ser previamente desecado a 140° para reducir la humedad a 0,1 %; el cloruro de sulfurilo debe destilar por 92° entre 68 y $69,5$ y tener una densidad de 1,675. La fig. 202 representa el esquema de una fábrica de anhídrido acético; en 1 se ve el precalentador del acetato sódico; la sal se deseca luego completamente en tres aparatos de vacío subyacentes (2a, 2b y 2c); la bomba de vacío se encuentra en el local contiguo en 10. El acetato perfectamente seco se distribuye entre varios aparatos con agitadores al nivel del suelo (3a-3g) a los cuales se

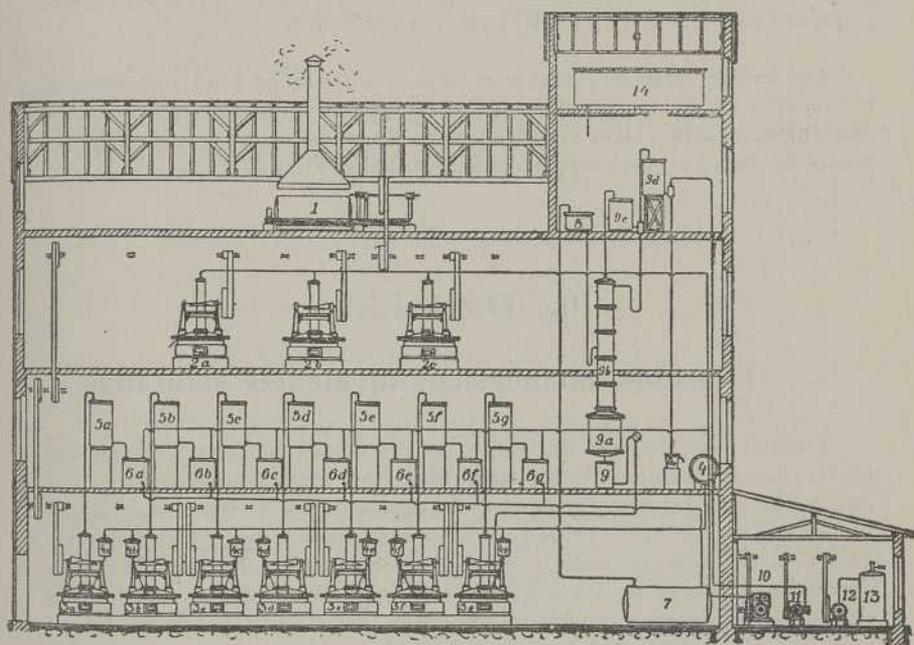


Fig. 202.

conduce el cloruro de sulfurilo proveniente del recipiente 4 y medido en los contadores especiales (4a-4g). La alimentación de cada uno de los aparatos de descomposición, con cloruro de sulfurilo, se hace gradualmente de modo que la temperatura no se eleve demasiado; de todos modos los aparatos están provistos de una pequeña columna de reflujo. Terminada la reacción, los aparatos funcionan como destiladores y se ponen en comunicación con la bomba de vacío 10 a través de los colectores 6a-6g y de los condensadores refrigerantes 5a-5g del anhídrido acético bruto; 7 es

según la cual se trataría el acetato sódico a 200° con tetrafluoruro de silicio, 222236 y 241898 de *Th. Golsdschmidt*; 224602 y 273101 del Afga; pat. franc. 17674 de 1913 y adicional 448342 de *Dreifuss*; pat. amer. 1113927 de 1914 (acción de $\text{SO}_2 + \text{C Cl}_4$ sobre acetato de sodio o de calcio).

el recipiente o colector general del anhídrido bruto, el cual contiene aprox. 90 % de anhídrido, y el resto está formado por ácido acético, cloruro de acetilo, anhídrido sulfuroso y otros productos secundarios. La purificación del anhídrido se hace destilándolo primero en el vacío sobre acetato sódico anhidro, y luego rectificándolo en el vacío (con la bomba 11) en un aparato continuo de columna (g-g d). Según la pat. amer. 1069168 de 1913, con 0,3-1 % de ácido nítrico fumante o con aire ozonizado.

Durante la guerra europea, en Inglaterra, Francia e Italia se establecieron fábricas de ácido acético sintético (pág. 416) para obtener luego anhídrido acético.

En Alemania, antes de la guerra europea se vendía el anhídrido acético, para grandes partidas, hasta a 200-250 ptas. el quintal, y para pequeñas partidas a 450 ptas. El purísimo a 600 ptas.

Los *anhídridos de los ácidos bi- y poliácidos* no tienen gran importancia y en parte los hemos señalado al hablar de los correspondientes ácidos (succínico, pirocincónico, etc.); con agua se transforman bastante fácilmente de nuevo en los respectivos ácidos (págs. 457 y 471).

III. Oxiácidos

A. Oxiácidos monobásicos divalentes saturados

Pueden considerarse derivados de los ácidos monobásicos, en los cuales ha sido substituído un átomo de H no carboxílico por un grupo oxhidrílico, el cual forma entonces un grupo alcohólico. Estos compuestos tienen a la vez carácter ácido y carácter alcohólico y por esto se llaman *ácidos monobásicos divalentes* o *alcohol-ácidos divalentes*. Pueden obtenerse derivados a la vez de los grupos alcohólico y ácido; y estas substancias se comportan, en sus propiedades generales, como derivados de los ácidos y de los alcoholes, pero manifiestan también nuevos caracteres especiales, según la posición ocupada por el carboxilo respecto a los oxhidrilos (págs. 443 y 445).

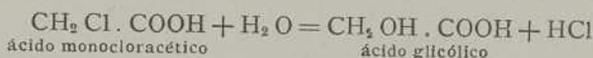
Forman generalmente substancias de consistencia de jarabe, que pueden también cristalizar; con respecto a los correspondientes ácidos grasos, los oxiácidos son más solubles en agua y en alcohol y menos solubles en éter. No destilan inalterados y forman a menudo anhídridos, con separación de agua.

Métodos generales de preparación. a) Oxidando los alcoholes divalentes de manera que el grupo alcohólico primario se convierta en grupo carboxílico.

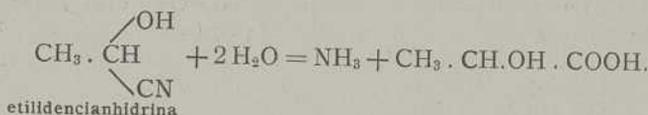
b) Hirviendo los ácidos no saturados con hidrato sódico, se adiciona una molécula de agua al doble enlace.

c) De los ácidos monobásicos monohalogenados, substituyendo el

halógeno por el grupo oxhidrílico, mediante tratamiento p. ej. con KOH o con acetato de plata y saponificando el diacetato formado, con carbonato sódico en caliente:

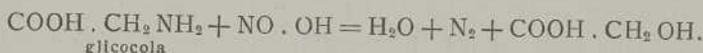


d) Se obtienen los α -oxiácidos saponificando los nitrilos obtenidos tratando los aldehídos o las cetonas de un átomo menos de carbono con ácido cianhídrico:

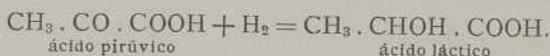


La glicocianhidrina $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ da el ácido etileno láctico $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

e) De los ácidos amínicos con ácido nitroso:



f) Reduciendo los ácidos aldehídicos o cetónicos:



g) Oxidando con permanganato los ácidos que contienen un átomo de carbono terciario $>\text{CH} \cdot \text{COOH}$.

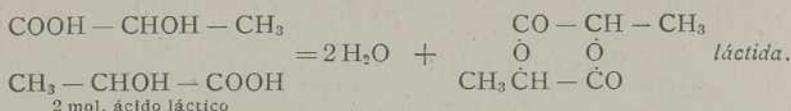
Propiedades y constitución. La constitución de esos oxiácidos se puede deducir de las síntesis arriba citadas. La existencia en ellos de un grupo alcohólico se deduce del hecho de que este grupo permite la sustitución del átomo de hidrógeno oxhidrílico por un grupo alquílico, formando verdaderos *éteres no saponificables*; y la existencia del grupo carboxílico se deduce de la sustitución de su hidrógeno oxhidrílico por un alquilo con formación de *éteres compuestos saponificables*. Los casos de isomería son los mismos que se dan en los productos de sustitución halogenados de los ácidos, porque aquí el substituyente es el oxhidrilo en vez del halógeno.

El número de grupos oxhidrílicos alcohólicos se determina por el número de acetilo (pág. 339). La potencia de reacción, en armonía con la constante de disociación, es tanto mayor cuanto más próximo se halla el grupo oxhidrílico al grupo carboxílico.

Los α , β , γ y δ -oxiácidos se diferencian también por los productos que resultan de la eliminación de una o varias moléculas de agua.

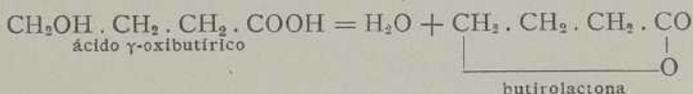
Así, los α -oxiácidos, por la acción del calor, pierden dos moléculas de agua a expensas de dos moléculas de oxiácido y precisamente por la acción recíproca del grupo alcohólico de la una sobre el grupo carboxílico de la otra, formando la llamada *láctida*, que es un doble éter compuesto, y

éste, saponificado con agua caliente o ácidos diluídos, regenera el ácido láctico:



Además, los α -oxiácidos, si se calientan con ácido sulfúrico, regeneran el aldehído y la cetona de que pueden proceder y separan ácido fórmico. Los β -oxiácidos, en cambio, eliminan una sola molécula de agua, dando origen a ácidos no saturados y por ebullición con KOH al 10% dan parcial y simultáneamente ácidos no saturados $\alpha\beta$ y $\alpha\gamma$ (reacción reversible que conduce a un determinado equilibrio químico). Si se calientan con ácido sulfúrico, también dan un ácido de la serie acrílica.

Los γ y δ -oxiácidos eliminan una molécula de agua dando origen a las lactonas (anhídridos internos):



que se forman casi siempre cuando se trata de poner en libertad estos oxiácidos de sus sales. Las lactonas son líquidos neutros solubles en agua, alcohol y éter; destilan sin alterarse y con los álcalis forman las sales de los correspondientes oxiácidos.

Los oxiácidos, calentados con ácido sulfhídrico, dan los correspondientes ácidos grasos.

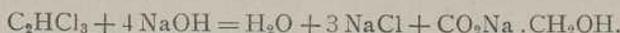
Ácido glicólico $\text{CH}_2\text{OH} - \text{COOH}$ (*ácido oxiacético o etanoico*). Cuando es puro forma agujas o laminillas cristalinas, que funden a 80° ; es soluble en agua, en alcohol y en éter. Hállase formado en las uvas poco maduras y en los pámpanos de la vid silvestre.

Además de poderse preparar por los métodos generales ya señalados, el ácido glicólico se obtiene oxidando el alcohol o el glicol con ácido nítrico diluído o bien reduciendo el ácido oxálico con H nascente (1). Prepárase

(1) Es interesante la formación de los diversos *anhídridos* del ácido glicólico, que se obtienen separando ora de dos moléculas de ácido glicólico una molécula de agua a expensas de los dos grupos alcohólicos y engendrando un verdadero éter con los dos grupos ácidos libres $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{array}$ (*ácido diglicólico*, que funde a 148°); ora una molécula de agua a expensas de los dos grupos carboxílicos, que debería conducir al verdadero *anhídrido del ácido glicólico*, no conocido todavía, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} \end{array}$; ora eliminando una molécula de agua a expensas de un grupo alcohólico y de un grupo ácido, engendrando un verdadero éter compuesto, llamado *ácido glicolglicólico* $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{COOH} - \text{CH}_2 \end{array}$; o bien, todavía, eliminando de dos moléculas de ácido glicólico dos moléculas de agua a expensas de los grupos alcohólicos y ácidos, dando origen al *anhídrido diglicólico*.

ordinariamente por saponificación del ácido monocloracético con KOH (preparación general c).

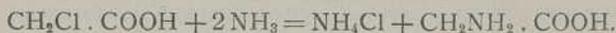
El ácido glicólico se prepara ahora industrialmente, con rendimientos casi cuantitativos según la D. R. P. 194038 y 204787 reduciendo electrolíticamente el ácido oxálico del modo siguiente: el líquido catódico está formado por una solución de 7 partes de ácido oxálico crist. en 33 partes de agua y 11 partes de ácido sulfúrico concentrado; el líquido anódico, separado por diafragma, es ácido sulfúrico al 30 %; los electrodos son de plomo y se usa una densidad de corriente de 25 hasta 250 amp. por m² de superficie catódica. Según la D. R. P. 257878 de 1912, se puede preparar también calentando en autoclave con agitador por 8-9 horas a unos 175°-200° 30 partes de tricloretileno, 50 partes de cal viva y 250 partes de agua con vestigios de sales de cobre como catalizadores; con sosa cáustica la reacción es más rápida:



El ácido glicólico se usa hoy día con ventaja en substitución del ácido tartárico en el estampado de tejidos, por tener un poder disolvente mayor para los tanatos de las materias colorantes, los cuales penetran así mejor en el tejido y vuelve los colores más estables sin perjuicio de la fibra. La sal amónica del ácido glicólico sirve para fijar los colores para lana, y las sales de aluminio y de estaño se usan en el estampado de alizarina y naranja de alizarina (1914).

El ácido glicólico forma una *sal de calcio* $(\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COO})_2 \text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$, insoluble en agua. El derivado más importante del ácido glicólico es la

Glicocola $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ (o *glicina* o *ácido aminoacético* o *aminoetanoico*). Es el derivado amínico del grupo alcohólico del ácido glicólico y forma el primer término de la serie de los *aminoácidos*, tan importantes en la fisiología vegetal. Obtiénese junto con productos secundarios haciendo actuar el amoníaco sobre el ácido monocloracético:



Se forma desdoblado el ácido hipúrico (benzoilglicocola) con HCl; y también de la gelatina, con álcalis o ácidos.

Puede obtenerse también del éter cianocarbónico con hidrógeno naciente o del cianógeno con solución hirviente de HI.

Los homólogos se preparan por diversas síntesis, p. ej. tratando los aldehído amoníacos con ácido cianhídrico y saponificando con HCl en caliente

lico (anhídrido y éter a la vez), $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \text{O}$ (funde a 79° y hierve a 240°),

donde por lo tanto se ha separado una molécula condensando los dos grupos alcohólicos y otra molécula condensando los dos grupos ácidos; y por fin se engendra el éter compuesto doble del ácido glicólico, es decir, la *glicólida*

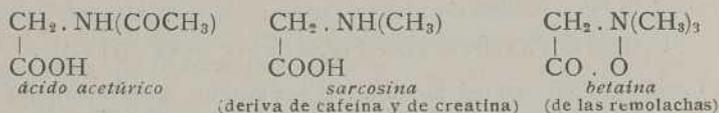
$\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} - \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$ (funde a 86° y es isómero del anterior) cuando las dos moléculas de agua se separan alternativamente a expensas de un grupo ácido y de un grupo alcohólico.

los aminocianuros que primero se forman, para obtener los aminoácidos.

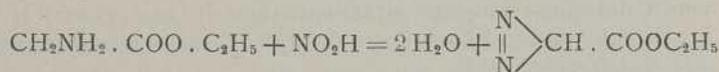
La glicocola cristaliza en prismas rómbicos solubles en 4 partes de agua, insolubles en alcohol y en éter; tienen sabor dulzaino y funden a 230° descomponiéndose.

El grupo amínico no se puede eliminar por saponificación, lo cual demuestra la constitución de la glicocola. Esta se comporta como amina y como ácido, formando sales tanto con los ácidos como con las bases. La sal de cobre se separa en gruesas agujas azul-oscuras, disolviendo el óxido de cobre en glicocola caliente: $(C_2 H_4 NO_2)_2 Cu + H_2O$. Con cloruro férrico da una coloración intensamente roja. Calentada con barita pierde CO_2 y forma metilamina; con ácido nitroso da ácido glicólico.

Sintéticamente, se han obtenido de la glicocola diversos derivados alquílicos y otros:



Con ácido nitroso, los éteres compuestos de la glicocola forman éter diazoacético:



aceite amarillo que hierve a 141°; pero reacciona y se descompone fácilmente, desprendiendo nitrógeno; sirve para la síntesis del pirazol.

Ácidos lácticos $C H_3 \cdot C H(OH) \cdot (CO_2 H)$

Conócense los dos isómeros de constitución previstos por la teoría: el α y el β -oxipropiónico. Pero el α -láctico existe en dos formas estereoisómeras (l = levógiro y d = dextrógiro) por su átomo de carbono asimétrico (pág. 28) y en una forma inactiva (i = inactivo) resultante de la mezcla de los dos estereoisómeros activos, pero de signo contrario. Estos ácidos lácticos forman anhídridos análogos a los del ácido glicólico.

Los ácidos lácticos dan la reacción de Uffelmann, es decir, vuelven amarilla una solución de color amatista obtenida agregando una gota de cloruro férrico a una solución diluída de ácido salicílico; pero obsérvese que dan la misma reacción los ácidos tartárico, cítrico y oxálico.

1.º **Ácido i-etilidenláctico** ($l + d$) $CH_3 \cdot CHOH \cdot CO_2H$ (*2-propanol-ico* o ácido α -oxipropiónico o ácido láctico ordinario de fermentación). Se encuentra formado en la leche agriada por la acción del bacilo del ácido láctico (fig. 116, pág. 220), sobre el azúcar de leche (también sobre el azúcar de caña, el azúcar de uva, la goma, el almidón, etc.) que sufre así la fermentación ácida (*fermentación láctica*) aun sin la presencia del aire; pero no obstante el oxígeno la facilita. Las berzas fermentadas en vinagre y sal (*sauerkraut*), el jugo gástrico, el queso putrefacto, los forrajes frescos

enterrados y fermentados, los jugos musculares y el cerebro (1) contienen también ácido láctico libre.

Cuando está puro funde a 18° y hierve a 120° en el vacío (12 mm), pero ordinariamente forma un jarabe denso, soluble en agua, alcohol y éter. Es ópticamente inactivo, porque está constituido por una mezcla de ácido dextro y levógiro (*forma racémica*). Ambas modificaciones se pueden separar por cristalización de la sal de estircnina o haciendo germinar en las soluciones el *penicillium glaucum*, el cual destruye primero el ácido levógiro. En caliente, el ácido activo se transforma por mitad en el antípoda óptico y así se obtiene el ácido racémico inactivo. Si se conserva en un desecador pierde agua en parte y se forma el anhídrido. Destilado a presión reducida da agua, CO₂ y láctida. Si se calienta con ácido sulfúrico diluido se descompone, como tantos otros α -oxiácidos, en aldehído acético y ácido fórmico.

Preparación del ácido láctico. De los diversos métodos de fabricación (2) señalaremos aquí el usado ahora comúnmente en la gran indus-

(1) Parece estar ya demostrado que el ácido láctico se forma en el organismo humano en cantidad proporcional al trabajo muscular y cerebral y se acumula hasta producir una especie de envenenamiento temporal de las células cerebrales, y junto con el anhídrido carbónico, que es también un producto de desasimilación de las células de nuestro organismo durante la vigilia, produce el sueño. Mientras dormimos, la sangre expulsa más fácilmente estos productos de desasimilación y entonces las células recobran sus funciones y su sensibilidad. La relación entre sueño y fatiga es notoria y está demostrada no sólo por el hecho de que después de una gran fatiga muscular o cerebral se duerma más profundamente, sino también por un experimento, realizado sobre perros: inyectando sangre de un perro muy cansado en las venas de otro perro en condiciones normales, éste pronto presenta síntomas de gran cansancio y se adormece, lo cual no sucede si la inyección es de sangre de otro perro no fatigado. Durante un fuerte trabajo muscular, el aire espirado contiene más CO₂ que el espirado en estado de reposo y aun más que el espirado durante el sueño. El anhídrido carbónico disminuye la cantidad de oxígeno del cual tanta necesidad tienen los músculos y el cerebro, y por esto la actividad de éstos decrece. El ácido láctico tiene también notoriamente una acción deprimente sobre la actividad de las células nerviosas: inyectando ácido láctico en las venas de un individuo, éste presenta síntomas de cansancio, somnolencia y sobreviene el sueño. La prolongación del sueño también es debida a que la sangre afluye durante el mismo más lentamente al cerebro, aportando, por consiguiente, menos oxígeno. De todas maneras, parece demostrado que en general bastan cinco o seis horas de sueño, muy profundo durante dos horas, para que la sangre elimine aquellos productos de desasimilación debidos al trabajo activo celular y devuelva la actividad a todos los centros cerebrales.

(2) *Kilian* trata 500 gr de azúcar invertido, con 250 gr de agua y 15 gr de ácido sulfúrico a 50-60°, durante dos horas, y luego añade gradualmente 400 cm³ de solución concentrada de sosa cáustica (1 : 1), manteniendo la masa constantemente en ebullición.

Después se neutraliza la sosa con ácido sulfúrico al 50 %, y se deja en reposo durante 24 horas para separar los cristales de sulfato sódico. El ácido láctico se extrae con alcohol, que no disuelve el sulfato; el líquido alcohólico se calienta para recuperar el alcohol y así queda el ácido láctico bruto; éste se satura, una vez diluido, con carbonato de zinc, se evapora y se deja cristalizar el lactato de zinc, que se recoge luego sobre un filtro, se redisuelve en agua caliente, y se descompone con H₂S. Se filtra el sulfuro de zinc y por concentración en el vacío se tiene ácido láctico puro.

tria, porque hace ya algunos años que ha sido abandonado el procedimiento del suero de leche a causa de los bajos rendimientos, de la dificultad de eliminación de las sales y de los diversos compuestos orgánicos de la leche, y de la facilidad de contaminación con fermentos butíricos.

Se han intentado y usado varios procedimientos, por ejemplo, el de disolver 3 Kg de azúcar de caña y 15 gr de ácido tartárico en 13 litros de agua hirviendo; en pocos días se forma así glucosa y levulosa, que por adición de 4 litros de leche agria y 100 gr de queso podrido (y en presencia de 1,5 Kg de carbonato de zinc para fijar, a medida que se forma, el ácido láctico que de otra suerte detendría la fermentación láctica) en ocho días, a la temperatura de 40-45° da la máxima producción de ácido láctico. Este se separa en estado de lactato de zinc en costras cristalinas, las cuales una vez purificadas (por cristalización) se suspenden en agua y se descomponen con H_2S para separar el zinc en estado de $Zn S$ insoluble. Se filtra y el líquido filtrado se concentra hasta consistencia de jarabe y se extrae con éter para separarlo de las impurezas (sales de zinc, manita, etc.); evaporando el éter, se obtiene el ácido láctico puro, en forma de jarabe. Además del desdoblamiento del azúcar, ocurren otras reacciones secundarias que siempre se producen con la fermentación láctica y por esto el rendimiento apenas llega a 20 % de ácido láctico sobre el peso del azúcar y puede formarse hasta 15 % de ácido acético etc.

Mejor rendimiento se obtiene con el procedimiento *Larrieu* (patente francesa 206506), que consiste en tratar la fécula con malta y agua caliente como se ha dicho para el proceso industrial común.

Jacquemin lo prepara partiendo de mostos semejantes a los obtenidos en las fábricas de cerveza (de engrudo de cebada a 50° con malta hervido para matar las diastasas y después enfriado a 45°) adicionándoles fermentos lácticos puros y carbonato de calcio. A los 5 ó 6 días se filtra y se concentra; el lactato de calcio se descompone después del modo acostumbrado con ácido sulfúrico.

Dreher trabaja de manera análoga, pero partiendo de soluciones de glucosa adicionada con 4 % de sustancias nutritivas para los fermentos (p. ej. fosfato sódico, nitró, sal, etc.).

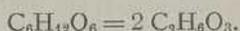
En la gran industria, todo el ácido láctico se obtenía antes de los residuos de leche (*suero* y *melazas* de azúcar de leche, que quedan una vez separada la manteca de la leche, mediante las desnatadoras, y el queso, mediante la coagulación con cuajo en caliente). El suero se concentra en calderas abiertas y mejor en los aparatos ordinarios de vacío, hasta 16° Bé, se pasa a cubas de madera, y cuando se ha enfriado a 40° se agregan fermentos lácticos, es decir, porciones de líquidos precedentemente fermentados, o bien queso podrido. Se agrega desde el principio creta para saturar el ácido láctico a medida que se forma, se agita de vez en cuando y se deja proseguir la fermentación láctica durante 10-12 días. Después de decantado, se descompone el lactato de calcio con ácido sulfúrico diluido, agitando bien la masa líquida y si es caso se separa el hierro con ferricianuro potásico. En algunos casos se concentra el líquido, antes de descomponerlo con ácido sulfúrico, para obtener separado el lactato de calcio, que cristaliza bastante puro después de disuelto en un poco de agua caliente, donde se disuelve el 20 %, y luego se trata, como siempre, con ácido sulfúrico diluido. El sulfato de calcio formado se separa pasando la masa a un filtro-prensa (v. fig. en el capítulo del azúcar) y la solución clara de ácido láctico se concentra en aparatos de doble y de triple efecto, hasta tener una solución al 50 %; entonces se vuelve a separar por filtración el nuevo yeso que había quedado primero en disolución y por fin resulta un líquido amarillo pardusco que forma el producto bruto o ácido láctico comercial al 50 % (en peso). Este no debe dar más de 1,5 % de cenizas, ni la reacción del ácido sulfúrico, ni debe reducir el reactivo de Fehling.

Cuando el ácido láctico se prepara con las melazas que quedan en las fábricas de azúcar de leche, resulta más impuro.

Según una patente de 1905, se obtiene ácido láctico de una mezcla de salvado y cebada.

Actualmente se parte en todas partes de materiales amiláceos y más especialmente de fécula de patatas, que se mezcla intimamente con dos partes de agua fría; luego, siempre agitando, se agregan 6 partes de agua hirviente y se prosigue calentando hasta formar una cola fluida sólo ligeramente opalescente y sin los más pequeños grumos. La masa se enfría luego en una tina hasta 60° y se procede a la preparación del mosto agregando la solución diastásica (obtenida macerando 15 % de malta verde respecto al peso de la fécula, agitando de vez en cuando por 3 horas con el cuádruplo de agua a temperatura ordinaria y filtrando; el líquido filtrado contiene la diastasa); la sacarificación de la fécula ocurre a 55°-60° y por fin a 65°, es decir, hasta que no se produce la reacción del almidón con el yodo. Al mosto así obtenido (véase por analogía la fabricación del alcohol en las págs. 216 y 304) se agrega 50 % de carbonato de calcio en polvo y 5 % de leche magra esterilizada (respecto al peso de la fécula) y por cada 100 litros de mosto se agrega 1 litro de otro mosto tomado de una tina ya en plena fermentación láctica con fermentos puros (acaso se agrega un poco de cultivo puro de bacillus Delbrucki). Mantiénese la temperatura a 40°-50°, se agita fuertemente la masa dos o tres veces al día para fijar el ácido láctico con el carbonato de calcio y al cabo de 8 días comienzan a separarse costras de lactato de calcio. La fermentación prosigue todavía por 3 ó 4 días hasta que en el líquido purgado de cal y ácido carbónico no se produzca ya la reacción de los azúcares con el reactivo de Fehling (v. Azúcares).

Esta fermentación no da desprendimiento de CO₂ ni absorción de agua, sino sólo un desdoblamiento:



Durante la fermentación hay que mantener en los locales la máxima limpieza para evitar infecciones en las tinas con materias extrañas, y si en alguna tina se presentase semejante infección (reconocible por el mal olor y por la falta de costras cristalinas de lactato de calcio, de suerte que al agitar la masa sólo se verían los gránulos finísimos de carbonato de calcio) convendría hervir el contenido de la tina para esterilizarlo y volverlo a hacer fermentar luego a 55°-60°.

Al fin de la fermentación se agrega lechada del cal hasta reacción alcalina, se agrega además negro decolorante, se hierve, se filtra en caliente en los filtros a presión y se deja cristalizar el lactato de calcio por enfriamiento (en algunas fábricas se descompone directamente la solución de lactato de calcio, con ácido sulfúrico, se agrega el carbón y ferrocianuro potásico para eliminar el hierro, se hace hervir, se filtra y se concentra hasta consistencia siruposa el ácido láctico). Los cristales de lactato de calcio se recogen en un filtro al vacío, aspirando las aguas madres que se reconcentran, y redisolviendo los cristales en igual volumen de agua hirviente, se agrega ácido sulfúrico puro hasta reacción violeta subida con el papel de rojo Congo (que revela el exceso de ácido mineral), se filtra para separar el sulfato de calcio y se concentra el líquido incoloro en un aparato de vacío (plumbado o esmaltado) hasta la concentración de 50 %. Las aguas de loción del sulfato de calcio sirven para preparar la lechada de cal. De 100 Kg de fécula se pueden obtener

hasta 135 Kg de ácido láctico comercial al 50 %, pero éste contiene también otros ácidos orgánicos y deja a 200° un residuo de 5-6 %. Con ulterior purificación el rendimiento disminuye; si durante la concentración de las soluciones se calienta demasiado prolongadamente, se forma algo de láctida.

Se obtiene ácido láctico muy *puro* extrayéndolo del bruto mediante alcohol amílico, el cual no disuelve las impurezas (azúcar, goma, sustancias minerales). Después se destila en el vacío. Las *impurezas* se evalúan valorando las soluciones de ácido láctico con potasa cáustica normal, en presencia de fenolftaleína.

Usos. Hasta hace pocos años, tenía unas aplicaciones limitadísimas, reducidas a la preparación de los lactatos solubles, usados en medicina; pero en estos últimos tiempos su fabricación ha tomado gran incremento por el considerable consumo que se hace en las tintorerías de lana, seda, etc., en substitución del ácido tartárico, del tártaro y del ácido oxálico en la reducción de los compuestos de cromo, que se practica con el mordentado de la lana destinada a tinturas sólidas (colores de alizarina, etc.). Por las mismas razones, se usa ventajosamente en el curtido al cromo de las pieles, donde algunos le atribuyen también la ventaja de mantener en disolución las sales de calcio, evitando así ciertos depósitos blancos perjudiciales.

ESTADÍSTICA Y PRECIO. Hállase en el comercio más frecuentemente el ácido bruto, al 50 %, pero conviene precisar, al adquirirlo, si con el título de 50 % se entienden 50 Kg de ácido láctico en 100 litros o en 100 Kg de solución; en el primer caso se trataría en realidad de un ácido al 43 % en peso (es decir, 43 Kg en 100 Kg de solución).

El ácido láctico comercial, moreno, al 50 % costaba antes de la guerra a 80 pesetas el quintal, y el de igual concentración pero más claro, amarillento, hasta a 132 pesetas; el puro (peso específico 1,21) a 4,50 pesetas el Kg y el químicamente puro hasta a 15 pesetas el Kg.

El impuesto de importación en Italia antes de la guerra era de 15 liras por quintal y en España 15 pesetas.

Italia ha importado las siguientes cantidades de ácido láctico: 650 quintales en 1908, 490 en 1910, 404 en 1912, 508 en 1913, 398 en 1914, 107 en 1915, 9 en 1916, 8 en 1917, 2 en 1918; y ha exportado 48 quintales en 1912, 46 en 1913, 5 en 1914 y 79 en 1915.

Francia importó 1547 quintales en 1913, 1559 en 1914, 718 en 1915 y 887 en 1916.

Antes de la guerra europea en Italia se fabricaba el ácido láctico partiendo del suero de leche, por la Sociedad de Locate-Triulzi; desde 1916 es fabricado más económicamente por la Azucarera y Destilería de alcohol Gulinelli de Pontelagoscuro, partiendo del zumo bruto azucarado de las remolachas (1).

(1) En 1916 la producción de ácido láctico en la primera instalación de ensayo fué de 400 quintales. El método usado en Pontelagoscuro es ventajoso especialmente por estar la instalación enlazada a la azucarera y a la destilería

Alemania, antes de la guerra europea, exportó las siguientes cantidades de ácido láctico y lactatos: 10437 quintales en 1909, 12779 en 1910, 18067 en 1911, 17711 en 1912 y 20495 en 1913.

SALES. Las sales del ácido láctico son en general algo solubles en agua: el lactato de calcio $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ forma agujas blancas, agrupadas en mamelones solubles en 9,5 partes de agua fría, y en toda proporción en el agua hirviente. Es insoluble en alcohol frío. En desecador, al vacío, o a 100° pierde el agua de cristalización. A 250° pierde H_2O y forma *dilactato de calcio* que aun es menos soluble en alcohol.

El lactofosfato de cal se obtiene saturando el ácido láctico con fosfato de cal gelatinoso; es algo soluble en agua y se usa en medicina en las afecciones raquíticas y de los huesos.

El lactato ferroso $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$ se obtiene tratando una solución acuosa hirviente de lactato de calcio con una solución de cloruro ferroso y por enfriamiento se separa en cristallitos amarillo-verdosos; también se emplea en medicina.

El lactato de zinc cristaliza con $3H_2O$.

de alcohol, de modo que usufructúa diversos servicios generales de calderas, bombas, fuerza motriz, filtros a presión, centrifugas, etc. La elaboración se limitó en principio a producir ácido láctico bruto impurificado por algo de ácido acético, y sólo más adelante se preparará ácido láctico purificado. El zumo bruto de remolachas, como sale de los difusores usuales (v. cap. del azúcar) con unos 12% de sacarosa, se hace fermentar en tinas de madera mediante adición de otro líquido ya en plena fermentación láctica en otras tinas y se agita de vez en cuando la masa con una corriente de aire, agregando también de vez en cuando carbonato de calcio en polvo de modo que el líquido tenga siempre una acidez de 5-7 gr por litro calculados en ácido sulfúrico; si es menos ácido se desarrollan fermentos butíricos y otras bacterias, si es más ácido se retrasa la fermentación láctica; cuando toda la sacarosa está transformada en ácidos (parece ser que no se puede sorprender la formación intermedia de azúcar invertido) se procede a una defecación del líquido mediante adición de un ligero exceso de cal viva en polvo (aprox. 2% de cal) agitando bien la masa; luego se elimina el exceso de cal con una corriente de ácido carbónico (proveniente de los hornos de cal o de las tinas de fermentación alcohólica) hasta exacta neutralización. Se pasa toda la masa a los filtros a presión, y la solución límpida de lactato de calcio, junto con las aguas de loción, se concentra al vacío con aparato de hierro de doble o triple efecto, hasta alcanzar la densidad de $32^\circ-34^\circ$ Bé (de tal modo no se pierde el ácido acético volátil, como sucede cuando se concentran los ácidos libres en vez de las correspondientes sales de calcio), se descarga en un recipiente de madera o de hierro plumbado y se ponen en libertad el ácido láctico y el ácido acético con la cantidad estrictamente necesaria de ácido sulfúrico de 52° Bé enfriando la masa, que tiende a calentarse demasiado. El sulfato de calcio así precipitado se separa con filtro-prensa o con centrifugas y las aguas de loción se ponen de nuevo en circulación en la fábrica, empleándolas p. ej. para preparar la lechada de cal; de tal modo se obtiene un ácido láctico comercial al 40-45% de acidez en peso (debida al ácido láctico y al ácido acético), que para varios usos industriales puede usarse sin ulterior preparación.

Partiendo de melaza de azúcar diluida al 15% se obtiene un ácido láctico más impuro, y para determinar la fermentación hay que añadir elementos nutritivos nitrogenados orgánicos y fosfatados para las bacterias. El rendimiento es de 200 Kg de ácido láctico bruto al 40-45% por cada 100 Kg de azúcar elaborado. Este método, estudiado y aplicado por A. Bonelli y Gulinelli en determinadas condiciones favorables, puede sostener la competencia del método a la fécula.

Alanina $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$. Es el derivado aminico del grupo alcohólico del ácido láctico y se obtiene del correspondiente aldehído amónico con ácido cianhídrico. Del compuesto inactivo (sintético) se separan los estereoisómeros activos formando las sales de estricnina o de brucina. Con PCl_5 se elimina también el grupo NH_2 y se forma el *cloruro de lactilo* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH Cl} \cdot \text{CO Cl}$, que a su vez, con agua, engendra al ácido α -cloropropiónico $\text{CH}_3 \cdot \text{CH Cl} \cdot \text{COOH}$.

2.º **Ácido d-etilidenláctico** (*ácido paraláctico* o *sarcoláctico*). No difiere del ácido láctico ordinario más que en la mayor solubilidad de su sal de zinc (con 2 H_2O) y en la menor solubilidad de su sal de calcio (con 4 H_2O). Se encuentra en el extracto de carne de Liebig, por estar contenido en los jugos musculares de los animales; fórmase también en algunas fermentaciones lácticas.

3.º **Ácido l-etilidenláctico**. Se forma cuando se provoca la fermentación de una solución acuosa de azúcar de caña con el *bacillus acidi laevilactici*.

4.º **Ácido etilénláctico** $\text{CH}_2 \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (*ácido hidracrílico* o *ácido β -oxipropiónico* o *3-propanoico*). A diferencia de los otros isómeros, por la acción del calor abandona una molécula de agua, pero en vez de engendrar el anhídrido, da origen al ácido acrílico $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Los oxidantes, en vez de acético, producen ácido oxálico y CO_2 . No es ópticamente activo, porque no contiene átomos de carbono asimétrico. Puede obtenerse sintéticamente del ácido β -yodopropiónico o del etileno $\text{CH}_2 : \text{CH}_2$, adicionando ácido hipocloroso ($=\text{CH}_2 \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$), y formando luego el nitrilo $\text{CH}_2 \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \text{CN}$, que por saponificación da el ácido etilidenláctico, el cual es un líquido siruposo incoloro; forma una sal de calcio con 2 moléculas de agua de cristalización y una sal de zinc solubilísima con 4 H_2O .

Ácidos oxibutíricos $\text{C}_3 \text{H}_6 (\text{OH}) \text{CO}_2 \text{H}$

Teóricamente son posibles 5 isómeros, de los cuales se conocen cuatro, a saber, dos ácidos α , un ácido β y un ácido γ -oxibutírico (conocido solamente en forma de sal).

Ácido α -oxibutírico $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. Funde a 43° , y como contiene un átomo de carbono asimétrico, en su preparación se obtiene la forma inactiva racémica, pero se pueden separar con brucina los componentes ópticamente activos.

Ácido α -oxi-isobutírico $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{COH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ (o *ácido acetónico* o *2-metil-2-propanoico*). Funde a 79° , hierve a 212° y se obtiene por variadas síntesis, p. ej. del ácido dimetilacético, de la acetocianhidrina, del ácido α -amidobutírico, etc.

Ácido β -oxibutírico $\text{CH}_3 \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$. Se obtiene oxidando el aldol o reduciendo el ácido acetacético, y así queda también demostrada su constitución. Forma una substancia de consistencia de jarabe, y su isómero levógiro se halla en la sangre y en la orina de los diabéticos.

Oxiácidos superiores

Ácido α -oxivaleriánico normal $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$: funde a 29° .

Ácido α -oxi-isovaleriánico $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$: funde a 86° .

Ácido metil-etil-glicólico $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$: funde a 68° .

Ácido α -oxicaproico $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ (o ácido leucínico): funde a 73° y se obtiene de la leucina.

Ácido α -oxi-mirístico $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{11} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$: funde a 51° .

Ácido α -oxi-palmitico $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{13} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$: funde a 82° .

Ácido α -oxi-esteárico $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{15} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$: funde a $84-86^\circ$ y se forma por la acción del ácido sulfúrico concentrado y frío sobre el ácido oleico y en la práctica a veces se usa este procedimiento para obtener ácidos grasos sólidos del ácido oleico líquido (v. capítulo de las grasas).

Conócese el éter sulfúrico del ácido α -oxiesteárico $\text{C}_{18} \text{H}_{35} \text{O}_2 (\text{OSO}_3 \text{H})$ que entra en la tintura de rojo turco sobre algodón.

Conócense también otros diversos ácidos oxiesteáricos β y dioxiesteáricos, que tienen siempre un punto de fusión superior a los ácidos grasos líquidos que los engendran.

B. Oxiácidos monobásicos no saturados

Los ácidos α -oxiolefincarbónicos se preparan saponificando en frío con H Cl los nitrilos obtenidos por la adición de aldehidos olefinicos y de ácido cianhídrico; y si el doble enlace (Δ) está en la posición $\Delta \beta \gamma$, estos oxiácidos hervidos con H Cl diluido se transforman en ácidos γ -cetoncarbónicos: el

α -oxipentenoico $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$ se transforma en ácido levulínico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{H}$.

De los ácidos β -oxiolefincarbónicos se conocen varios. El término más sencillo es el ácido- β -oxiacrílico o ácido formilacético $\text{CO}_2 \text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$, y como los restantes, forma fácilmente éteres y derivados halogénicos.

Los ácidos γ y δ -oxioleofincarbónicos se conocen mejor al estado de *lactonas* (págs. 443 y 483).

Ácido ricinoleico $C_{18}H_{34}O_2$, o bien

$CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_2.CH:CH.(CH_2)_7.CO_2H$ (o ácido *oxioleico*). Predomina en estado de glicérido en el aceite de ricino y por destilación seca, a presión reducida, se descompone en aldehído enántico $C_7H_{14}O$ y ácido undecilénico $C_{11}H_{20}O_2$. Solidifícase a -6° y funde a $+4^\circ$. Forma una sal de plomo y una de bario solubles en éter, y fundido con KOH se descompone en ácido sebácico $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ y alcohol octílico secundario. Forma un bromuro sódico y un ozonuro aceitoso (sumando O_3) que al descomponerse da gran cantidad de ácido acelaico (*Molinari y Caldana*, 1909), lo cual confirma la posición del doble enlace establecida por *Goldsobel* (1894) mediante el ácido ricinestearólico. Con ácido nítrico se transforma en el isómero ácido *ricinelaídínico*, que funde a 53° . Descomponiendo el ozonuro del éter metílico del ácido ricinoleico, *Haller y Brochet* (1910) obtuvieron ácido β -oxipelargónico $(CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).COOH)$, ácido acelaico y el correspondiente semialdehído (1).

Tratando lentamente el aceite de ricino con ácido sulfúrico concentrado y frío, se forma el ácido *ricinsulfúrico*, que es el componente más

(1) El ácido ricinoleico fué preparado puro por *Krafft* (1888) saponificando el aceite de ricino, descomponiendo los jabones para extraer los ácidos grasos, que luego se enfrían a 0° para separar los ácidos grasos sólidos por expresión (a 10°); formando luego la sal de plomo o de bario y extrayendo, después de la desecación, con éter, quedan sin disolver los últimos vestigios de las sales de ácidos grasos sólidos, mientras se disuelve la sal del ácido ricinoleico, de la cual se separa después el ácido puro.

El producto puro, tratado con ácido sulfúrico concentrado — *Benedikt y Ulzer* (1887), *Juillard* (1894 y 1895), *Chnowsky* (1909) y especialmente *Ad. Grün* (1906 y 1909) — forma el éter *ricinoleinsulfúrico* $C_{17}H_{33}(O.SO_3H).CO_2H$, el cual con agua en caliente ya se hidroliza separando el ácido sulfúrico y engendrando primero un éter compuesto de condensación (*éter ricinoleinricinoleico*) $C_{17}H_{33}(OH).CO.O.C_{17}H_{33}.COOH$, es decir, se verifica la condensación entre el grupo carboxílico de una molécula y el grupo oxihídrico de la otra, y con anhídrido acético se fija, en efecto, un solo grupo acetílico, correspondiente a un solo grupo OH, y se forman fácilmente diversos anhídridos isómeros de condensación de ácidos dioxiesteáricos: $C_{17}H_{33}(OH)_2.CO.O.C_{17}H_{33}.(OH).CO.OH$, sólido (4 isómeros), que luego pueden dar los correspondientes ácidos *dioxiesteáricos*; uno de éstos funde a 90° y es ópticamente activo ($[\alpha]_D = +6,45$), dos inactivos (punto de fusión $69,5$ y 108°) y el cuarto funde a 126° y es ópticamente activo; la posición de los dos grupos oxihídricos parece ser la 9-12 ó la 10-12 (para los que funden a mayor temperatura).

El ácido sulfúrico al reaccionar con el *aceite de oliva* desdobra en parte la trioleína en glicerina y ácido oleico, pero una porción se transforma sólo en dioleína; en parte la doble unión del ácido oleico fija H_2O y forma ácido oxiesteárico, que parcialmente se etericifica con el exceso de ácido sulfúrico, para formar el *éter sulfúrico del ácido 1-10 oxiesteárico*.—En el aceite de rojo-turco del *aceite de ricino*, además del ácido ricinoleico libre, de los glicéridos no descompuestos y de la glicerina, se encuentran también, según *Juillard*, el éter sulfúrico del ácido ricinoleico, el ácido dioxiesteárico y los dos correspondientes éteres mono y disulfúricos, y finalmente el ácido dirricinoleico y otros polímeros (hasta el ácido *pentarricinoleico*).

El fenómeno de la polimerización tiene en efecto mucha importancia en las acciones producidas en la práctica por el sulforricinato.

importante del *aceite de rojo-turco*, usado en gran cantidad en la tintura y el estampado del rojo de alizarina (*rojo del Adrianópolis*) sobre hilados y tejidos de algodón (1). Se usa también para untar la lana destinada a la filatura y en el apresto de tejidos.

(1) El **aceite de rojo-turco** (o *sulforricinato*) se prepara tratando en una caldera abierta de hierro, con doble fondo, provista de agitador, aceite de ricino con 20% (en verano) o 25% (en invierno) de ácido sulfúrico concentrado a 66° Bé, el cual se adiciona muy poco a poco, en 5 a 8 horas, evitando que la temperatura de la masa pase nunca de 35°, pues de otra suerte comienza a desprenderse SO_2 . La temperatura se regula, en caso de necesidad, haciendo circular agua fría por el doble fondo. Se deja en reposo durante algunas horas hasta que se ve, por un ensayo hecho sobre unas gotas de sulforricinato y de agua, que se ha vuelto soluble; entonces se vierte en una tina de madera provista también de agitador y que contiene una cantidad de solución de cloruro o sulfato sódico a 15-20° Bé, igual a la del aceite primitivo; una vez agitado para separar la mayor parte del exceso de ácido (en general, queda fijado químicamente 10-12% en el sulforricinato), se deja en reposo durante algunas horas, se decanta la porción acuosa, y se lava del mismo modo y sucesivamente por otras dos veces con agua medio saturada de sal común, y después se agrega amoníaco o sosa cáustica hasta neutralización (y precisamente hasta reacción anfotera), según que se desee preparar un sulforricinato amónico o sódico. La cantidad y la concentración del álcali agregado se regula por medio de un ensayo preliminar, del cual se deduce también la proporción de ácidos grasos que después tendrá el sulforricinato comercial. Comúnmente forma una solución amarillenta, diáfana, que diluida con 2 a 4 vol. de agua da una solución clara, y con 5 a 6 vol. de agua o con álcali diluido da una emulsión lechosa.

El título más común es de 40 ó 50 ó 60% de *grasa total* (liberada de los álcalis) determinado del siguiente modo (método *Herbig*, 1906): 10 gr de sulforricinato se disuelven en caliente en 50 cm^3 de agua, se agregan 25 cm^3 de ácido clorhídrico diluido y se hierve durante 4 ó 5 minutos, agitando para evitar proyecciones imprevistas. Se enfría (y si se quiere se puede medir el *volumen* de los ácidos grasos lavados en una bureta), se extrae en embudo separador con 200 cm^3 de éter, se lava éste tres veces con 15 a 20 cm^3 de agua cada vez, se destila luego el éter en matraz tarado, se calienta la grasa un par de minutos a llama directa, con precaución y agitando, y $\frac{1}{2}$ hora en estufa a 103°, y después se pesa. — Si existen grasas neutras, no sulfonadas, se determinan sobre 30 gr de sulforricinato, tratados con 50 cm^3 de agua, 20 cm^3 de amoníaco y 30 cm^3 de glicerina, y extrayendo el conjunto con éter, el cual luego se lava con agua y se evapora en matraz tarado. — Para saber si se trata de sulforricinato sódico o amónico, se buscan estas bases en las aguas de lavado, separadas en la determinación de la grasa total, calentándolas con exceso de álcali y recogiendo el amoníaco en una solución normal de ácido sulfúrico, o bien evaporándolas y calcinando el residuo, que luego se pesa como sulfato sódico.

Cuando el sulforricinato no fué preparado con aceite de ricino (se prepara un producto menos bueno con aceite de oliva y mayor cantidad de ácido sulfúrico), lo delata lo *turbio* de la solución alcohólica y aun mejor la determinación del *número de acetilo* (pág. 339) en la *grasa total* separada antes (el verdadero sulforricinato tiene un número de acetilo superior a 125, generalmente a 140; el aceite de oliva lo tiene entre 5 y 10). Tampoco el número de yodo de los ácidos del verdadero sulforricinato es nunca inferior a 68-70, mientras que el de los otros aceites es bastante inferior a 70. Los ácidos grasos del sulforricinato puro, con el *oléorrefractómetro Zeiss*, a 25°, indican 74.

El análisis completo de un buen sulforricinato ha dado: 58% de grasa total (formada por 47% de ácidos grasos insolubles, 1,5% de grasas neutras y 9,5% de sulfoácidos grasos solubles en agua), 1,8% de amoníaco y 4,6% de ácido sulfúrico. Pero en los verdaderos sulforricinatos, la proporción entre ácido sulfúrico y ácido sulforricínico no debería ser de 4,6:9,5, sino de 4,6:22 y el ácido sulfúrico al estado de sulfato sódico o amónico no excede 0,2-0,3%. Los sulfoácidos solubles

En el tratamiento del aceite de ricino con ácido sulfúrico concentrado, se forma ácido ricinoleico, más o menos polimerizado o condensado en anhídridos, éteres glicerinsulfúricos del aceite ricinoleico y predominantemente ácido ricinsulfúrico, que es un éter de ácido sulfúrico soluble en agua $C_{18} H_{33} O_2 \cdot OH + H_2SO_4 = H_2O + C_{18} H_{33} O_2 \cdot O \cdot SO_3 H$. Este ácido se separa del agua por adición de sal o ácidos minerales diluidos en frío; no es muy soluble en éter y sus sales de calcio, plomo, etc., son insolubles en agua. El ácido ricinsulfúrico no se descompone en caliente con agua o con álcalis diluidos, pero con ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos, a la ebullición, se descompone fácilmente en ácido sulfúrico y ácido ricinoleico. Grün (1907) con un exceso de H_2SO_4 concentrado, obtuvo un ácido dioxiestearico-9-12. El ácido ricinosulfúrico o su correspondiente sal sódica o amónica, tiene importancia como componente del aceite de rojo-turco porque en la dilución con agua sirve para mantener disuelto el aceite de ricino u otros aceites inalterados que siempre se encuentran más o menos abundantes en el aceite de rojo-turco.

Tratando aceite de oliva o ácido oleico con ácido sulfúrico, se forma ácido oxiestearinsulfúrico que es saturado, y por tanto también con el número de yodo se pueden diferenciar los verdaderos sulforricinatos de los otros compuestos saturados que no son capaces de sufrir las reacciones de oxidación características e indispensables en los procesos de tintura- $C_{18} H_{34} O_2$ (ác. oleico) + $H_2SO_4 = C_{18} H_{35} O_2 (O \cdot SO_3 H)$; este ácido oxies: tearinsulfúrico con un exceso de ácido sulfúrico toma una molécula de agua y forma H_2SO_4 y $C_{18} H_{35} O_2 (OH)$ ácido oxiestearico (saturado).

C. Oxiácidos monobásicos polivalentes

Proceden de alcoholes polivalentes, en los cuales un solo grupo alcohólico primario ha sido oxidado y transformado en grupo carboxílico, mientras se mantienen inalterados dos o más grupos alcohólicos, y tienen un comportamiento análogo al ácido láctico. El número de oxhidrilos se deduce del número de acetilo (pág. 339). Estos ácidos proceden a veces de la oxidación gradual de sustancias azucaradas o de ácidos no saturados. Tienen aspecto gelatinoso y cristalizan difícilmente.

Entre estos compuestos, citaremos sólo el **ácido glicérico** (ácido dioxipropiónico o propan-diol-oico) $CH_2 OH \cdot CHOH \cdot CO_2 H$ procedente de la oxidación de la glicerina con ácido nítrico, existente también en formas

se determinan tratando 10 gr de ácidos grasos totales con 10 cm³ de éter (no más) y 30 cm³ de una solución saturada de cloruro de sodio exento de sulfatos: se agita, se filtra sobre papel húmedo y en el filtrado se precipitan los sulfatos con cloruro de bario.

El aceite de rojo-turco comercial se paga con arreglo a su título en grasa total y generalmente a 1 peseta por unidad de grasa en 100 Kg de sulforricinato. A menudo se determina el título descomponiendo en una bureta graduada una cantidad dada de sulforricinato con ácido sulfúrico y midiendo en la misma bureta (después de diluir en agua) la grasa que se ha separado en la parte superior al cabo de algunas horas de reposo.

ópticamente activas (1), soluble en alcohol, agua y acetona (donde, en cambio, no se disuelve la glicerina) (2).

El **ácido dioxiesteárico** $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$, ya hemos visto que se forma oxidando el ácido oleico.

El **ácido erítrico** o *butantrioloico* $CH_2OH \cdot (CHOH)_2 \cdot CO_2H$ (o *ácido trioximonocarbónico*) se forma oxidando gradualmente la fructosa o la eritrita. Es un ácido monobásico y tetravalente.

De los ácidos monobásicos pentavalentes se conocen cuatro estereoisómeros pentónicos o *pentan-tetrol-oicos* $CH_2OH(CHOH)_3 \cdot CO_2H$, p. ej. el **ácido arabónico** (oxidando la arabinosa), que es levógiro ($-73^\circ,9$), funde a 89° y evaporando la solución forma una lactona $C_5H_8O_5$ que funde a $95^\circ-98^\circ$. El ácido arabónico dextrógiro ($+73^\circ,7$) funde a 98° ; el *ácido l-ribónico* da una lactona que funde a $72^\circ-76^\circ$. El *ácido l-xilónico* se forma tratando largo tiempo la l-xilosa con agua de bromo; si se calienta con piridina se transforma en *ácido d-lixónico* cuya lactona funde a 162° .

El grupo de los **ácidos sacarínicos** comprende una serie de *ácidos tetraoxipentancarbónicos*, que se transforman fácilmente en lactonas llamadas *sacarinas* (que no hay que confundir con la sacarina común de la serie aromática).

El **ácido sacarínico** o *exantetroloico* $C_4H_7(OH)_4 \cdot CO_2H$ se obtiene tratando la glucosa o la fructosa con cal y se conocen también los *ácidos iso* y *metasacarínico* libres y el *ácido parasacarínico* en estado de sal. Las correspondientes lactonas son:

1. *Sacarina* $CH_3 - \overset{\text{CO} \text{---} \text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{OH} - \text{CHOH} - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{OH}$ funde a 160° y tiene sabor amargo.
2. *Isosacarina* $\text{OHCH}_2 - \overset{\text{CO} \text{---} \text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{OH} - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2\text{OH}$ funde a 95° .
3. *Metasacarina* $\text{HO}\overset{\text{CO} \text{---} \text{O}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{H} - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ funde a 141° .
4. *Parasacarina* $\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \overset{\text{CO} \text{---} \text{C}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{OH} - \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ líquido siruposo.

(1) De la forma inactiva, racémica, se puede obtener la forma levógira haciendo fermentar la sal amónica con el *penicillium glaucum* y la forma dextrógiro por la acción directa del *Bacillus ethaceticus*.

(2) Forma una sal de calcio $(C_5H_7O_4)_2Ca + 2H_2O$, soluble en agua, mientras la sal de plomo es poco soluble en agua fría. — Entre los derivados de este ácido se cuenta la *serina* $CH_2OH \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$, que como compuesto amínico tiene reacción neutra, pero forma sales con los ácidos y con las bases; se obtiene haciendo hervir la goma de la seda con ácido sulfúrico diluido; es soluble en agua e insoluble en alcohol y en éter.

Entre los diversos homólogos superiores de la serina se conoce la *ornitina* $NH_2CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$, que es un *ácido α - δ -diamidovaleiánico*, que se forma en la descomposición de la *arginina* contenida en los altramuzes germinados; la *lisina* o *ácido α -diamidocaproico* $NH_2 \cdot (CH_2)_4 \cdot CHNH_2 \cdot CO_2H$, que se forma descomponiendo la caseína o la gelatina con ácido clorhídrico.

Estas lactonas se distinguen por los diversos productos que se forman oxidándolas con ácido nítrico o con agua oxigenada.

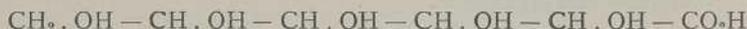
Los **ácidos exónicos** $C_6H_{12}O_7$ o *exanpentoloicos* $C_5H_8(OH)_5 \cdot CO_2H$, se conocen en parte en estado de lactonas o se obtienen por reducción de los correspondientes ácidos bibásicos (ácido sacárico, etc.) o bien por suave oxidación (con agua de bromo) de los correspondientes azúcares (exosas), con las cuales tienen estrecha relación.

De la manosa	$C_6H_{12}O_6$	se pasa al ácido manónico	$C_6H_{12}O_7$
» » galactosa	»	» galactónico	»
» » glucosa	»	» glucónico	»
» » gulosa	»	» gulónico	»
» » idosa	»	» idónico	»
» » talosa	»	» talónico	»

Estos ácidos se pueden obtener sintéticamente saponificando los nítrilos (págs. 359 y 389) de azúcares más sencillos (pentosas).

Los ácidos exónicos a su vez pueden regenerar los azúcares mediante un proceso de reducción, o los ácidos bibásicos mediante oxidación con ácido nítrico.

Esos ácidos se pueden separar entre sí por la acción de la fenilhidracina y todos tienen la misma constitución, pero se diferencian por la diversa disposición en el espacio de los grupos que forman su molécula, es decir, son estereoisómeros que contienen varios átomos de carbono asimétrico:



y para cada uno de estos ácidos (menos el talónico) existen diversas formas ópticamente activas dextro y levóginas (*d* y *l*) y la inactiva (*i*).

Algunas formas estereoisómeras se transforman en otras por simple acción de la piridina con un poco de agua (p. ej. el ácido *d*-manónico pasa a *d*-glucónico y viceversa) y las formas inactivas se separan de las otras mediante las sales de estriquina (pág. 33).

Los **ácidos eptónicos** se derivan también de los correspondientes azúcares, las eptosas, y así tenemos el ácido ramnoexónico $C_6H_8(OH)_5 \cdot CO_2H$, que deriva de la ramnosa; el ácido glucoeptónico $C_6H_7(OH)_6 \cdot CO_2H$, etc.

D. Ácidos monobásicos aldehídicos

(y alcoholes aldehídicos y bialdehidos)

Acido glioxílico o etanaloico $CO_2H \cdot CHO + H_2O$. La molécula de agua unida a este ácido se puede eliminar sin descomposición y por esto se supone que está combinada como en el hidrato del cloral: $CO_2H \cdot CH(OH)_2$; y en efecto, también sus sales corresponden a esta fórmula, aun conservando siempre el carácter aldehídico. Hállase difundido en la Naturaleza en las frutas verdes (uvas, grosellas, etc.) y sintéticamente se obtiene calentando con agua el ácido dibromacético $CO_2H \cdot CHBr_2$, o

reduciendo el ácido oxálico electrolíticamente, o también oxidando el alcohol etílico con ácido nítrico. Cristaliza difícilmente, es soluble en agua y destila con vapor de agua.

El **ácido formilacético** $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (o *semialdehído del ácido malónico*) se obtiene como acetal del acetal de la acroleína.

Conócese el **ácido β -oxiacrílico** $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{OH}$ (o *ácido oximetilenacético*), isómero del precedente. Obtiénese como éter por una síntesis semejante a la del éter acetacético (v. pag. 463 y 504). Por condensación da fácilmente el *ácido trimesínico* $\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_3$.

Ácido glucorónico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CHO}$; en estado de lactona, funde a 175° y el ácido se obtiene reduciendo el ácido sacárico.

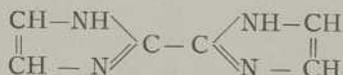
ALCOHOLES ALDEHÍDICOS Y BIALDEHIDOS

Aldehído glicólico $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHO}$ (*etanolal*). Se obtiene del aldehído bromacético con agua de barita en frío. Se conoce solamente en solución acuosa y se puede considerar como el término más sencillo del grupo de los azúcares, con los cuales tiene de común todas las reacciones; reduce el reactivo de Fehling hasta en frío. Oxidado con agua de bromo da el ácido glicólico, y con álcalis diluídos se condensa formando la tetrosa. Calentado en el vacío se condensa en un jarabe que aun tiene acción reductora. Con acetato de fenilhidracina da la osazona del glioxal.

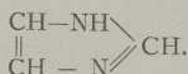
Aldehído glicérico $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CHO}$. Se obtiene junto con la dioxiacetona (en la *glicerosa*) oxidando con bromo el glicerato de plomo, o bien saponificando su acetal. Por condensación da la acrosa.

El **aldol** $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ (pág. 369) corresponde a este grupo de compuestos. Forma un aceite denso, soluble en agua.

Glioxal $\text{CHO} \cdot \text{CHO}$ (*etandial*). Es el aldehído divalente del glicol y por tanto se une con 2 moléculas de bisulfito [$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{HNa})_2 + \text{H}_2\text{O}$] o dos de ácido cianhídrico. Se forma junto con ácido glicólico oxidando moderadamente el aldehído etílico con ácido nítrico. Forma una masa blanca, ávida de agua, soluble también en alcohol y en éter. Con álcalis se transforma, ya en frío, en ácido glicólico: $\text{CHO} \cdot \text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Con amoníaco concentrado da la *glicosina*:



que en gran parte se transforma en *glioxalina*:

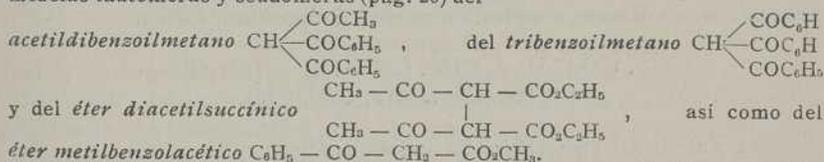


obtener, pero las síntesis con el éter clorocarbónico parecen corresponder a semejantes condiciones (1).

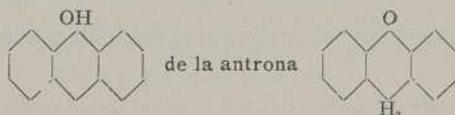
Las dos formas, cuando están separadas, se pueden siempre distinguir, porque la enólica da una coloración intensa con cloruro férrico y la cetónica no reacciona, pero al cabo de algunos días la coloración de la una disminuye de intensidad y la de la otra aumenta, por crearse un estado de equilibrio entre las formas tautómeras que lentamente se van formando. A veces la forma enólica queda inalterada largo tiempo, cuando está disuelta en cloroformo, pero en solución alcohólica se transforma en pocos días, más o menos completamente, en la forma cetónica.

La forma enólica, que es soluble en los álcalis, se distingue también de la cetónica, que es insoluble, porque (como todos los compuestos que tienen una doble unión) produce mayor dispersión y refracción de la luz con respecto a los correspondientes isómeros sin doble unión; y por la misma razón produce mayor rotación electromagnética del plano de polarización (2).

(1) L. Knorr y Kurt H. Meyer (1911) lograron separar netamente los dos componentes de las mezclas tautómeras enfriando a temperatura muy baja la solución de la mezcla en disolventes apropiados (p. ej. la solución alcohólica concentrada del éter acetacético a -78° abandona en hermosos cristales el verdadero éter acetacético cetónico, mientras el isomorfo enólico, es decir, el éter oxicrotónico $\text{CH}_3-\text{COH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ queda en disolución, se filtra y se lava) o bien suspendiendo en éter metílico el éter sodioacetacético, enfriando a -78° y agregando una cantidad de HCl insuficiente para saturar el sodio, filtrando la sal sódica no disuelta y evaporando rápidamente la solución en el vacío a -78° , queda el éter oxicrotónico exento de compuesto cetónico. Teniendo así separados los dos isómeros puros, se pueden formar mezclas en proporciones bien definidas que tienen diversa refracción molecular (pág. 26) y confrontándolas con la refracción de las mezclas naturales se estableció, p. ej. que el éter acetacético ordinario representa un equilibrio dinámico entre 98% de verdadero éter acetacético (cetónico) y 2% de éter oxicrotónico (enólico). Con este sistema se puede seguir la velocidad de transformación y el corrimiento del equilibrio por acción de catalizadores o del calor. De modo análogo se separaron las mezclas tautómeras y pseudómeras (pág. 26) del



Por otra parte, Kurt H. Meyer ha determinado con seguridad la proporción de compuesto enólico existente en la mezcla valorando con bromo, puesto que en disolución a 0° en pocos segundos el doble enlace de la forma enólica fija dos átomos de bromo y se puede extraer la forma cetónica casi pura con exano o éter de petróleo (así se extrae un éter acetacético al 98,5% de pureza). Con estos sistemas se logró también separar e identificar mejor el *antranol*

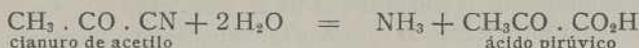


(v. tomo II, serie aromática).

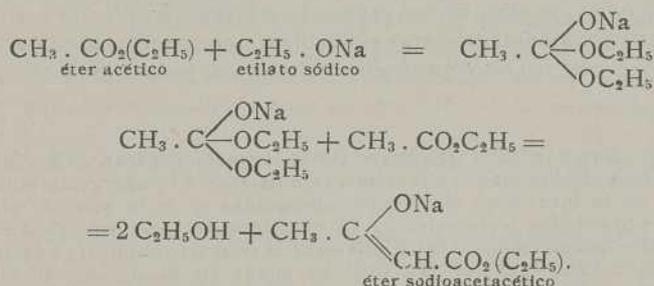
(2) Al atravesar un tubo que contenga un líquido inactivo, la luz polarizada no cambia de plano de polarización, pero si el tubo está envuelto por un

MÉTODOS DE PREPARACIÓN. Los ácidos cetónicos se forman oxidando suavemente los oxiácidos secundarios, y así el ácido láctico da ácido pirúvico: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

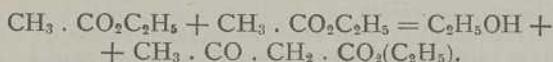
Los ácidos α -cetónicos se obtienen en general saponificando los nitrilos, lo cual demuestra también su constitución:



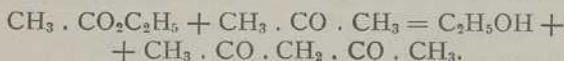
Los ácidos β -cetónicos se obtienen en estado de éteres por acción del sodio o del etilato sódico sobre el éter acético o sobre sus homólogos (véase la analogía de la síntesis del éter malónico, pág. 438) pasando a través de las siguientes reacciones secundarias:



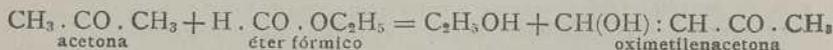
Con ácido acético se elimina fácilmente el sodio y se pone en libertad el éter acetacético que en vez de la forma enólica tiene la constitución cetónica: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{Na}) \cdot \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$. La reacción de conjunto sería, pues, la siguiente:



Del mismo modo se llega a las bicetonas, haciendo reaccionar el éter acético con las cetonas simples, en presencia de etilato sódico:



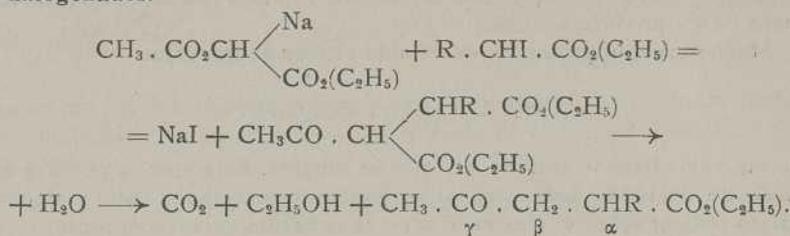
Esa síntesis del éter acético ha tenido muchas aplicaciones generales para preparar las substancias más variadas.—También el éter fórmico da análogamente derivados oximetilénicos (con el grupo $-\text{C}(\text{OH})=$) que son isómeros de los cetoaldehidos:



Los ácidos γ -cetónicos se obtienen por el desdoblamiento cetónico de los

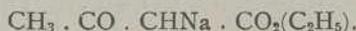
alambre recorrido por la corriente eléctrica, el plano de polarización gira, y en igualdad de condiciones de temperatura y de corriente, la rotación es mayor para el compuesto con doble enlace que para el correspondiente isómero sin doble enlace.

productos de reacción del éter sodioacetacético con los éteres de los ácidos α -halogenados:



Propiedades de los ácidos cetónicos. Mientras los α y γ cetónicos son estables, los β son inestables y pierden CO_2 para dar la cetona correspondiente; los ácidos γ -cetónicos, por reducción, en vez de dar los oxiácidos, forman las γ -lactonas.

Como vimos para el ácido malónico (pág. 461), también en los éteres de los ácidos β -cetónicos existe un átomo de hidrógeno fácilmente sustituible por los metales, para dar, por ejemplo, el *éter sodio-acetacético*



Los ácidos cetónicos forman fácilmente también productos de condensación; con anilina dan quinolefnas, con fenilhidracina dan pirazoles, etc.

Ácido pirúvico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Se obtiene en la destilación seca del ácido tartárico o del racémico (ácido úvico), por formarse quizás como producto intermedio ácido glicérico (perdiendo CO_2) y de éste el ácido pirúvico, perdiendo agua. Fórmase también oxidando el ácido láctico con permanganato o saponificando el cianuro de acetilo.

El ácido pirúvico es un líquido que tiene olor de ácido acético y de extracto de carne; es soluble en agua, en alcohol y en éter, hierve a 165° y se solidifica a 9° . Es un ácido más enérgico que el ácido propiónico, porque tiene el grupo CO próximo al carboxilo. Con hidrógeno nascente da ácido etilidenláctico, y esto indica su constitución. Da fácilmente productos de condensación (hasta bencenos; y con NH_3 da compuestos pirídicos). Calentado a 150° con ácido sulfúrico diluído, pierde CO_2 y da el aldehído acético. Sometiendo a la electrólisis una solución concentrada de piruvato potásico, se une un anión del ácido $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{COO}'$ con el ion OH' y se forma CO_2 y ácido acético, pero al mismo tiempo se unen también dos aniones del ácido, separando 2CO_2 y engendrando el *diacetilo* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Y así se comportan en general las sales potásicas de los ácidos cetónicos, con la electrólisis.

Es interesante su transformación en alcohol etílico y también en aldehído acético y CO_2 por la acción de enzimas (v. nota de la pág. 202).

Entre los derivados, citaremos la *cisteína* [$\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2(\text{SH})(\text{CO}_2\text{H})$, ácido aminotioláctico] y la *cistina* que es su disulfuro.

El *ácido α -cetobutírico* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ no tiene importancia.

Ácido acetacético o β -*cetobutírico* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. El ácido libre, obtenido saponificando cautamente su éter, no tiene gran impor-

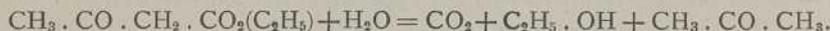
tancia y forma un líquido muy ácido, soluble en agua, en cuya disolución el cloruro férrico produce una coloración roja; en caliente pierde fácilmente CO_2 y produce acetona.

Mucho más importante es en cambio el éter acetacético

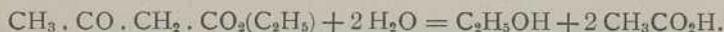


por las variadísimas síntesis en que se emplea. Este éter se prepara en estado de derivado sódico cristalino, haciendo reaccionar sodio y alcohol (etilato sódico) sobre el éter acético (v. la ecuación correspondiente).

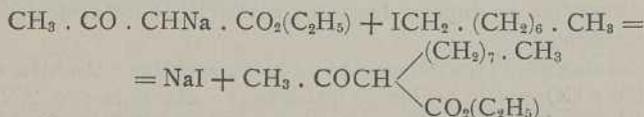
El éter acetacético (purgado del sodio mediante ácido acético) forma un líquido de olor agradable de fruta, fácilmente soluble en alcohol y en éter, poco soluble en agua, y en ésta queda teñido en rojo por FeCl_3 . Tiene reacción neutra y un peso específico de 1,030; hierve a 181° y se encuentra en la orina de los diabéticos. Hervido con álcalis diluidos o ácido sulfúrico diluido da el *desdoblamiento cetónico*, formándose CO_2 , acetona y alcohol:



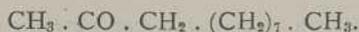
Con potasa alcohólica concentrada da el *desdoblamiento ácido* produciendo dos moléculas de ácido acético:



Su gran potencia de reacción es debida a un átomo de hidrógeno fácilmente sustituible por metales (Ba, Al, Zn, Ag, Cu, etc., en solución amoniacal) pero especialmente por sodio. El *éter sodioacetacético* $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ es sólido, blanco, soluble en agua; y el éter acetacético es soluble en los álcalis y reprecipitable por los ácidos. El sodio es fácilmente sustituible por variadísimos grupos alquílicos haciendo reaccionar los correspondientes yoduros alquílicos (véanse las síntesis análogas del éter malónico, pág. 461) y como estos compuestos más elevados pueden dar también el desdoblamiento ácido o el desdoblamiento cetónico, se comprende fácilmente a cuán variadas síntesis y reacciones generales se podrá recurrir para producir ácidos o cetonas por medio del éter acético; así, p. ej., haciendo actuar el yoduro de octilo normal sobre el éter sodioacetacético, se obtiene un componente del aceite de ruda, la *metilnonilcetona*:

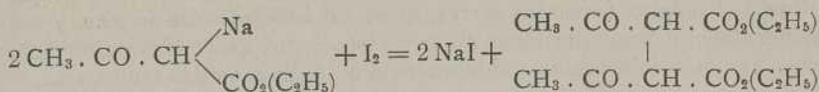


y este compuesto, por desdoblamiento cetónico, da la *metilnonilcetona*, que debe por lo tanto tener constitución normal:

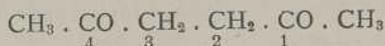


Además, eliminando por medio del yodo el sodio del éter sodioacet-

acético, los dos residuos se condensan para formar el éter *diacetilsuccínico*



y este éter por desdoblamiento cetónico (hirviendo con solución de carbonato potásico al 20 %) reacciona con $2 \text{H}_2\text{O}$ y da $2 \text{CO}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y *acetonalcetona*



que tiene por lo tanto la cadena normal y es una dicetona 1-4.

El éter acetacético se combina también con el formaldehído (en presencia de dietilamina), con la acetona y con el amoníaco; con la anilina da la difenilurea; con una o con dos moléculas de cloruro de sulfurilo da el éter *monocloracetacético* (que hierve a 194° y tiene un peso específico de 1,19 a 14°) y el éter *dicloracetacético* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ que hierve a 206° y tiene un peso específico de 1,293 a 16° .

Ácido levulinico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Sintéticamente se obtiene por desdoblamiento ácido del producto de reacción del éter acetacético sobre el éter monocloracetacético. Se prepara haciendo hervir las exosas, o aun el azúcar de caña, la celulosa, la goma, el almidón, etc., con ácido clorhídrico concentrado.

Funde a 325° y hierve a 239° , descomponiéndose ligeramente, o bien a 144° a presión reducida (12 mm).

Se ha usado alguna vez en el estampado de tejidos.

ALCOHOLES CETÓNICOS Y DÍCETONAS

Acetonalcohol o *acetilcarbinol* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (*propanolona*). Se forma calentando azúcar de uva con hidrato potásico fundido, o la acetona monohalogenada con carbonato bórico. Es un líquido que hierve casi inalterado a 147° y ya en frío reduce el reactivo de Fehling.

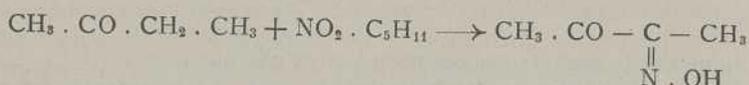
Dioxiacetona $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (o *glicerosa*). Se forma junto con aldehído glicérico oxidando la glicerina con ácido nítrico. Tiene sabor dulce y se debe considerar en efecto como una triosa del grupo de los azúcares. Reduce, ya en frío, el reactivo de Fehling. Cristaliza en tablas incoloras.

Butanolona-2-3 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ *dimetilacetol*. Reduce también el licor de Fehling y se obtiene reduciendo el diacetilo. Forma un líquido soluble en agua que hierve a 142° .

Conócese también el homólogo superior: *alcohol acetoisopropílico* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$, que hierve a 177° y se forma por condensación (mediante álcalis) de aldehído con acetona. De él se puede obtener, por separación de agua, la *etilidenacetona* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, que hierve a 122° .

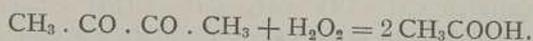
Todas las dicetonas dan mono y dioximas, mono y dihidrazonas, que llevan el nombre (como las derivadas de los aldehidos) de *osazonas* y son generalmente amarillas. Dan diversos productos de condensación cíclicos. También se presenta con frecuencia el fenómeno de la tautomería.

Diacetilo o α -dicetobutano $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ *butandiona*. Se prepara por el método general de las dicetonas, tratando la metiletacetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ con nitrito de amilo y un poco de ClH , para que el grupo CH_2 se transforme en $-\text{C} : \text{NOH}$, engendrando una *isonitrosocetona*:



esta isonitrosocetona, hervida con ácido sulfúrico diluido, pierde el grupo oximídico (como la hidroxilamina) y queda la dicetona.

Es un líquido amarillo soluble en agua, de olor penetrante, que hierve a 88° dando vapores amarillo-verdosos (peso específico 0,973 a 20°). Con agua oxigenada, el diacetilo da cuantitativamente dos moléculas de ácido acético:



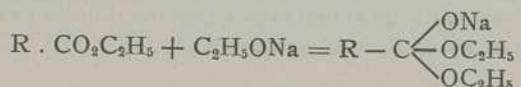
Dimetilglioxima (*diacetildioxima*) $\begin{matrix} \text{CH}_3 - \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} : \text{N} \cdot \text{CH} \end{matrix}$. Forma cristales

blancos brillantes que funden a $234^\circ,5$, son insolubles en agua, solubles en alcohol y en éter. Obliénese p. ej. agitando en frío la solución de 30 gr NaOH en 750 de agua, con 50 gr de éter metilacetacético; al cabo de 12 horas de reposo se agregan 25 gr de nitrito sódico y un poco de metilnaranja; sobre la masa enfriada con hielo se vierte lentamente ácido sulfúrico al 30% hasta que la coloración amarilla viva pase al rosado. A las 3 horas de reposo se agrega una solución acuosa que contenga 25 gr de clorhidrato de hidroxilamina comercial y sosa en cristales hasta reacción alcalina. Los cristales de dimetilglioxima separados se recogen en un filtro, se aspiran, se lavan con agua y se desecan (rendimiento 55% del éter empleado).

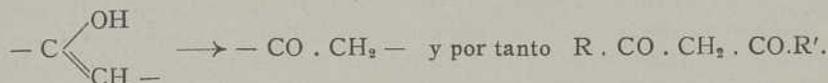
La dimetilglioxima es el reactivo más sensible de las *sales ferrosas*, pero se emplea ahora especialmente para separar cuantitativamente el níquel del cobalto, porque una solución alcohólica al 1% precipita (en solución neutra o alcalinizada por el amoníaco) el níquel de las soluciones de sus sales, y no precipita el cobalto ni otros metales acaso presentes.

Antes de la guerra europea costaba a 130 ptas. el Kg.

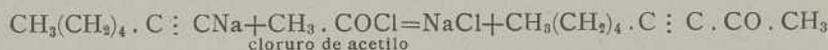
Acetilacetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. El mejor método para preparar, en general, las cetonas 1-3, consiste en tratar un éster con etilato sódico:



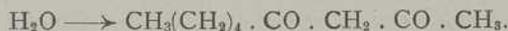
y éste, mediante una cetona $R' \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, elimina dos moléculas de alcohol y da $R \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{COR}'$ y con un ácido diluido se elimina luego el sodio; pero de esta forma enólica se pasa fácilmente a la forma cetónica:



Otro método general para obtener dicetonas 1-3, consiste en tratar los sodioderivados de los homólogos del acetileno con un cloruro de un ácido, y adicionar agua al producto acetilénico intermedio, mediante tratamiento con ácido sulfúrico:



y con



También aquí, como en el éter acetacético y en el éter malónico, los dos átomos de hidrógeno del grupo metilénico CH_2 contenidos entre los dos carbonilos son sustituibles por los metales, formando compuestos volátiles, solubles en cloroformo, bencol, etc., lo cual los diferencia de las verdaderas sales; y en efecto, sus soluciones son muy poco conductoras de la corriente eléctrica.

La acetilacetona tiene olor agradable y hierve a 137° ; hervida con agua da acetona y ácido acético.

Acetonilacetona $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (*γ-dicetoexano* o *2-5-exadiona*). Se obtiene por desdoblamiento cetónico del producto de reacción entre el éter acetacético y el éter monocloracético (v. *Acido levulínico*). Hierve a 194° y tiene olor agradable.

CETOALDEHIDOS U OXIMETILENCETONAS

Aldehido pirúvico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ (*metilglioxal* o *propanalona*). Es un aceite amarillo, volátil, que se obtiene de su oxima (isonitrosocetona) descomponiéndola con ácidos diluidos (v. *Diacetilo*).

Aldehido acetacético $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Créase haberlo obtenido libre, pero un estudio más exacto demostró que se trataba del isómero no saturado **oximetilacetona** $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH}(\text{OH})$ de carácter ácido, que se obtiene de la acetona y del éter fórmico, en presencia de etilato sódico (v. *Eter acetacético*). Hierve a 100° y se condensa fácilmente en *triacetilbenceno* $\text{C}_8\text{H}_8(\text{COCH}_3)_3$ (1-3-5).

Aldehido levulínico (*pentanal-4-ona*) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$. Hierve a 187° . Se obtiene también como producto de descomposición del ozonuro del caucho (v. *Caucho*).

F. Oxiácidos bibásicos polivalentes y sus derivados

Ácido tartrónico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*ácido oximalónico* o *propandioico*). Se forma por descomposición espontánea del ácido nitrotartárico y sintéticamente oxidando la glicerina con permanganato potásico o eliminando el bromo del ácido monobromomalónico con óxido de plata húmedo o reduciendo el ácido *mesoxálico* $\text{CO}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Cristaliza con $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, funde a 184° , perdiendo CO_2 y engendrando poliglicólidos. Es soluble en agua, en alcohol y en éter.

Ácido málico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (*ácido oxisuccínico* o *butanoldioico*). Abunda en las frutas verdes (manzanas, uvas, membrillos y serbas, de las cuales se extrae). Sus cristales funden a 100° , son solubles en agua y en alcohol y poco en éter. Sometido a destilación seca da ácido fumárico y anhídrido maleico. Sintéticamente se obtiene del ácido maleico o fumárico, de la asparragina, del ácido monobromosuccínico con óxido de plata húmedo o reduciendo el ácido tartárico con IH .

Por contener un átomo de carbono asimétrico, forma tres estereoisómeros ópticamente diferentes, todos conocidos. El ácido málico natural es levógiro, el procedente del ácido *d*-tartárico es dextrógiro, y el de las otras síntesis es inactivo, pero puede desdoblarse en los componentes activos por cristalización fraccionada de la sal de cinconina.

Da una sal ácida de calcio, fácilmente soluble, y una sal neutra, difícilmente soluble en agua. La presencia del grupo alcohólico está probada por el número de acetilo por la formación del ácido acetilmálico (pág. 339).

Sus derivados amídicos, asparragina, etc., se estudiarán más adelante.

De los *homólogos superiores del ácido málico* se conocen bien los cuatro isómeros $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$ (ácidos α y β -*oxiglutarico*, *itamálico* y *citramálico*) y el ácido *diaterebinico* $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})_2$, que forma fácilmente una lactona, el ácido *terebinico* o *terébico* $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Ácidos tartáricos $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CH OH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$

Son bibásicos tetravalentes porque contienen dos grupos alcohólicos secundarios y la presencia de dos átomos de carbono asimétrico conduce a 4 estereoisómeros, ya explicados extensamente en las páginas 30 y 31: 1) ácido tartárico ordinario o *d*-tartárico; 2) ácido *l*-tartárico; 3) ácido racémico o paratartárico o *d*-*l*-tartárico; 4) ácido *i*-tartárico o meso- o anti-tartárico.

Obtiénense estos ácidos sintéticamente del ácido dibromosuccínico, $(\text{CH Br})_2\text{CO}_2\text{H}_2$ con óxido de plata húmedo, de la cianhidrina del glioxal, de la reducción del ácido glioxílico, de la oxidación de la manita con ácido nítrico, de la oxidación del ácido fumárico y del ácido maleico. Estas síntesis demuestran también la constitución de los ácidos tartáricos.

1) **Ácido d-tartárico.** Es el común y se halla en abundancia, libre o como tartrato monopotásico (tártaro) en muchos frutos, especialmente en la uva, y por lo tanto en el vino, del cual se obtiene, y se purifica industrialmente como pronto explicaremos.

El ácido tartárico dextrógiro forma prismas monoclinicos hemimorfos, de sabor ácido marcado y agradable. Es muy soluble en agua y en alcohol y casi insoluble en éter. A 0°, cien partes de agua disuelven 114 partes de ácido tartárico, a 10°, 125,7; a 20°, 139,4; a 30°, 156,2; a 40°, 176; a 50°, 195; a 60°, 217,5; a 70°, 243,6; a 80°, 273,3; a 90°, 306,5; a 100°, 343,3 partes. Funde a 170°, volviéndose amorfo y engendrando después varios anhidridos, y también ácidos pirúvico y pirotartárico, hasta llegar a la carbonización con olor de pan cocido y después de azúcar quemado si la temperatura es mucho más elevada.

Los oxidantes energicos lo transforman en ácido tartrónico o en ácido dioxitartárico y hasta en ácido fórmico, CO₂, etc. En caliente reduce las soluciones amoniacales de plata (entre los ensayos del ácido cítrico señalaremos una reacción sensible característica del ácido tartárico). Ciertas bacterias lo transforman en ácido succínico. El olor de pan cocido que dan el ácido tartárico y los tartratos cuando se queman, los diferencia del ácido cítrico y de los citratos, que dan olor acre.

El ácido tartárico, por sus grupos alcohólicos, impide, como la glicerina, la precipitación por los álcalis de muchos óxidos metálicos, p. ej. del óxido de cobre en el reactivo de Fehling (formado por una solución de sosa cáustica, sulfato de cobre y tartrato sodopotásico) (v. *Análisis de los azú-*

cares) por formarse el compuesto

$$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{COOK} \end{array} \text{Cu. intensamente azul y soluble,}$$

pero no precipitable por los álcalis, porque el cobre no constituye ya

cación, sino que se encuentra unido al anión

$$\begin{array}{c} \text{COO} - \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \\ | \\ \text{COO} - \end{array} \text{Cu, el cual, en efecto,}$$

en la electrólisis de la sal, se dirige al electrodo positivo, es decir, al ánodo.

El ácido tartárico se usa en tintorería, en enología, en las fábricas de gaseosas y de limonadas, en medicina, etc.

Entre sus sales, señalaremos las siguientes, reservándonos insistir más adelante sobre el tartrato ácido de potasio.

Tartrato ácido de potasio (*crémor tartaro*) CO₂H.CHOH.CHOH.CO₂K (Propiedades, usos, preparación industrial, etc., v. *Industria tartárica.*)

Tartrato neutro de potasio C₄H₄O₆K₂ + 1/2 H₂O. Es fácilmente soluble en agua; 100 gr se disuelven en 75 gr de agua a 2°, en 66 gr a 14°, en

63 gr a 23°, en 47° a 64°; de soluciones muy concentradas se separa en prismas monoclinicos.

Tartrato sodo-potásico $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ (*sal de Seignette*). Se obtiene saturando el crémor tártaro con Na_2CO_3 ; se separan las impurezas de cobre y de hierro con H_2S , se calienta con buen carbón animal, se filtra, se concentra y se deja cristalizar en gruesos prismas fácilmente solubles en agua y difícilmente en alcohol; 100 gr de sal cristalizada se disuelven en 170 gr de agua a 6°. Úsase para reducir las sales de plata en el plateado de espejos; úsase también en medicina y para preparar el reactivo de Fehling. Costaba antes de la guerra a 180 pesetas el quintal.

Tartrato de calcio $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$. Hállase ya formado en las uvas y en las hojas de sen. La sal cristalizada se disuelve en 352 veces su peso de agua hirviente o en 6265 veces su peso de agua a 15°; es fácilmente soluble en frío en hidrato sódico, y de esta solución se separa en caliente en forma de gelatina blanca que se redisuelve en frío. A diferencia del oxalato de calcio, que es insoluble en ácido acético, el tartrato de calcio es soluble. Es también soluble en los tartratos alcalinos y en las sales amónicas. El tartrato de calcio cristalizado comienza a perder una parte del agua de cristalización a 60°; a 110° pierde el 15 % y a 130° la pierde toda.

Tártaro emético o *tartrato de potasio y de antimonito* $C_4H_4O_6(SbO)K + \frac{1}{2}H_2O$. Se prepara precipitando primero $SbOCl$ de una solución de $SbCl_3$ mediante agua; el precipitado se hace hervir con solución de sosa, y se disuelve el Sb_2O_3 formado en 4 ó 5 veces su peso de tartrato ácido de potasio disuelto en 50 partes de agua. Se filtra, se concentra y se separan, en frío, cristales en forma de pirámides trimétricas, eflorescentes y solubles en agua (1 : 13 a 20° ó 1 : 6 a 50°), insolubles en alcohol. Es venenoso; se usa como emético en medicina y como mordente en la tintura del algodón con colorantes básicos; costaba antes de la guerra a unas 240 pesetas el quintal. Alemania en 1908 importó 2019 quintales, en 1909, 3914 quintales, y exportó respectivamente 10303 y 10899 quintales.

2. **Ácido l-tartárico**. Sólo difiere del *d*-tartárico en que tiene un poder rotatorio opuesto y en la forma hemidétrica de los cristales. Mezclando las soluciones acuosas concentradas de los dos ácidos se desprende calor y se forma ácido racémico inactivo.

3. **Ácido racémico** (o *ácido úvico* o *paratartárico*) $(C_4H_6O_6)_2 + 2H_2O$ (cristalizado). Es ópticamente inactivo por estar formado y poder obtenerse de la mezcla de partes iguales de ácido dextro y levotartárico con desprendimiento de calor. Y por el calor y mejor en presencia de una solución concentrada de sosa cáustica, tanto el ácido dextrógiro como el mesotartárico se transforman en ácido racémico. El ácido racémico se obtiene de las aguas madres del ácido *d*-tartárico común. El peso molecular por vía crioscópica o por la densidad de los vapores de sus éteres, conduce a una molécula sencilla $C_4H_6O_6$. Forma cristales triclinicos que eflo-

recen al aire y son menos solubles que los ácidos activos. De los cristales de *racemato sódico amónico* $(C_4H_6O_6)_2Na_2(NH_4)_2 + 2H_2O$, Pasteur separó los dextro y levohemidrícos, pasando así del ácido racémico a los componentes ópticamente activos; sólo en estado cristalino se admite que la molécula del ácido racémico sea doble de la del ácido tartárico; en solución acuosa diluída se considera completamente descompuesto en los dos antipodas ópticos.

4. **Ácido mesotartárico** $C_4H_6O_6 + H_2O$ (cristalizado). Es ópticamente inactivo (pág. 30) y no está formado por componentes activos, como el ácido racémico. Se forma por prolongada ebullición del ácido *d* tartárico con exceso de sosa cáustica. Su sal potásica es más soluble en agua que la de los otros ácidos tartáricos.

Industria tartárica

Fabricación del bitartrato potásico (o *crémor tártaro* o *tartrato ácido de potasio*). Debería ser ésta una industria muy desarrollada y perfeccionada en todos aquellos países en que la materia prima bruta (residuos de la vinificación) es muy abundante. Pero en realidad, en muchos de ellos sólo de pocos años a esta parte se ha logrado iniciar esta industria sobre bases racionales, elaborando las materias primas hasta la refinación del tártaro y la preparación del ácido tartárico. En Italia, la exportación de estas materias primas, aunque gravada por derechos de salida (2,20 liras por quintal) alcanzaba todavía en 1905 a unos 178000 quintales por valor casi de 12 millones de liras; y en 1910 a 178500 quintales por 10400000 liras. La refinación de estos productos brutos requiere, además de especial habilidad técnica, notables cantidades de combustible, y así se explican en parte las dificultades con que tropiezan los industriales.

El *crémor tártaro* se encuentra formado y abundante en las extremidades verdes de los sarmientos de la vid, en la uva, y una porción queda en el orujo prensado. El orujo de uvas meridionales contiene hasta 4 % de *crémor*, los otros, de 2 a 2 1/2 %; el orujo que no ha estado en contacto con el mosto en fermentación y el de segundos vinos o vinazas, casi no tiene valor comercial (1).

(1) De un quintal de uvas se obtienen 30-35 Kg de orujo y 65-70 Kg de mosto; y a una producción anual, en Italia, de 40 millones de vino, corresponde una producción de 20 a 25 millones de quintales de orujo que contienen por término medio más de 3 % de tártaro o sea en conjunto más de 70000 toneladas de *crémor*. En 1919 en Italia se destilaron 368000 t de orujos, de las cuales se hubieran podido obtener 11000 t de *crémor*. El tártaro del orujo se determina por el método *Carles*, desmenuzando homogéneamente un Kg de orujo y pesando 100 gr. Estos se hacen hervir durante 10 minutos con 700 cm³ de agua, en un matraz de 1 litro, que por último se llena hasta la señal con agua destilada. Filtrase y 500 cm³ del filtrado se concentran hasta unos 100 cm³, agregando luego al líquido hirviendo 70 cm³ de una solución saturada de acetato de calcio; después de haber agitado, se deja enfriar por 12 horas y se recoge sobre filtro tarado el tartrato de calcio separado, que se lava con agua, se deseca a 60° y se pesa. Multiplicando por 2 el resultado y restando el 5 % (por el volumen ocupado por el orujo en el matraz

Otra porción de crémor tártaro disuelto en el mosto se separa parcialmente (*heces*) a medida que la fermentación se completa, porque el crémor tártaro es menos soluble en los líquidos alcohólicos (vino); y finalmente, otra porción se separa del vino en forma de costras cristalinas, sobre las paredes de los toneles cuando el vino se enfría durante la estación invernal, porque el tártaro es mucho menos soluble en frío que en caliente.

La siguiente tabla indica: I cuántos gramos de crémor tártaro son disueltos por 100 gr de agua; II cuántos gramos de crémor tártaro son disueltos por 100 gr de solución acuosa al 10 % de alcohol; III cuántos gramos de crémor están contenidos en 100 cm³ de solución saturada a diversas temperaturas:

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
I.	0,320	0,360	0,400	0,470	0,570	0,680	0,900	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
II.	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710	—	—	—	—	—
III.	0,370	—	0,376	0,411	—	0,843	1,020	1,450	1,931	2,475	3,160	4,050	—	5,850

Una solución alcohólica de acetato potásico transforma en parte el crémor tártaro en tartrato neutro, pero la presencia de ácido acético libre impide tal transformación.

También el ácido tartárico produce una pequeña disminución de la solubilidad del tártaro en los vinos, mientras que los ácidos minerales la aumentan.

Estos productos brutos tienen diverso valor según que provengan de vino blanco (tártaros blancos) o de vino tinto (tártaros rojos) y según el grado de pureza.

Las *heces de vino* recientes (forman aproximadamente 5 % del vino) son lodosas, de color rojo sucio y contienen fermentos, materias colorantes, crémor tártaro (15 a 25 %) y tartrato de calcio (6 a 20 %); las *heces italianas* son las más ricas en bitartrato potásico y las más pobres en tartrato de calcio. Las *heces* separadas de los toneles se dejan escurrir en sacos resistentes colgados por cuerdas, después se ata la boca del saco y se exprimen ligeramente con una prensa; quítanse las *heces* de los sacos y se desecan al aire, removiéndolas de vez en cuando; así exprimidas y casi secas contienen más del doble de tártaro que las primitivas (con 10 % aproximadamente de humedad, 6-10 % de cal, 3-5 % de arena, 25-40 % de ácido tartárico). En algunas grandes instalaciones enológicas, las *heces* se pasan directamente a los filtros prensas y así se obtienen hogazas que después se desecan fácilmente.

El tártaro bruto contiene de 45 a 70 % de bitartrato potásico y tartrato de calcio, y cuando ha sido lavado y cristalizado una vez con agua

de 1 litro) se obtiene el tartrato de calcio en 100 gr de orujo, y multiplicando este resultado por 0,723, se obtiene el correspondiente bitartrato potásico. *Ciapetti* ha aumentado la exactitud de este método transformando el tartrato de calcio (mediante bioxalato potásico en caliente) en bitartrato potásico, filtrando y lavando el residuo, concentrando el filtrado y precipitando con alcohol el bitartrato potásico; éste se lava, se redisuelve en agua caliente y se valora con sosa cáustica $\frac{1}{10}$ normal (v. *Análisis de los tártaros*).

caliente, su título se puede elevar a 75.88 % (1) y se entrega al comercio con el nombre de *crisales*.

(1) **Análisis de los tártaros.** El tártaro es un producto bastante caro (150 a 200 pesetas el quintal antes de la guerra) y por esto menudean sus sofisticaciones con arena, yeso, etc.

En los contratos se toma por base el título, es decir, se determina el bitartrato potásico o el ácido tartárico total (para comprender también el tartrato de calcio y el ácido tartárico libre).

En cada caso, conviene tomar una muestra homogénea, pulverizarla finamente y tamizarla, pulverizando también el residuo.

Un ensayo no muy exacto, pero usado por su rapidez, es el *ensayo directo a la bureta*. Las impurezas toscas: arena, arcilla, azufre, maderas, fermentos, etc., se determinan hirviendo un peso dado de tartrato bruto con agua acidulada con HCl, recogiendo la porción no disuelta sobre filtro tarado, y lavando y pesando este residuo; si es caso, también se puede incinerar.

El carbonato de calcio se puede determinar por el ácido carbónico desprendido con un ácido en el calcímetro, y la cal total, comprendida la del bitartrato, se determina calcinando un peso dado de tártaro, disolviendo el carbonato potásico formado, tratando el residuo de carbonato de calcio total con exceso de solución valorada de ácido nítrico y valorando el exceso de ácido con solución valorada de sosa. — La *cal total* se determina mejor disolviendo 2 gr de tártaro en HCl, saturando con amoníaco y oxalato amónico, calentando en baño maría, recogiendo el precipitado sobre un filtro, calcinando en crisol de platino y pesándolo en estado de CaO.

El *ensayo a la bureta* de la cantidad de tartrato ácido de potasio se lleva a cabo disolviendo un peso dado de tártaro (2 a 3 gr) en agua, valorando, a la ebullición, con sosa cáustica $\frac{1}{4}$ normal, y usando como indicador papel de tornasol muy sensible. 1 cm³ de sosa cáustica normal corresponde a 0,188 gr de bitartrato potásico (1 cm³ $\frac{1}{4}$ normal = 0,047 gr). Multiplicando la cantidad de bitartrato por 0,798 se obtiene la correspondiente cantidad de ácido tartárico.

Hoy día, para el comercio internacional, se determina el bitartrato potásico por el *procedimiento por filtración*, que excluye en gran parte la causa del error debida a las substancias tánicas y a otras impurezas que también ejercen acción sobre el tornasol:

2,350 gr de substancia (tártaro bruto, poso o heces) se ponen en un matraz de 500 cm³; se agregan 400 cm³ aproximadamente de agua y se calienta hasta la ebullición, durante 5 minutos; se agrega más agua, se enfría, se lleva el volumen a 500 cm³, se mezcla y se filtra sobre filtro de pliegues. De la porción filtrada se toman 250 cm³, se lleva a la ebullición y se valora con potasa $\frac{1}{4}$ normal (verificada con bitartrato puro) sirviéndose de papel de tornasol sensible.

Para determinaciones más rigurosas se emplea el *método de recristalización de Kämmer*:

4,7025 gr (o sea $\frac{1}{4}$ de molécula gramo) de tártaro se calienta hasta ebullición, en matraz de 100 cm³, con 30 a 40 cm³ de agua, y se satura con sosa cáustica $\frac{1}{4}$ normal, agregando un exceso de 1 a 2 cm³ de sosa; se lleva luego el volumen a 100 cm³. Se filtra una porción del líquido y se toman 20 cm³; se acidulan marcadamente con ácido acético, se agregan 100 cm³ de una mezcla de alcohol y éter y así el bitartrato potásico se separa completamente cristalizado; se recoge en un filtro, se lava con alcohol y éter, se disuelve de nuevo en agua hirviendo y se valora con sosa $\frac{1}{20}$ normal.

Determinación del ácido tartárico total. Esta nos da la riqueza, en conjunto, en tartrato ácido de potasio, tartrato de cal y ácido tartárico libre, que acaso existiere. Úsase ordinariamente el procedimiento *Goldenberg-Geromont al ácido clorhídrico*, formulado en el Congreso nacional de Química aplicada celebrado en Turín en 1902:

Se toman 6 gr de substancia y se deslien por 8-10 minutos en frío en una copa, con 9 cm³ de HCl (peso específico 1,10) para substancias pobres o 18 cm³ para tártaros ricos; se vierte todo en un matraz de 100 cm³, se lleva a ese volumen,

Del orujo se extrae ordinariamente 60-70 % del tártaro total que contiene, después de haber destilado el alcohol con vapor mediante los procedimientos señalados en la página 255. De aquellos aparatos se separan soluciones hirvientes, casi saturadas de tártaro (y el orujo restante se centrifuga o se prensa para extraer todas las aguas tartáricas), y éstas se dejan enfriar en tinas especiales de madera anchas y bajas, en las cuales se suspenden, al cabo de algún tiempo, cordeles espolvoreados con cristallitos de tártaro, sobre los cuales se forman lentamente los cristales menos impuros, mientras sobre las paredes los cristales son más impuros y en el fondo se recoge una masa con cristales de tártaro y muchas impurezas coloradas. En 5 ó 6 días la cristalización queda terminada, pero escogiendo locales muy frescos y aun refrigerados artificialmente, la separación es más rápida y completa; decántanse después las aguas madres, que pueden ser utilizadas varias veces para extraer el tártaro del orujo, pero cuando se han enriquecido demasiado en impurezas y substancias mucilaginosas se utilizan como abonos, por las sales potásicas que contienen, o bien se tratan, según *Carles* (1910), con 60 gr de ferrocianuro potásico diluido por hectolitro, separándose por ebullición el hierro, el aluminio, el cobre, etc., y una vez clarificadas se tratan con cal para separar el tartrato de calcio, y de las aguas filtradas se pueden extraer las sales potásicas por el procedimiento *Alberti* (1). Los sedimentos de heces obtenidos

se mezcla y se pasa al filtro de pliegues seco. Viértense 50 cm³ en un vaso alto de 250-300 cm³, se agregan 5 cm³ (o 10 cm³) de una solución concentrada de carbonato potásico (66 gr en 100 cm³ de agua) y se *hierve* 10-15 minutos; luego se vierte en un matraz de 100 cm³, se enfría, se completa el volumen, se mezcla y se pasa a un filtro de pliegues; 50 cm³ del líquido se evaporan a sequedad en una cápsula de medio litro, se redisuelve el residuo en 5 cm³ de agua hirviente, se agregan 4-5 cm³ de ácido acético glacial, se agita vivamente y cuando está frío se agregan 100-110 cm³ de alcohol de 96°, se mezcla y se deja posar el bitartrato potásico. Este se recoge sobre filtro, aspirando; se lava la cápsula, el agitador y el filtro repetidamente con alcohol. Luego, con agua hirviente se lleva el filtro y el bitartrato a la cápsula antes usada; se diluye con agua hirviente hasta tener unos 300 cm³ de solución, se hace hervir y se valora con solución 1/10 normal de álcali, observando el fin sobre papel de tornasol sensible.

Para corregir el error debido al volumen ocupado por las impurezas en el primitivo matraz, se resta del título hallado 0,7 %, en el caso de tártaros impuros (con menos de 20 % de bitartrato), mientras que para tártaros entre 20 y 50 %, se resta 0,7 — ($n \times 0,02$) indicando con n el número de grados porcentuales superiores a 20 %, con lo cual cuando se pasa de 50° la corrección casi se reduce a cero.

(1) En muchos lugares se elaboran los orujos metiéndolos en tinas de doble fondo, en las cuales se introduce el vapor por abajo, y por arriba se produce una lluvia de aguas madres (*aguas rojas*), en cantidad de tantos hectolitros como quintales de orujo se hayan tomado; así se extrae la primera solución casi hirviente y casi saturada de crémor, la cual se purifica al atravesar lentamente el orujo (a causa de la acción del vapor que desaloja el aire y se condensa); después de esta primera extracción, se procede a otra, que da soluciones menos saturadas y éstas se conservan aparte para utilizarlas en sucesivas extracciones; por último, en lugar de prensar los orujos, se lavan con agua y un poco de ácido clorhídrico, para extraer también el tartrato de calcio y finalmente se hace pasar agua fría para agotarlos (*método Tarulli*). Las aguas madres de las cristalizaciones, cuando están demasiado cargadas de impurezas o aun después de la primera cristalización, se tratan con lechada de cal para precipitar todo el tártaro

durante la extracción del crémor de los orujos contienen en estado seco 30-60 % de bitartrato potásico y 10-20 % de tartrato de calcio.

La refinación del tártaro bruto de los orujos, de las heces y de los grumos de tártaro es tanto más difícil cuanto más pobre es en verdadero bitartrato potásico, y a menudo en la práctica se prefiere preparar mezclas de materiales de título alto y de título bajo para llegar a uno medio de 60 a 65 %; siempre, no obstante, que no se requiera un tártaro refinado de gran pureza.

El tártaro bruto, o cualquier otra mezcla, debe primero ser triturado y luego tamizado para separar los trozos de madera y otras impurezas, y en todo caso conviene pulverizar bien la masa con muelas y cedazos especiales. Para destruir mejor ciertas impurezas y ciertas sustancias proteicas y para poder por lo tanto filtrar con mayor rapidez las sucesivas soluciones acuosas, las heces o los tártaros pobres se tuestan en cilindros especiales de hierro, giratorios, de manera que la masa, continuamente removida, alcance la temperatura de 160 a 180° y pierda en conjunto 8 a 12% en peso entre agua y 2-3 % de crémor. Llévase luego a un cilindro de cobre taladrado que llega casi al fondo de una gran tina de madera provista de serpentines de cobre o de aluminio, para el caldeo indirecto del agua, la cual conviene evitar que esté en exceso, para economizar combustible. Con frecuencia por una parte de tártaro se emplean de 6 a 8 partes de agua, y para evitar que el vapor de las tinas en ebullición se esparza por los locales, dichas tinas están provistas de tapas con un gran tubo de escape del vapor. Para transformar el tartrato de calcio existente en bitartrato potásico, se agrega al agua 3 Kg de ácido clorhídrico (20° Bé) y 3 Kg de sulfato potásico (previamente disueltos en 20 litros de agua) por cada Kg de cal (CaO) contenido en el tartrato de calcio. Se agita de vez en cuando y se hace hervir durante una hora, se deja posar aproximadamente otra hora y se decanta la solución de bitartrato mediante un grifo situado a cierta altura sobre el fondo; o mejor, se pasa toda la masa a los filtros prensas. El líquido se deja enfriar

disuelto, y para el nuevo tratamiento se usan las aguas de segunda y tercera extracción.

Ciapetti, para obtener de los orujos soluciones frías puras, para evitar las pérdidas debidas a la cal del agua, y para extraer al mismo tiempo el tartrato de cal, agota los orujos con soluciones diluidas de ácido sulfuroso e hidrosulfuroso, que no disuelve las sustancias colorantes, pécticas y albuminoideas, y deja luego cristalizar directamente crémor, blanco, puro, refinado. Las aguas madres se reutilizan. Este método ha sido ensayado en gran escala en diversos establecimientos, pero los resultados no siempre han correspondido a las halagüeñas previsiones. Esta extracción por el sistema Ciapetti se puede realizar también directamente en los alambiques dispuestos en serie para la destilación de los orujos (v. *Procedimiento Gladysz; Acido tartárico*).

Cuando los orujos, los posos y los fondillones húmedos no se elaboran en cuanto se acaban de obtener, se pueden conservar durante algunos meses impidiendo la fermentación tartárica, que destruye parte del crémor, con adición de 0,05 % de hiposulfito sódico o manteniendo los orujos fuertemente comprimidos en tinas de madera y cubiertos con creta y arena (la fermentación tartárica es especialmente producida por el *bacillus saprogeneo vini*). El rendimiento de los orujos en crémor y en alcohol se determina sobre una muestra de 5 Kg usando un pequeño aparato destilador y macerador Savalle.

en locales frescos, en las cubas de cristalización, o mejor en cubas de cobre o de aluminio en las cuales se recoge después el tártaro cristalizado comercial no muy puro todavía, y algo teñido en rojo pardusco. Para obtenerlo algo más puro, conviene recoger el tártaro que cristaliza mientras el líquido está todavía a la temperatura de 35-40°, manteniéndolo agitado con objeto de obtener cristales pequeños; se decantan después las aguas madres tibias y la última porción de tártaro se hace cristalizar en las cubas de cristalización en locales frescos.

Las aguas madres de color pardo se emplean repetidamente para disolver en caliente nuevas cantidades de materia tartárica bruta. Los cristales pardos se separan de los cristalizadores con espátulas adecuadas, se disuelven en una gran tina de madera igual a la anterior (con fondo agujereado para los cristales), con 10 a 12 veces su peso de agua, y ésta se hace hervir mediante vapor que circula por los serpentines de cobre o aluminio. La decoloración se consigue a la media hora de ebullición, agregando 1% aproximadamente de carbón animal (bien lavado con ácido clorhídrico y después con agua a fondo; para el tártaro muy impuro de los posos o de las heces se usa hasta 6 y 8% de carbón animal); se agita y al cabo de una hora de ebullición se agrega 1% aproximadamente de caolín privado de caliza (lavado con HCl); se agita en caliente o se pasa al filtroprensa o se deja en reposo durante 2 ó 3 horas para que el caolín arrastre al fondo todo el carbón en suspensión. Algunos clarifican la solución con tanino y gelatina (50 gr de gelatina por 250 gr de tanino disueltos separadamente) agregando caolín antes de la filtración. — La solución, clara y ligeramente amarillenta, se decanta (separando las porciones primera y última, algo turbias) y se hace cristalizar en los cristalizadores de madera o mejor en cubetas de cobre o de aluminio. En tres o cuatro días la cristalización queda terminada y las aguas madres se decantan con objeto de utilizarlas para nuevas disoluciones de cristales pardos, porque se obtienen cristales refinados más hermosos y más puros usando esas aguas madres en vez de agua, por el hecho de que muchas impurezas se mantienen más fácilmente disueltas en las aguas madres, que contienen siempre algo de ácido tartárico libre. Una vez separadas las aguas madres, los cristales se lavan repetidamente con agua purísima (de condensación) y si se presentan turbios en la superficie se agrega un poco de ácido clorhídrico a las primeras aguas de lavado. Finalmente los cristales se desecan sobre bastidores, en unos desecadores, con corriente de aire a 60°.

Carles ha aplicado en Francia, y también en alguna fábrica italiana, su sistema de extracción del crémor, que consiste en tratar 100 partes de crémor bruto, pulverizado, con 400 partes de agua a 70° que contenga la cantidad de carbonato sódico necesaria para transformar todo el bitartrato potásico en tartrato sodo-potásico, muy soluble (1 : 1,2). Esta solución, decantada o filtrada, se trata con algo más de la cantidad de ácido clorhídrico o sulfúrico necesaria para saturar la sosa antes agregada; así se forma de nuevo el bitartrato potásico poco soluble, que se separa cristalizado, en frío (ya con 96% de pureza). Con este sistema alcalino se pueden también extraer más fácilmente los orujos.

Un procedimiento reciente (*Cantoni, Chautems y Degrange*, 1910) permite la refinación del tártaro trabajando casi siempre en frío y con una

gran economía de productos químicos. Este procedimiento se presta también para las materias primas pobres (heces al 20 %): una vez tostadas como antes se ha indicado, se someten a un primer lavado en frío, con una solución de carbonato sódico, en recipientes dispuestos en serie; luego, a un ligero lavado con agua y después a un lavado lento y sistemático con ácido clorhídrico diluido en frío.

En la primera fase, se agrega la sosa necesaria para obtener el tártaro casi enteramente al estado de tartrato sodo-potásico, muy soluble, y extraíble con pequeño volumen de líquido; en la segunda fase, con ácido clorhídrico se extrae el resto del tártaro, incluso el que está en forma de tartrato de calcio, y por último se verifica un lavado con un poco de agua. El ácido clorhídrico empleado se calcula de manera que al reunirse después ambas soluciones, ácida y alcalina, baste para saturar toda la sosa empleada. A la solución ácida se le ha añadido previamente la cantidad calculada de ácido oxálico para precipitar en estado de tartrato de calcio toda la cal que se encontraba en el tártaro bruto, y a la solución alcalina se ha agregado la cantidad calculada de cloruro potásico para transformar todo el ácido tartárico que se hallaba en estado de tartrato de calcio en la materia prima, en tartrato ácido de potasio. Por la mezcla de las dos soluciones en frío, se precipita casi todo el crémor tártaro ya muy puro y blanco, junto con oxalato de calcio; se filtra y las aguas madres coloradas se conservan para operaciones subsiguientes, mientras la parte sólida se trata con la cantidad calculada de agua a 90° (basándose en la solubilidad del tártaro a esa temperatura) a la cual se agrega un poco de ácido oxálico para hacer menos soluble el oxalato cálcico, se filtra o se centrifuga (si es preciso, se decolora con carbón animal) y el líquido diáfano, por enfriamiento, abandona tártaro refinado con una pureza de 99 a 99,5 %. Las aguas madres sirven para iniciar la disolución de nuevas porciones de tártaro bruto, etc. Del oxalato de calcio se puede recuperar el ácido oxálico.

Existe un procedimiento para pasar del tartrato de calcio al bitartrato potásico, que consiste en tratar, p. ej., 100 Kg de tartrato de calcio (al 85 %) con 1500 litros de agua y 53,5 Kg de bisulfato potásico (o bien una mezcla de 35 partes de sulfato neutro de potasio y 24,6 Kg de ácido sulfúrico a 60° Bé); se hace hervir durante media hora, se decanta y filtra; y en frío cristaliza el bitartrato potásico puro (hasta al 98 %).

Este procedimiento no es más que una modificación del de *Martignier* (pat. fr., 23 noviembre 1889), por el cual se transforma el tartrato de calcio en tartrato neutro de potasio, descomponiéndolo con sulfato neutro de potasio; después de filtrar y concentrar, agregando al líquido la cantidad calculada de ácido sulfúrico, se separa cristalizado el bitartrato potásico.

Si los cristales de crémor tártaro no son puros, aunque sólo contengan pequeñas cantidades de tartrato de calcio, no dan soluciones acuosas perfectamente diáfanas. Las aguas madres claras de la última refinación, cuando son algo impuras, se utilizan para disolver las materias tartáricas brutas, en lugar de las aguas madres pardas, las cuales a su vez, habiéndose impurificado progresivamente, se pueden destinar a la fabricación del ácido tartárico o se usan por pequeñas porciones junto con las primeras materias tartáricas.

Según *Fermaud* (D. R. P. 247452 de 1911), es ventajosa la extracción del crémor puro de las materias brutas, mediante soluciones acuosas calientes de cloruro o nitrato de aluminio.

Estadística y usos. Italia exportó las siguientes cantidades de materias tartáricas:

Materias tartáricas importadas y exportadas por Italia

Año	I Tártaro bruto y grumos toneles				II Heces de vino				III Crémor tártaro puro			
	importación		exportación		importación		exportación		importación		exportación	
	Q.	L.	Q.	L.	Q.	L.	Q.	L.	Q.	L.	Q.	L.
1906	4917	442530	168285	15145600	compr. en I		compr. en I.		349	52050	194	31040
1908	1955	89675	104051	8844335	2305	64540	83108	2327024	660	89100	158	23700
1910	2745	225090	102780	8423000	1609	41834	75740	1969000	628	84800	324	48600
1912	1724	—	85943	—	1558	—	61690	2220840	1188	220968	—	—
1913	2731	284024	85046	8844784	4563	164268	40539	1459400	337	62282	—	—
1914	3595	467350	99636	12952680	4425	168150	52982	2013316	3323	797520	6000	1440000
1915	14120	2682800	78969	15004110	5643	23436	23905	1243060	1045	433675	14555	6040325
1916	5409	1027710	46701	8873190	20758	1079416	402	20904	176	73040	9755	4048325
1917	2277	626176	66931	19409990	3262	326200	4408	440800	11	7150	7292	4739800
1918	147	40125	68092	19746680	3835	383600	10414	1041400	—	—	6047	3930350

La exportación italiana iba especialmente dirigida a Francia, Inglaterra y E. U. de América.

Algunos evalúan la producción italiana total de materias tartáricas de 1905 en 40 millones de liras, valor quizás algo exagerado, confrontado con la *producción mundial*, evaluada en 70 millones. La exportación de tártaro bruto y heces está sometida a un impuesto de 2,20 liras por quintal; mientras que la importación es libre. En Italia existen unas 200 fábricas de crémor tártaro bruto y muy pocas de tártaro refinado.

Inglaterra ha tenido la siguiente importación de crémor tártaro: 3200 t en 1908, 4000 en 1910, 3890 en 1912, 3980 en 1913. *Inglaterra* importaba crémor en general por mitad de Francia y por $\frac{1}{4}$ de Alemania.

Alemania tenía la siguiente importación de tártaros brutos y tártaros de calcio:

		1908	1909	1910	1912	1913
Importación.	Q.	26914	20263	30665	42582	63103
Exportación (crémor puro)	»	12250	11535	17834	21986	33533

Francia en 1910 producía 120000 quintales de materias tartáricas brutas y más de 60000 quintales de crémor refinado; y el movimiento comercial de materias tartáricas fué el siguiente:

		1913	1914	1915	1916
<i>Limo de vino</i>	{ importac. Q.	108755	85605	80375	55752
	{ exportac. »	19921	18674	9324	6664
<i>Tártaro bruto</i>	{ importac. »	14165	11402	12791	8867
	{ exportac. »	94152	55000	49725	42163
<i>Tártaro cristales y varios</i>	{ importac. »	1625	264	2466	258
	{ exportac. »	—	—	—	—
<i>Crémor tártaro refinado</i>	{ importac. »	155	247	482	489
	{ exportac. »	40075	34993	32080	22684

Más de la mitad del crémor tartárico refinado es exportado a Inglaterra.

Los *Estados Unidos de América* importaron 14000 t en 1910, 13800 t en 1911, 13000 t en 1912 y 14000 t en 1913 de crémor tartárico por valor de 14 millones de ptas. en 1913.

Antes de 1913 los *Estados Unidos* tenían establecida una tarifa aduanera de importación del 5 % *ad valorem* para los cremores de bajo título y del 25 % para los del título elevado. A partir de 1913 debían aplicarse otras tarifas, y en el momento actual, terminada la guerra, no se sabe todavía cuál será el nuevo régimen aduanero definitivo, indecisión ésta común a todos los Estados, después de la conflagración europea.

El precio de los productos tartáricos brutos y refinados está sujeto a fuertes oscilaciones de uno a otro año, y aun en el mismo año, según la mayor o menor demanda en el mercado, pero a menudo también según el mayor o menor grado de especulación de los comerciantes de materias primas o de productos refinados.

Antes de la guerra europea el tartárico bruto se pagaba a veces a 1,20-1,50 y aun a menos por unidad o Kg de crémor puro en 100 Kg de producto bruto, a base de análisis; el crémor refinado se pagaba a 2,20-2,40 por unidad.

Durante la guerra europea y también una vez terminada la guerra, los precios de las materias brutas se habían cuadruplicado y el del producto refinado más que quintuplicado.

El crémor tartárico se usa mucho en tintorería, en el mordentado al bicromato de los tintes sólidos sobre lana, etc., y en el estampado de tejidos. En los *Estados Unidos*, en China, en India, en Australia y en el Japón, se consume muchísimo para preparar el polvo que se agrega a la pasta del pan a fin de facilitar la panificación volviendo la masa esponjosa y blanda; este polvo contiene 69 % de tartárico y 31 % de bicarbonato sódico (1).

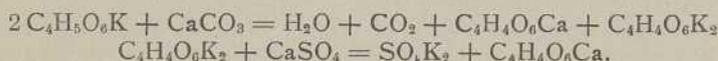
Fabricación del ácido tartárico. Este ácido se obtiene descomponiendo sus sales (crémor, heces, limo, tartrato de cal, etc.), y más comúnmente se utilizan las aguas madres oscuras y todos los sedimentos y desechos de las fábricas de crémor tartárico.

Habíase intentado obtener el ácido tartárico de sus sales solubles tratándolas en solución caliente con ácido fluosilícico, el cual se separa en estado de fluosilicato potásico insoluble dejando en solución ácido tartárico, que después de filtración y concentración se obtiene cristalizado. El

(1) *El crémor tartárico en la panificación.* Cuando se hace fermentar el pan se pierde una sensible cantidad de azúcar, proveniente de la harina, porque se desdobra en CO₂ y alcohol, que se disipan. En vez de levadura, se pueden adicionar a 50 Kg de harina, 500 gr de crémor tartárico y 225 gr de bicarbonato sódico, y después del amasado íntimo con la cantidad requerida de agua, se deja la masa en reposo y comienza a desprenderse ácido carbónico; entonces se procede a la división de la masa en panes, y se introduce en el horno, obteniéndose un pan blando y esponjoso, sin tener que esperar la acción de la levadura. Algunos han llegado a proponer la producción de CO₂ con bicarbonato y ácido clorhídrico bien medido, quedando así inútil la adición de sal, que ya se toma con ClH. El Dr. *Candia* propuso algunos años atrás esponjar el pan mediante el uso de CO₂ comprimido, que no alteraría la composición de la pasta.

fluosilicato potásico puede a su vez ser tratado con carbonato de calcio, y así se forma carbonato de potasio soluble y fluosilicato de calcio insoluble, que con un ácido enérgico puede regenerar el ácido fluosilícico. También se ha preparado el ácido tartárico tratando la solución de sus sales con carbonato de bario y después con cloruro de bario: este último precipita el tartrato neutro de potasio que en parte se forma por el primer tratamiento.

Pero hoy día, el método más comúnmente usado es el procedimiento a la cal, que consiste en tratar las soluciones hirvientes de crémor tártaro con lechada de cal o con carbonato de calcio en polvo; así se forma primero mitad de tartrato de calcio insoluble y mitad de tartrato neutro de potasio soluble, el cual se separa también en estado de tartrato de calcio insoluble por simple adición de sulfato de calcio o cloruro de calcio, según las siguientes ecuaciones:



Del tartrato de calcio se pone en libertad el ácido tartárico mediante ácido sulfúrico: $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4\text{Ca} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Según sean las materias primas, se usan unos u otros procedimientos.

El *tártaro bruto* se pasa primero por una criba de mallas anchas para purgarlo de las impurezas más toscas, se tuesta si conviene, como antes hemos dicho, luego se reduce a menudos granos y se pone en un recipiente de madera, donde se trata con 8 a 10 veces su peso de agua hirviente. Se mezcla la masa con un agitador y con un chorro de vapor directo se pone en ebullición, con lo cual se disuelve gran parte del tártaro. Se agrega entonces una papilla de hidrato de calcio (cribada) hasta que una muestra del líquido da sólo débil efervescencia con carbonato de calcio (en general son precisos 160 gr de cal viva, transformada en papilla al 10%, por cada Kg de bitartrato potásico), y se hace hervir por 15 minutos.

Así se forma un precipitado de tartrato de calcio y en disolución queda tartrato neutro de potasio. Para precipitar también el tartrato neutro, en estado de sal de calcio, se agrega un ligero exceso de yeso, o una solución de cloruro de calcio (300 gr de cloruro de calcio por cada Kg de tártaro primitivo) y se hace hervir durante unas dos horas; por último se agrega un poco de carbonato de calcio (precipitado) para separar la mayor cantidad posible de tartrato neutro. Algunos mantienen al líquido más bien ligeramente ácido para impedir que se separen las sales de hierro y de alúmina. Por esto es preciso evitar que los diversos ingredientes (cal, caliza, yeso, etc.) contengan hierro, alúmina, y especialmente magnesia, porque se forma tartrato de magnesio, que en parte se halla al final como sulfato de magnesio, junto con el ácido tartárico, cuando se trata el tartrato de calcio con ácido sulfúrico. El líquido hirviente se agita continuamente y luego se deja enfriar hasta 40° y se decanta o bien se pasa hirviente a los filtros prensas y después de repetidas lociones con agua caliente y fría se puede entregar al comercio el tartrato bruto seco y se abandona el líquido filtrado si no conviene evaporarlo para utilizar el cloruro potásico que contiene. Si se pasa del tartrato de calcio al ácido tartárico, no

es preciso filtrar y desecar, sino que después de la primera decantación se lava varias veces con agua, agitando cada vez, dejando posar y decantando; el tartrato de calcio que queda se trata en la misma tina con ácido sulfúrico, del modo descrito más adelante.

El tratamiento de las *heces del vino* es algo más complejo, porque con agua y filtraciones no es posible extraer el tártaro que contienen a causa de las abundantes sustancias albuminoideas mucilaginosas (fermentos) que hacen difícilísima la filtración. Las heces húmedas, escurridas en sacos y exprimidas, contienen hasta 8 % de crémor tártaro y mucho más si han sido desecadas al sol.

Hoy se tratan estas heces por el procedimiento *Dietrich y Schnitger* (1865): se pulverizan primero y se deslién en cubas mediante agitadores y luego se calientan durante 5 a 6 horas en autoclaves de hierro (altura 4 m y anchura 1,4 por 15 quintales de heces) a la presión de 4 a 5 atmósferas, inyectando vapor directo a través de serpentines de cobre y dando al principio salida al aire. Los albuminoides son así coagulados junto con muchas materias colorantes y después la masa se puede filtrar fácilmente, pero antes se descarga en una cuba de madera forrada de plomo (capacidad: 10 a 12 m³) la cual contiene ya unos 3 m³ de agua y la cantidad de ácido clorhídrico a 20-22° Bé correspondiente a la cantidad de tártaro determinada previamente en las heces (100 Kg de tartrato ácido de potasio requieren 60 Kg de ácido clorhídrico a 20° Bé, o bien 54,5 Kg de ácido a 22° Bé. La masa, bien agitada, se pasa luego por los filtros prensas, en los cuales se verifica después un lavado con agua. Obtenida así la solución de ácido tartárico, se separa éste en forma de tartrato de calcio, del modo antes descrito.

Un procedimiento económico, que da buenos resultados para el tratamiento de las heces, es el de *Cantoni, Chautems y Degrange* antes descrito.

Para utilizar las sales potásicas de las aguas filtradas del tartrato de calcio, *A. Alberti* (pat. amer. 957295 de 1910) descompone las sustancias orgánicas en caliente con cloruro de cal, filtra y por fin concentra al vacío y deja cristalizar por enfriamiento, haciendo entrar de nuevo en circulación las aguas madres.

La segunda fase de la fabricación del ácido tartárico consiste en la descomposición del tartrato de calcio con ácido sulfúrico y en la subsiguiente cristalización del ácido tartárico.

El tartrato de calcio que se encuentra ya en las tinas de decantación y de lavado o en forma de hogazas procedentes de los filtros prensas, se tritura y suspende en 5 ó 6 veces su peso de agua, en cubas de madera forradas de plomo y provistas de agitadores cubiertos de plomo y de serpentines de vapor indirecto para la calefacción. Una vez agitada bien la papilla flúida, se agrega lentamente el ácido sulfúrico previamente diluido, procurando que al cabo de una hora de agitación, a 60 ó 70°, se tenga aún un ligero exceso de ácido sulfúrico, reconocible por comunicar una coloración verde débil a una solución de violeta de metilo. Si hay un exceso considerable de ácido sulfúrico, éste produce durante la concentración un ennegrecimiento en la solución de ácido tartárico, y si hay deficiencia de ácido sulfúrico se obtienen cristales de ácido tartárico turbios e impu-

ros; en cambio, con poco ácido libre, los cristales resultan muy hermosos y brillantes. Ordinariamente se usa 1 Kg de ácido sulfúrico a 66° Bé por 3 Kg de tartrato de calcio, calculado seco. Se hierve durante dos horas, se deja enfriar y el sulfato de calcio que se ha formado se separa de la solución de ácido tartárico mediante un filtro prensa, lavando después el yeso con un poco de agua tibia, que se agrega a la primera solución filtrada, y lavando por fin con mucha agua fría, que se utiliza para sucesivos tratamientos del tartrato de calcio. La solución de ácido tartárico se concentraba antes en cubas de madera, bajas y forradas de plomo y provistas de serpentines de plomo para el vapor; pero hoy se practica generalmente la concentración en el vacío en aparatos especiales, semejantes a los que describiremos al hablar de la industria azucarera, pero hechos de plomo endurecido y de gran espesor.

Se prolonga la evaporación hasta consistencia casi de jarabe, y entonces se descarga el líquido en cubas de madera provistas de agitadores, donde se enfría rápidamente la solución concentrada determinando la separación del ácido tartárico en pequeños cristales. La masa fría y removida se pasa a centrifugas, donde rápidamente se separan las aguas madres y se retienen los cristales, que se lavan en la misma centrifuga con una ligera aspersion de agua fría. Las aguas madres se concentran hasta que dan nuevos cristales y así por tres veces consecutivas; por último, se tratan con lechada de cal para separar el ácido tartárico que todavía contienen en forma de tartrato de calcio, que se filtra y vuelve a entrar en el ciclo de operaciones unido al otro tartrato de calcio. Los cristales de ácido tartárico se disuelven en la mitad de su peso de agua hirviente (si es preciso, se decolora la solución con carbón animal y se filtra) y se deja cristalizar por enfriamiento el ácido tartárico en bellos cristales que se centrifugan y finalmente se desecan sobre placas de plomo con una corriente de aire a 30°. Las aguas madres sirven para disolver otros cristales pequeños de ácido tartárico.

Los rendimientos, al final de todas las operaciones, son aproximadamente de 90 a 95 % de ácido tartárico total contenido en las materias primas, cuando éstas son pobres (p. ej. heces al 20 a 25 % de tártaro), o de 97 a 99 % cuando se parte de materias primas ricas (70 a 80 % de tártaro).

El procedimiento de Gladysz está más extendido todavía (D. R. P. 37352 del 15 octubre de 1885), y fué aplicado durante muchísimos años con buen éxito en la fábrica de Montredón, cerca de Marsella. Se basa en las siguientes observaciones: 1.^a Suspendiendo en agua tartrato de calcio y saturando en frío con anhídrido sulfuroso, se forma bisulfito de calcio soluble y queda libre el ácido tartárico. — 2.^a Calentando esta solución a 66°, el ácido sulfuroso se desprende y todo el ácido tartárico se separa en estado de tartrato de calcio, cristalizado, puro. — 3.^a Suspendiendo en agua tartrato ácido de potasio y saturando en frío con anhídrido sulfuroso, se forma bisulfito potásico y ácido tartárico, y calentando a 80° se desprende SO₂ y se separa cristalizado el tartrato ácido de potasio puro. — 4.^a El tartrato de potasio tratado con bisulfito de calcio, da bisulfito potásico y bitartrato de calcio, que se separa a 100°, mientras el bisulfito potásico da después, con cal, bisulfito de calcio y potasa cáustica utilizable.

Prácticamente, proponía Gladysz suspender en cubas de madera

forradas de plomo el tártaro en trozos, haciendo luego burbujear en estas cubas (5 ó 6), herméticamente cerradas y dispuestas en serie, SO₂. Se obtienen primero soluciones a 10 ó 12° Bé que se envían a los aparatos de concentración, los cuales están en comunicación con las torres destinadas a la condensación del anhídrido sulfuroso (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 397); cuando todo el SO₂ se ha desprendido, el líquido se mantiene a 125° durante un rato y así se separa sólo tartrato de calcio cristalino, que se recoge en una centrífuga, mientras la solución se concentra más y luego se deja enfriar en cubas bajas de madera forradas de plomo, separándose así el tartrato de potasio; pero ordinariamente la solución de tartrato potásico caliente se trata desde luego con cloruro de calcio y un poco de cal, para obtener tartrato de calcio insoluble y más fácilmente separable. De este tartrato de calcio puro se separa, del modo acostumbrado, ácido tartárico puro, de primera obtención. Con este procedimiento se calcula en la práctica una pérdida de SO₂ igual a 15% en invierno y a 20% en verano; teóricamente esa pérdida debería ser nula.

El procedimiento de Gladysz, parcialmente modificado por Ciapetti, ha sido aplicado en Italia, en la fabricación del tártaro del orujo, de las heces, etc. (pág. 515).

Usos y estadística del ácido tartárico. Úsase en notables cantidades en substitución del ácido cítrico, más caro, en la preparación de bebidas, licores, limonadas, y en enología. Consúmese gran cantidad en el mordentado de la lana y de la seda, para reducir las sales de cromo, etc.; úsase en el estampado de tejidos, en las fábricas de colores, en fotografía, en medicina, etc. El ácido tartárico refinado pagaba antes de la guerra de 1914 en Italia un impuesto de importación de 10 liras por quintal; el procedente de España y los Estados Unidos el 25% *ad valorem*.

Los derechos de entrada en España del ácido tartárico y los tartratos alcalinos y térreos eran hasta el año 1920 de 0,45 ptas. por Kg.

En Italia las más importantes fábricas de ácido tartárico son las de Carpi, Agnano (Pisa), Barletta, Milán y Casalmonferrato (esta última en 1920 debía trasladarse a Milán): las tres últimas son las más importantes y en conjunto pueden producir anualmente hasta 50000 quintales.

La producción mundial en 1905 era de unos 110000 quintales, e Italia daba 600 a 700 quintales, mientras Inglaterra y los Estados Unidos producían cada una más de 25000 quintales; Alemania unos 15000 quintales; Francia unos 8000 (en 1910 unos 13000), y Austria Hungría unos 10000 quintales. Alemania exportó 17000 quintales en 1908, 21000 quintales en 1910, 18500 en 1911, 26731 en 1912 y 29561 en 1913 de ácido tartárico refinado; pero importó 4581 quintales en 1910, 3787 en 1911, 4276 en 1912 y 3251 quintales en 1913.

Italia tuvo el siguiente movimiento de importación y exportación de ácido tartárico:

		1908	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
import.	Q.	1380	2976	1463	403	203	873	261	7	25
valor	L.	—	684500	—	114855	57855	523800	156600	7000	25000
export.	Q.	19284	21774	25161	28462	29628	36344	32922	24127	19710
valor	L.	—	4900000	—	8111670	8888400	21806400	19753290	24127000	19710000

Inglaterra importó 17000 quintales de ácido tartárico en 1908, 20500 en 1910, 20000 en 1912 y 23000 en 1913, y exportó 3350 en 1911 y 8350 en 1913.

Francia ha tenido el siguiente movimiento comercial de ácido tartárico.

	1913	1914	1915	1916
importación Q.	5013	3737	2725	3048
exportación >	13496	10733	10271	9139

En Rusia existían en 1907, 4 fábricas unidas en sindicato, que producían 6000 quintales de ácido tartárico y lo vendían a 500 pesetas el quintal.

La Argentina en 1904 importó 950 quintales de ácido tartárico y en 1909, 4650 quintales, 7290 quintales en 1910, 8776 en 1911, de ellos casi $\frac{3}{4}$ de Italia. En 1911 se instaló una fábrica en Buenos Aires que puede producir hasta 3500 quintales al año.

La importación española de ácidos cítrico y tartárico y citratos y tartratos fué de 245991 Kg en 1911, 355169 Kg en 1912, 521568 Kg en 1913 por 1370096 pesetas; 424958 Kg en 1916, 574999 Kg en 1917, 317720 Kg en 1918 por 1032590 pesetas; 351209 Kg en 1919 por 1141429 pesetas, proveniente principalmente de Italia y Francia.

La exportación española de materias tartáricas fué:

	1913	1916	1918	1919
Tártaro crudo y rasuras de vino . .	12182462 Kg	7411134 Kg	6088238 Kg	5250567 Kg por 2467766 ptas.
Crémor tártaro . .	(128570 en 1912)	318038 >	526794 >	577217 > > 1154434 >
Tartrato de cal . .	674807 Kg	666849 >	1259298 >	2159256 > > 1079628 >

El tártaro crudo iba dirigido en 1919 especialmente a Francia, Estados Unidos e Inglaterra. El tartrato de calcio a los Estados Unidos e Inglaterra.

El precio del ácido tartárico es variable por las mismas razones señaladas en la página 519 para las materias tartáricas. Algunos años antes de la guerra el precio oscilaba alrededor de 350 ptas. quintal, en 1911 se aproximaba a 250 ptas., durante la guerra el precio se elevó en Italia a 900 y hasta a 1400 liras quintal, y aun terminada la guerra, en 1919, el precio osciló entre 1100 y 1300 liras el quintal.

Acido tartárico artificial. Basset en 1889, y mejor Naquet en 1891, patentaron un procedimiento análogo para obtener ácido tartárico de la fécula (1:5 de agua), tratándola con un peso igual de ácido sulfúrico a 51° Bé, en caliente, para sacarificarla, y agregando después el doble de ácido sulfúrico y casi otro tanto nitrato sódico, calentando a 100°. Cuando la reacción se hace tumultuosa, se modera la temperatura y luego se prosigue calentando a 80-90° por dos o tres días, reemplazando primero el agua evaporada y concentrando más tarde hasta consistencia de jarabe cuando ha cesado el desprendimiento de gas. Así se descompone todo el ácido sacárico y entonces se satura con carbonato de calcio sólo el ácido sulfúrico y el oxálico mientras queda disuelto el ácido tartárico, que luego se elabora de la manera usual, pasando a través de su sal de calcio.

100 Kg de fécula darían teóricamente 140 Kg de tartrato de calcio, correspondientes a 56 Kg de ácido tartárico, pero en la práctica el rendimiento en ácido tartárico no excede de 55 a 60 % del teórico.

Ácidos bibásicos penta y exavalentes

Ácido trioxiglutarico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH OH})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Teóricamente pueden existir cuatro estereoisómeros, de los cuales se conocen bien el dextro y el levógiro y el inactivo racémico, que funde a 127° . Obtiénense por oxidación de la xilosa y de la arabinosa. Por reducción dan ácido glutárico, lo cual confirma su constitución.

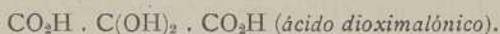
Ácido sacárico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CH OH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Teóricamente pueden existir diez estereoisómeros: todos ellos se conocen y están en estrecha relación con los azúcares. El ácido sacárico se forma ordinariamente en los procesos de oxidación de la sacarosa, de la glucosa, de la manita y del almidón (p. ej. con ácido nítrico). Es delicuescente, soluble en agua. En caliente o por fusión se transforma en *sacarina*, lactona dextrógira que funde a unos 150° .

Ácido múcico $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH OH})_4\text{CO}_2\text{H}$. Es el estereoisómero establenente inactivo del ácido sacárico. Se obtiene como producto de oxidación de la lactosa, de la dulcita, de las gomas, etc. Forma un polvo blanco muy poco soluble en agua.

Ácidos cetónicos bibásicos

Sus derivados etéreos, por analogía con los éteres β -cetónicos (éter acetacético, etc., pág. 503), pueden dar el desdoblamiento cetónico y el ácido, además de otro desdoblamiento con separación de óxido de carbono.

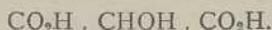
Ácido mesoxálico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, o bien



Tiene el carácter cetónico correspondiente a la primera fórmula, pero la molécula de agua no se puede separar de sus prismas delicuescentes ni aun a 100° , y por otra parte se conocen derivados (éteres, etc.) que mejor corresponden a la segunda fórmula, la cual explica cómo el ácido mesoxálico, por simple calefacción con agua, pierde CO_2 y forma ácido glioxílico $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Su estructura se deduce también de su formación por tratamiento del éter dibromomalónico con hidrato de bario:



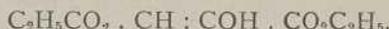
Su constitución cetónica está confirmada también por el hecho de que el ácido mesoxálico, por reducción, da el ácido tartrónico:



Ácido oxalacético $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*butanondioico*). El ácido libre no se conoce, pero al estado de éter se forma por condensación del éter oxálico con éter acético en presencia de etilato sódico (véase éter acetacético). También se desdobla de dos maneras, según que

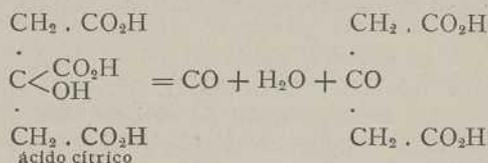
se trate con ácido sulfúrico diluido (entonces da ácido pirúvico, CO_2 y alcohol) o con álcalis (dando los ácidos oxálico y acético). Como cetona forma una oxima.

La solución alcohólica es fuertemente teñida en rojo obscuro por el cloruro férrico y corresponde entonces a la forma enólica



Este éter sirve para numerosas síntesis, como el éter acetacético, porque el hidrógeno del grupo CH_2 es sustituible por el sodio, etc.

Ácido acetondicarbónico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*pentanon-dioico*). Forma cristales que funden a 135° perdiendo 2CO_2 y engendrando acetona. Se prepara por la acción del ácido sulfúrico concentrado y caliente sobre el ácido cítrico, con separación de óxido de carbono y agua:



La constitución resulta de la transformación del ácido acetondicarbónico en ácido cítrico mediante ácido cianhídrico y subsiguiente saponificación.

Contiene dos grupos CH_2 , en los cuales el hidrógeno es sustituible por el sodio, y por lo tanto son posibles variadísimas síntesis análogas a las del éter acetacético.

Ácido dioxitartárico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ o mejor $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Funde a 98° descomponiéndose, y forma una sal sódica difícilmente soluble que se descompone fácilmente en CO_2 y tartronato sódico: $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$.

Se obtiene por acción del ácido nitroso sobre una solución etérea de pirocatequina o guayacol, etc., y también por la descomposición espontánea del ácido nitrotartárico. Con bisulfito sódico se transforma en glioxal y con hidroxilamina forma una doble oxima correspondiente a los dos grupos cetónicos. Reaccionando con el ácido fenilhidracinsulfúrico da origen a una hermosa materia colorante amarilla, la *tartracina*, muy empleada en la tintura de la laná y de la seda.

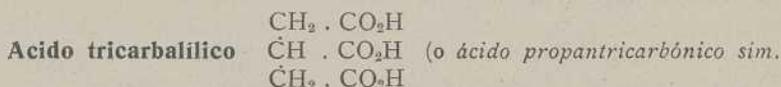
De los homólogos superiores de los ácidos cetónicos, citaremos aún al *ácido hidroquelidónico* $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ o *ácido acetondiacético*, el

ácido diacetosuccínico $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$; y el *ácido diacetilglutárico*
 $\text{CH}_3 < \begin{array}{l} \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

de cuyo éter se obtienen derivados tetrahidrobencénicos, o derivados de la piridina, en presencia del amoníaco.

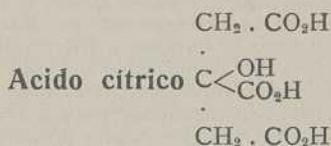
G. Oxiácidos tribásicos polivalentes

Acido etantricarbónico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ y **ácido propantricarbónico asim.** $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Estos dos ácidos son estables al estado de éteres, pero cuando están libres se descomponen fácilmente liberando CO_2 y engendrando ácidos bibásicos.



o también *pentadioico-3-metiloico*). Funde a 163° y es muy soluble en agua. Hállase formado en las remolachas verdes y abunda en los sedimentos de los aparatos de concentración en el vacío, de las fábricas de azúcar. Sintéticamente se obtiene del ácido aconítico (1), por adición de hidrógeno; o del ácido cítrico, eliminando el grupo oxhidrílico por medio de ácido yodhídrico.

Su constitución resulta de su síntesis, partiendo de la glicerina a través de la tribromhidrina y de la tricianhidrina $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CN})_3$, y subsiguiente saponificación.



Obtiénese de su solución acuosa no muy caliente, en grandes prismas rómbicos con una molécula de agua de cristalización, que pierde luego a 130° y en parte también al aire seco; funde a 135° y a temperatura más elevada se descompone en ácido aconítico, itacónico, anhídrido citracónico, CO_2 y acetona. Es fácilmente soluble en agua (135:100 a 15° ; 200:100 a la ebullición) (2) y en alcohol (53:100 a 15° ; y casi el doble en alcohol diluido al 80 %) y poco en éter (9:100). Fué descubierto por Scheele en 1784 y estudiado por Liebig en 1838. Abunda en la Naturaleza, encontrándose en los limones (4 a 5 % en los verdes), en las naranjas, en las grosellas, en la uva ursina y en otros frutos, y en pequeña cantidad en la

(1) El ácido aconítico es el correspondiente ácido no saturado $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$

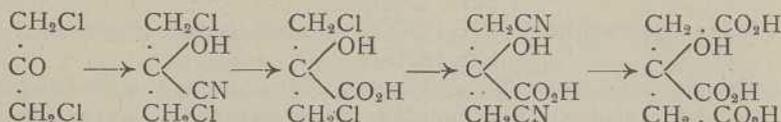
que funde a 191° y es muy soluble en agua: es un ácido enérgico y el H naciente lo transforma en ácido tricarbálico. Se prepara calentando en seco el ácido cítrico, el cual abandona así una molécula de agua. En la Naturaleza se halla formado en la caña de azúcar, en las remolachas, en el *aconitum napellus*, etc.

(2) La siguiente tabla indica el contenido % en peso de las soluciones acuosas de diversas densidades:

Grados Bé	2°	4°	6°	10°,5	12°	14°	18°	22°	26°	28°	30°	32°	34°
% ácido cítrico	4	8	12	20	22	26	34	42	50	54	58	62	66

leche de vaca, en los sarmientos y pámpanos de la vid, en el tabaco, en los hongos; y como sal de calcio se halla en las remolachas, en el sauce, etc.

Obtiénese industrialmente por el procedimiento a la cal, que pronto describiremos. Sintéticamente, se puede obtener del ácido acetondicarbónico, con ácido cianhídrico e inmediata saponificación y así queda demostrada su constitución, confirmada además por la siguiente síntesis, partiendo de la diclorhidrina sim. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ que por oxidación da dicloracetona sim. y después, por alternadas cianuraciones y saponificaciones, se llega al ácido cítrico:



El ácido cítrico se preparó industrialmente algunos años atrás (Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse) por el procedimiento biológico de *Wehmer* (D. R. P. 72957 de 1893), según el cual se hace fermentar la glucosa con algunos mohos (*Citromyces Pfefferianus* y *Glaber*, o con el *mucor pyriformis*); el rendimiento asciende a 55% de la glucosa (1).

(1) La formación de ácido cítrico por la acción de ciertos fermentos sobre el azúcar fué estudiada también extensamente por *Mazé* y *Perrier* en 1904, por *Herzog* y *Polotsky* en 1909 y por *E. Buchner* y *Wüstenfeld*, también en 1909, con el *Citromyces citricus*. Todos han comprobado que esos fermentos pueden vivir en ambientes muy ácidos, y en ciertas condiciones, especialmente cuando escasean las sustancias nutritivas nitrogenadas, pueden transformar hasta el 50% del azúcar en ácido cítrico. Un burbujeo de aire durante la fermentación tampoco favorece el desarrollo de los fermentos, ni oxida el ácido cítrico formado; pero la falta de aire retarda bastante la fermentación. La presencia de sales amónicas inorgánicas y de carbonato de calcio da un buen rendimiento y una buena separación de citrato de calcio. Diversos ensayos fueron hechos con soluciones al 20% de azúcar (sacarosa que rápidamente es invertida) y 0,5-1% de sales inorgánicas (fosfato y nitrato amónico, etc.) y en 10-12 días, a veces hasta 35 días, 40-50% del azúcar se transforma en citrato de calcio (*C. Wehmer* 1912). Está excluida la posibilidad de que el ácido cítrico se forme por un proceso directo de oxidación (como ocurre en cambio con la fermentación acética y oxálica) y *Mazé* sentó la hipótesis de que el ácido derive más bien de la descomposición de las sustancias proteicas constitutivas de los mismos fermentos, mientras *Buchner* supone la formación intermedia del ácido parasacaránico.

C. Wehmer (1913) confirmó la observación de los precedentes experimentadores, de que se pueden obtener buenos rendimientos en citrato de calcio también de la glicerina; y demostró que sólo en estado de citrato de calcio (o sea en presencia de carbonato de calcio) se puede producir el ácido cítrico, y nunca en estado libre, porque quizás o bien se descompone, o bien se transforma instantáneamente en otras sustancias (y no en ácidos orgánicos); en todo caso la formación biológica de glicerina denota la posibilidad de un proceso sintético, lo cual es algo raro (v. pág. 207). De lactosa y de alcohol etílico no logró obtener ácido cítrico.

Según *B. Zahorski* (pat. amer. 1069168 de 1913) se obtiene ácido cítrico de azúcar, glucosa, levulosa, etc., agregando antes el 15% de ácido cítrico a un cultivo de *Sterigmatocystis nigra* y sirviéndose de este cultivo para insembrar gradualmente la solución azucarada.

En *Rusia* durante la guerra europea, en 1916, se fabricó ácido cítrico en un pequeño establecimiento, haciendo fermentar soluciones azucaradas con cultivos de *Citromyces Pfefferianus* y *Citromyces Glaber*.

El ácido cítrico, calentado prolongadamente con agua, forma un poco de ácido aconítico, y con ácido clorhídrico concentrado la transformación es completa. Los oxidantes lo atacan fácilmente hasta formar acetona, ácido oxálico y CO_2 .

El ácido cítrico impide también, como el tartárico, la precipitación de los hidratos metálicos de sus sales en presencia de amoníaco (1).

El ácido cítrico se usa en gran cantidad para preparar limonadas en farmacia, para las bebidas efervescentes y refrescantes (citrato de magnesio); úsase también en solución acuosa (o como zumo fresco de limón) en substitución del vinagre. A menudo se emplea de preferencia al ácido tartárico para aumentar la acidez del vino, para reavivar su color y hacerlo más conservable (basta 100 gr por hectolitro) mientras que para obtener el mismo efecto hay que emplear unos 400 gr de ácido tartárico, porque los $\frac{2}{3}$ precipitan como bitartrato potásico. En cierta cantidad se emplea el ácido cítrico en los laboratorios de análisis, para los superfosfatos.

La industria del ácido cítrico

Para la fabricación del ácido cítrico se usa el zumo de limones producidos especialmente por las tres siguientes especies de plantas: *citrus limonium*, *citrus bergamia* (*bergamota*) y *citrus limetta* (*limero* o limón silvestre).

(1) **Ensayos y reacciones del ácido cítrico.** La *reacción Denigés* es característica y sirve para descubrirlo aun en pequeñas cantidades: se trata la solución en que se sospecha la presencia del ácido cítrico, con $\frac{1}{200}$ de su volumen de reactivo *Denigés* (5 gr de óxido de mercurio en 80 cm^3 de agua + 20 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado), se calienta hasta la ebullición y se agregan 3 a 10 gotas de una solución aproximadamente $\frac{1}{10}$ normal de permanganato potásico: si existe ácido cítrico, aunque sólo sean vestigios, se formará súbitamente un precipitado blanco cristalino; la presencia de ácido tartárico, oxálico, málico, sulfúrico, fosfórico, no enmascara la reacción y basta con aumentar un poco la cantidad de permanganato.

E. P. Häussler (1914) da la siguiente reacción para descubrir pequeñas cantidades de ácido cítrico aun en presencia de otros ácidos orgánicos (las sustancias proteicas y el azúcar se eliminan con acetato de plomo, luego con SH_2 y por fin con carbonato de calcio): 2 cm^3 de la solución diluída de ácido cítrico (hasta a 1 $\%$) se mezclan con 2 cm^3 de alcohol que contenga un poco de vanillina, se evapora en una cápsula hasta sequedad, se agregan 3-4 gotas de ácido sulfúrico al 25 $\%$, se calienta al baño maría por 15 minutos agitando, y entonces la masa aparece teñida de violeta intenso, se disuelve en el agua con color verde, y por adición de amoníaco toma un color intensamente rojo, visible aun con fuerte dilución.

Para conocer si el ácido cítrico contiene ácido tartárico (s sofisticación frecuente) se puede formar la sal ácida de potasio mediante adición de acetato potásico, puesto que la del ácido cítrico es fácilmente soluble, mientras el tartrato ácido lo es poco. Por la siguiente reacción se descubren cantidades mínimas de ácido tartárico: 1 gr de substancia pulverizada se trata con 1 cm^3 de una solución de molibdato amónico (al 20 $\%$), se agregan algunas gotas de agua oxigenada diluída (0,25 $\%$ H_2O_2) y se calienta durante algunos minutos al baño maría; basta la existencia de 1 mg de ácido tartárico para obtener una coloración azulada. La presencia del ácido oxálico se reconoce fácilmente porque *en frío* y en presencia del amoníaco el oxalato de calcio es insoluble, mientras que el citrato de calcio es soluble. Véase para más detalles la *Química analítica aplicada* de *V. Villavecchia*.

tre, cultivado bastante por los ingleses en la Guayana y en las Indias occidentales). El mayor cultivo de limoneros existe en Sicilia y Calabria (1); es también notable el de España; en cambio lo son poco los de Grecia, islas Hawai e Indias occidentales; la producción australiana crece rápidamente. En estos últimos años la producción de limones se ha extendido notablemente en California y Florida, donde ha alcanzado una importancia casi doble que en Sicilia. Conviene observar que las plantaciones casi exclusivas de naranjos van siendo substituídas por las de limoneros.

A la producción de ácido cítrico sólo se destinan los limones de desecho ($\frac{1}{4}$ de la producción total) porque cuestan sólo la mitad de lo que cuestan los escogidos.

La primera operación que sufren los limones en los locales donde se prepara el zumo es el descortezamiento. Un obrero, con tres rápidas cuch-

(1) Los limonares de Sicilia se encuentran especialmente en la ribera de Palermo hasta Cefalù (a la cual corresponde casi $\frac{1}{6}$ de la producción de limones total) y en la ribera de Mesina (que da más del doble que Palermo-Cefalù), ordinariamente en terrenos de regadío. A veces bastan también terrenos sueltos y frescos, aunque no puedan ser regados. Los pies para ser injertados se obtienen de las semillas de naranja amarga (*melangolo* o naranjo silvestre, llamado por los sicilianos *arancio agro*). Las plantas procedentes de estas semillas se tienen en criadero hasta el tercer año y luego se plantan en las huertas a distancia de 3 a 5 metros, según la naturaleza del terreno, los usos agrícolas y la exposición a los vientos. A los tres años comienza la fructificación, y la máxima potencia de la misma se alcanza a los diez años. Un mismo árbol va echando flores progresivamente durante todo el mes de mayo; a partir de la segunda mitad de junio y hasta primeros de octubre las plantas se riegan cada quince días. La maduración de los frutos es gradual, desde noviembre hasta fines de abril, y la recolección se realiza en tres veces; pero los mejores limones son los de la recolección media, de diciembre a febrero; los últimamente recogidos (abril y mayo) pierden zumo y engruesan en corteza (es decir, *fermentan*, como se dice en Sicilia); en la ribera de Mesina la última recolección termina a primeros de marzo. Desde hace algunos años se practica también en Sicilia el cultivo forzado de los limones que dan después los frutos de verano, tan apreciados, a saber, los *verdelli* y los *bianchetti* (éstos, de menos valor que aquéllos). A tal resultado se llega dejando de regar la planta durante junio y julio; de esta suerte las hojas se marchitan y los tiernos frutos caen; desde agosto se riega abundante y frecuentemente abonando además con nitrato sódico. Entonces la planta recobra repentinamente un grande vigor y en pocos días se cubre de nuevas flores; así los frutos maduran rápidamente, desde fines de mayo a fines de verano, pero los mejores se recogen en junio y julio. Las plantas de «verdelli» dan una producción más abundante, especialmente si se han abonado, y los frutos se venden a un precio superior al duplo del precio de los frutos ordinarios. Los «verdelli» se producen en huertos con terrenos no húmedos y que se pueden dejar secar completamente y es preciso que el cultivo no esté alternado con naranjos u otras plantas que requieran ser regadas.

Un buen limonero, en condiciones favorables, puede producir por término medio hasta un millar de limones anualmente (algunos árboles muy grandes han llegado a dar varios millares de frutos). Los precios varían bastante y sobre el árbol se pagan de 10 a 20 liras el millar; los selectos a veces se pagan hasta a 30 liras; los «verdelli» se pagan al menos a 25 liras y en 1907 se pagaron hasta a más de 50 liras el millar. Los gastos de recolección, de embalaje y de transporte hasta el puerto oscila entre 2 y 4 liras $\%_{100}$. Los limones de desecho, que constituyen $\frac{1}{4}$ aproximadamente de la cosecha (o más si la demanda de limones es pequeña) se pagan a mitad de precio de los frutos escogidos, pero rara vez se llega a las 10 liras (por término medio a 6-8 liras $\%_{100}$). En 1908, en plena crisis, el precio bajó a 2,50 liras $\%_{100}$ (todos esos datos son anteriores a la guerra de 1914).

lladas, separa la corteza, corta el limón en dos pedazos y lo arroja a un recipiente. Las cortezas se recogen aparte y se aprovechan para preparar esencia. Un buen operario puede descortezar más de 4000 limones en un día. De 8000 limones descortezados y exprimidos con prensas especiales, se obtienen 700 litros de zumo, que contiene 4,5 a 6 % de ácido cítrico. Solamente 9-10 % del ácido total se encuentra en forma de citrato de calcio (1).

(1) El zumo fresco de limones contiene además 7.9 % de glucosa, 0,2-0,8 % de sacarosa (según se trate de limones verdes o maduros) algunas substancias extractivas, gomosas y pécticas (0,2-0,8 %) y 0,5-0,7 aproximadamente de sales inorgánicas. Estas substancias imposibilitan la cristalización del ácido cítrico por simple concentración del zumo, incluso cuando toda la glucosa ha sido transformada en alcohol (5 a 6 %); por este motivo, hasta hoy día el ácido cítrico se ha obtenido de los zumos solamente por el procedimiento clásico de Scheele, algo costoso, es decir, pasando por el citrato de calcio. La industria del ácido cítrico estuvo monopolizada mucho tiempo por Inglaterra y Alemania. Ambas naciones tomaban en Sicilia las primeras materias, en mínima parte en forma de limones expedidos en barriles con agua de mar, en parte en forma de zumo concentrado y en gran parte como citrato de calcio. En 1911 se estableció una gran fábrica cerca de Palermo.

El desarrollo del cultivo de limones en España, y también y especialmente en California y Australia, y el acuerdo entre los fabricantes de ácido cítrico, acrecieron a principios del siglo la crisis limonera en Sicilia, hasta el punto de que el Ministro de Agricultura, por decreto del 8 julio 1903, estableció un premio de 150000 liras para el que introdujese innovaciones en el comercio de limones o hallase nuevos procedimientos industriales ventajosos para los cultivadores de limones. Esta suma fué en gran parte malgastada por comisiones que se reunían y estudiaban sin hallar nada, y concedían premios parciales a personas o entidades favorecidas o recomendadas. Pero a fines de 1904 un profesor de Mesina anunció al Gobierno que había descubierto un procedimiento para extraer directamente el ácido cítrico, por simple concentración, previa adición de una pequeña cantidad de una substancia que se mantenía secreta (ácido picríco!) y de un poco de negro animal. El procedimiento resultó ser un engaño, pero dió ocasión a dilapidar algún dinero.

En 1910 *Peratoner* y *Scarlata* propusieron el siguiente procedimiento para obtener directamente de los limones la esencia y el ácido cítrico, sin pasar por el citrato de calcio. Los limones, cortados, se exprimen mediante prensas hidráulicas y el zumo se destila en parte en baño maría a 60° y en el vacío para obtener toda la esencia, luego se concentra a 70°, en el vacío, hasta consistencia de jarabe ($\frac{1}{10}$ del peso primitivo) y una vez enfriado se extrae del jarabe todo el ácido cítrico, agitándolo con una solución de alcohol y de éter en la cual no se disuelven muchas impurezas y de la cual se recuperan alcohol y éter por destilación, mientras el residuo se diluye con un poco de agua, se filtra, se concentra otra vez en el vacío y después de un reposo de 12-24 horas se convierte en una masa cristalina amarillo-rojiza, que una vez depurada y decolorada por los medios comunes (carbón animal, etc.) da cristales incoloros y puros con un rendimiento de 60-70 % del teórico, y de las aguas madres se puede obtener el restante ácido en estado de citrato.

A pesar del dictamen favorable dado por los profesores *Garelli* y *Patanè*, parece que el proceso no ha hallado todavía una aplicación práctica conveniente.

Entretanto, la crisis, que parecía aliviada por las buenas cosechas y los elevados precios de 1906 y 1907, llegó a ser gravísima en 1908 por la reducida demanda de limones, por la crisis americana, por el acuerdo entre los productores de ácido cítrico que limitaron la demanda de materias, rebajaron su precio y agotaron las reservas habituales de producto elaborado, y en fin, por la abundancia de la producción, hasta el punto de que los limones de desecho, destinados a la obtención del zumo, a comienzos de 1908 se pagaban a 3 liras $\frac{1}{100}$, cuyo precio casi no recompensaba los gastos de la recolección.

Ante esta grave situación, el Gobierno estableció nuevamente un premio de

El zumo es poco conservable (la conservabilidad aumenta pasteurizándolo a 63-65°) y se concentra en el punto de origen, en calderas abiertas, a fuego directo, hasta 60° del citrómetro, correspondientes a la densidad 1,2394 (=28° Bé), tomando el aspecto de una decocción negruzca, que

200000 liras destinado a quien fundase una gran fábrica de ácido cítrico en Sicilia, pero como también esta vez amenazaba el peligro de que dicha cantidad fuese malgastada, la Cámara agraria de Palermo insistió cerca del Gobierno en la conveniencia de instituir un *Consorzio agrumario* obligatorio entre los productores de derivados de agrios (*agrocotto* o zumo concentrado, citrato de calcio, esencia) al cual el Gobierno debía conceder un empréstito de 4 millones al 3%, restituybles en 12 años. Mas también esta propuesta pareció enredarse en intrigas y complicaciones, y entonces, por ley de 5 de julio de 1908, el Gobierno instituyó la *Camera agrumaria* de Mesina, dejando perfectamente libre la producción y facilitando en cambio la venta de los derivados de agrio (es decir, se trata de un *kartel* y no de un *trust*) recogiendo en almacenes colectivos y estableciendo al principio de cada campaña el precio mínimo, por debajo del cual la Cámara se empeña con los productores a no vender (art. 5.º). El vendedor que no quiere depender de la Cámara, viene obligado a hacer analizar por ella sus productos y a pagar 60 céntimos por cada Kg de ácido cítrico contenido en la mercancía exportada, mientras que los adheridos a la Cámara pagan 2% del valor de la mercancía vendida, por el análisis, el almacenaje, etc. Estos ingresos de la Cámara, unidos a 200000 liras que el Gobierno le asignó por una sola vez (revertiendo a ella el premio arriba citado) deben formar un fondo para conceder subvenciones a los productores sobre el resguardo de depósito en los almacenes generales; mientras tanto se ha autorizado a las instituciones de crédito para conceder subvenciones hasta los $\frac{2}{3}$ del valor de la mercancía. Pero obsérvese que semejante sistema había de conducir al mismo grave inconveniente de los anticipos sobre el azufre del *Consorzio obbligatorio* de Sicilia.—La *Camera agrumaria* de Mesina, con las cuatro secciones de Palermo, Catania, Siracusa y Reggio, comenzó a funcionar en 1909. Y lo que habíamos previsto en la edición (italiana) de 1908 y que fácilmente podía prever cualquiera (pero no, por lo visto, los gobernantes italianos) se cumplió. La ley había sido dictada aparentemente en favor de los productores para substraerlos a la especulación de los acaparadores que se apoderaban de la producción, antes de la cosecha, anticipando el dinero, pero rebajando después los precios finales; pero también en 1909 se verificaron los mismos hechos y se comerció grandemente sin intervención de la Cámara y sin pagar la tasa de 60 céntimos por grado, realizando los transportes con carros en vez de los prescritos e inspeccionables por vía férrea. En 1910 el Ministro de Agricultura *Raineri* se vió obligado a modificar por ley toda la constitución de la «*Camera Agrumaria*» incluso para poder deshacerse en 10 años del stock de material por vender (pero ya pagado) que se acumuló en un par de años en virtud de que habiendo fijado la Cámara un precio de venta excesivamente elevado (157 liras en vez de 120) todo el mundo se apresuró a producir citratos, hasta con limones escogidos como frutos, retirando el anticipo de $\frac{2}{3}$ del valor; así llegó la producción a 90000 quintales en 1909, mientras la venta era sólo de 25000 quintales; el impuesto para los no adheridos a la Cámara se elevó en 1909 de 0,60 liras a 1 lira por grado. Es evidente que si la Cámara funcionase con lealtad y racionalmente, haciendo caso omiso de maléficis influencias, podría prestar un verdadero auxilio al comercio de productos cítricos, en beneficio de los productores y también de los consumidores, que encontrarían así más estabilidad en los precios y estarían al abrigo de sorpresas peligrosas debidas a grandes e imprevistas variaciones. Con la ley del 17 julio 1910, el Gobierno concedió una subvención de 12 millones a la Cámara, y autorizó al Banco de Sicilia para conceder otra hasta 5 millones de liras; y también las fábricas de ácido cítrico italianas debían adquirir la materia prima en la *Camera agrumaria* si no querían pagar el impuesto de 1 lira por grado de ácido cítrico en cada quintal de materia prima.

Para la fabricación del ácido cítrico ya no debería ser precisa la intervención protectora del Gobierno, porque con el desarrollo actual de la técnica química, la

contiene 300-400 gr de ácido cítrico por litro: el de bergamota de Calabria y de Mesina contiene 300 gr; el producido en Hawai, en las islas Sandwich y en la República Dominicana, con limones de la especie *limetta* (limas), tiene una densidad de 1,32 y contiene unos 575 gr de ácido cítrico por litro. Esta decocción se pasa, aun hirviendo, a través de una tela y se recibe en toneles para la expedición.

El valor comercial de estos jugos (*agrocotto*) viene dado por la riqueza en ácido cítrico y ésta se determina con sosa cáustica normal, previa dilución del jugo, o precipitándolo en caliente y pesándolo en forma de citrato de calcio; a estas determinaciones se hace preceder un ensayo cualitativo para conocer si existen sofisticaciones como la adición de sal para aumentar el peso específico (ensayo con nitrato de plata, en presencia de un poco de ácido nítrico) o la adición de ácido clorhídrico o sulfúrico para aumentar el grado de acidez (ensayo con nitrato de plata y con cloruro de bario, en presencia de un poco de ácido nítrico).

Las grandes fábricas modernas tratan el jugo, aproximadamente como en la fabricación de ácido tartárico (pág. 519), del modo siguiente: en unas cubas de albañilería de 100 Hl, provistas de agitadores y de un serpentín para la circulación de agua fría, se ponen 20 Hl de jugo concentrado y 80 Hl de agua, se agita vivamente durante 30 minutos y se deja fermentar el líquido para transformar la glucosa en alcohol y así el zumo se clarifica. Entonces se hace circular mucha agua fría por el serpentín, con objeto de rebajar la temperatura del líquido hasta 5° y así se separa gran parte de las materias extractivas y mucilaginosas disueltas y en suspensión; si se agrega un poco de tanino con objeto de facilitar la separación, esas se coagulan y ya no se redisuelven (bastan, para aquella masa, 50 litros de extracto de zumaque a 10° Bé, y agitar inmediatamente durante 15 a 20 minutos). Después se pasa el líquido a los filtros prensas y de aquí a las tinas de madera de 20 Hl con agitador o a cubas de albañilería como las anteriores, pero provistas de serpentines taladrados para vapor directo. Se calienta entonces el líquido hasta la ebullición (se trató también de recuperar primero el alcohol) y se satura exactamente con lechada espesa de cal o carbonato de cal en polvo; verdad es que este último forma espuma y con frecuencia hace rebosar al líquido, pero en cambio precipita un citrato de calcio más puro, mientras que con el hidrato precipitan también muchas substancias pécticas y colorantes. Algunos saturan los $\frac{2}{3}$ con hidrato de calcio y el tercio restante con carbonato. Por cada 100 Kg de ácido cítrico contenido en la solución (valorada), se añaden 45 Kg de cal viva (equivalentes a 59 de cal apagada o a 80 de carbonato de calcio). Agítase en caliente y se forma en seguida citrato tricálcico insoluble; pásase caliente a los filtros prensas, se lava el citrato durante 10 minutos con agua muy caliente, otros 10 minutos con agua tibia y 5 minutos con agua fría que debe resultar casi incolora. En algunos puntos de Sicilia se prepara el citrato de calcio de un modo primitivo (con cal apa-

industria del ácido cítrico podría florecer ventajosamente en Italia. Hoy día en la misma Sicilia existen fábricas de ácido cítrico, y la evaporación al vacío de múltiple efecto ha reducido a un minimum el consumo de carbón. En 1911 surgió por fin una gran fábrica de ácido cítrico en las cercanías de Palermo, fundada por la casa *Goldenberg* de Winkel, cerca de Wiesbaden.

gada, impurificada a menudo por magnesia, que forma citrato de magnesio soluble y por lo tanto determina pérdidas) y se vende sin más preparación, con 64 % de ácido cítrico. Para obtener 300 Kg de citrato de calcio del expresado valor, se necesitan por término medio 100000 limones, de cuyas cortezas se extraen 37 Kg de *esencia*, la cual se vendía a 8 liras el Kg (1). El gasto total del tratamiento de 100000 limones para producir citrato de calcio y *esencia*, era antes de la guerra europea de unas 250 liras. Las hogazas de citrato de calcio extraídas en los filtros prensas se llevan a una caldera forrada de plomo, cuya cabida es de 20 Hl, se deslien en 15 Hl de agua fría y se satura la cal del citrato con ácido sulfúrico diluido (1:5) (a 100 Kg de ácido cítrico del jugo corresponden 400 Kg de ácido diluido 1:5); se agrega siempre un ligero exceso de ácido sulfúrico, porque si quedase citrato de calcio inalterado resultaría más difícil la cristalización del ácido cítrico.

El ácido se agrega en varias veces, a razón de 5 litros por minuto, agitando enérgicamente y haciendo llegar vapor directo por el serpentín de plomo taladrado. Se hace hervir durante 10-15 minutos; se suspende la llegada de vapor y se agita durante $\frac{1}{2}$ hora; terminada esta operación, se envía todo a los filtros prensas, y se lava el sulfato de cal que en ellos queda,

(1) La *esencia de limón* se obtiene de las cortezas o pellejos, exprimiéndolos con las manos contra una esponja (procedimiento por *sfumatura*) y recogiendo el líquido exprimido de las esponjas, el cual por el reposo abandona la hez, y el líquido decantado se filtra. En vez de la expresión a mano, que da 0,15 % de aceite, algunas fábricas emplean maquinillas especiales para exprimir las cortezas. De las aguas y de las heces que quedan una vez decantado el aceite, se obtiene por el reposo y por prensadura de las heces otra *esencia* de inferior calidad. Por destilación de aquellas aguas se obtiene la *esencia alambicada*, que no es muy fina. Schimmel y Co. en 1912 obtuvieron de las cortezas un rendimiento de 0,3 % de aceite desmenuzándolas finamente, formando con agua una papilla fluida y destilando en el vacío a la presión de 50-60 mm; pero este aceite es menos conservable que el exprimido (como máximo un año). Los limones poco maduros de diciembre a febrero dan la *esencia* más fina (unos 450 gr por cada 1000 limones). Consérvase en recipientes de cobre estañado y se comercia en antiguas libras inglesas de 318 gr (= 12 onzas). Tiene una densidad de 0,854-0,861; un poder rotatorio de + 60° a 64° (en tubo de 10 cm a 20°); destila en su mayor parte entre 173° y 178°. Es de color amarillo y se altera al aire y a la luz. Disuélvese fácilmente en alcohol absoluto, en éter, en benzol y en 5 vol. de alcohol de 90%. Contiene aprox. 90 % de *limoneno* y 5-8 % de *citral*. Sofisticase a menudo con *esencia* de trementina o terpenos de limón y también con *esencia* de naranja. Una ley especial de 1897 castiga tales sofisticaciones (en Italia).

La *esencia desterpénada* se obtiene destilando, de la *esencia* común, al vacío, 80-90 % de terpenos y el residuo destilándolo en corriente de vapor de agua para obtener la *esencia desterpénada*, amarilla (densidad 0,89) con perfume intenso de limón, ópticamente casi inactiva, muy soluble en alcohol y formada por la mayor parte de *citral*.

Se exporta de Italia en gran cantidad para consumirla en perfumería, confitería y licorería:

		1908		1910	1912	1913	1914		
<i>Esencia naranja</i>	Kg	173265	por L.	3811830	Kg	143825	53803	48103	42888
» <i>bergamota</i>	»	74842	»	2394944	»	64788	71343	63093	61757
» <i>limón</i>	»	476842	»	5722104	»	425076	517596	456303	603000
		1915	1916	1917	1918				
<i>Esencia naranja</i>	Kg	70672	96057	72347	312820	por L.	13948700		
» <i>bergamota</i>	»	105553	157165	133800	821809	»	53417585		
» <i>limón</i>	»	744000	655522	522486	1629740	»	17927140		

con 200 litros de agua hirviendo, que se agregan a la primera porción filtrada, y después con agua fría, la cual sirve para subsiguientes porciones de citrato de calcio. La solución de ácido cítrico que ha pasado por los filtros prensas contiene sólo pequeñas cantidades de H_2SO_4 y algunas materias extractivas negruzcas. Antes se concentraba en cubas de madera forradas de plomo, de longitud 4 m, anchura 2 m y altura 25 cm, con serpentines de vapor cerrados. La evaporación debía ser rápida y la temperatura de la masa nunca debía exceder de 65-70°. Cuando el líquido señalaba 46° (peso específico 1,3) casi todo el sulfato de calcio que había quedado disuelto se sedimentaba, y se separaba el líquido transparente en otra cuba igual, subyacente, por medio de sifones, y se proseguía la concentración hasta formación de una película cristalina en la superficie del líquido, el cual se pasaba entonces a las cubas de madera destinadas a la cristalización, cubas de longitud 2 m, anchura 70 cm y altura 20 cm; la superficie interna se embadurnaba de plumbagina. Al cabo de dos días se separaban las aguas madres, parduscas, y los cristales amarillo-oscuros se pasaban a la centrifuga. Para separar los vestigios de hierro disueltos en las aguas madres, se trataban éstas con ferrocianuro potásico y luego se filtraban, después de lo cual, por repetidas concentraciones, se obtenían cristales oscuros aún por dos o tres veces, y las últimas aguas madres impuras y muy oscuras se agregaban a los nuevos zumos de limón.

En las fábricas modernas, la concentración de las soluciones de ácido cítrico procedente de los filtros prensas, una vez separado el sulfato de calcio, se verifica a presión reducida en aparatos al vacío, como los empleados en la industria del azúcar, en la forma ya descrita para el ácido tartárico. De este modo, nunca se excede la temperatura de 60-65°, y con aparatos de triple efecto, además de la rapidez, se logra una grandísima economía de combustible (*Quím. inorg.*, tomo II, págs. 76 y 83 y *Química orgánica*, cap. del azúcar).

Para obtener una separación del sulfato de calcio mantenido en solución, se procede a la concentración en dos fases: primero hasta 26-28° Bé, para dejarlo luego enfriar en cubas especiales donde se deposita el yeso, y el líquido restante se concentra ulteriormente hasta 48°-50° Bé. Este líquido se descarga en los cristalizadores formados por cubas de madera plumbadas, de gran superficie; las aguas madres se reconcentran y se recristalizan por dos o tres veces, y por último se elaboran junto con el citrato de calcio bruto. Los bloques de cristales que se hallan en los cristalizadores se rompen con martillos de madera y después se centrifugan.

La refinación y decoloración de los cristales oscuros obtenidos en las primeras cristalizaciones se consigue disolviéndolos en algo más del doble de su peso de agua (solución a 20° Be) y decolorando a la ebullición con negro animal lavado con HCl, y con otras substancias, como se ha dicho al tratar de la refinación del ácido tartárico (pág. 515).

Se filtra el líquido caliente pasándolo por filtros prensas con poca presión y refiltrando el líquido hasta tenerlo límpido y libre de partículas de carbón; el líquido así filtrado se concentra al vacío a unos 60-65° hasta que se forman cristalitos de ácido cítrico; entonces se eleva la temperatura a 90° y se descarga en cristalizadores de madera forrados de plomo, agitando de vez en cuando para obtener pequeños cristales, que al cabo

de 48 horas se centrifugan lavándolos superficialmente con una solución pura de ácido cítrico, como se hace para el azúcar (v. más adelante).

Si se quiere obtener ácido cítrico químicamente puro, exento de metales, se concentra en recipientes fuertemente estañados y se cristaliza en cubas de madera; los vestigios de hierro se eliminan con un poco de ferrocianuro potásico o sulfuro sódico.

En todas las operaciones de lavado y refinación se emplea siempre agua pura y poco dura.

Estadística y precios. La importancia de la industria de agrrios en Italia se reconoce en las siguientes cifras:

Produc. de agrrios:		1909	1911	1913	1914	1915	1916	1917	1918
total en millares de	Q.	8400	7865	8765	8016	7591	7000	—	—
Superficie cultivada:									
mezcla	Ha.	—	69000	62200	—	60600	—	—	—
especializada	'	—	44000	46200	—	47800	—	—	—
Exportación:		1909	1911	1913	1914	1915	1916	1917	1918
naranjas	Q.	1108990	1283430	1306005	1330805	1291614	1042900	346616	425576
por	L.	11090000	23102000	26120100	33270125	32290350	31287000	20771400	10172000
limones	Q.	2560630	2586893	3045409	2083890	2049923	2098040	1502908	911692
por (1)	L.	23045650	36216500	48726544	55510000	40998460	41961000	52601800	31909200

España en 1889 exportó 929000 quintales de naranjas; en 1899, 3 millones de quintales; en 1908, 4704000 quintales; en 1909, 468051179 Kg de naranjas por 56166141 ptas.; en 1910, 497206973 Kg por 59664837 ptas.; en 1911, 394504923 Kg por 47340111 ptas., y en 1912, 5 millones por valor de 55 millones de ptas. Y la exportación de limones fué de 3139119 Kg en 1909 por 941736 ptas.; 3239183 Kg en 1910 por 971755 ptas., y 2788351 Kg en 1911 por 781557 ptas. En el último trienio, la exportación española de naranjas fué: 246393131 Kg en 1917, 172630276 Kg en 1918, 349071469 Kg en 1919 por 41888576 ptas.; y la de limones fué: 4252575 Kg en 1917, 8129765 Kg en 1918 y 11608434 Kg en 1919 por 3482530 ptas. La de naranjas va dirigida especialmente a Inglaterra (sigue Francia y después Bélgica, Noruega, Holanda, Dinamarca y Suecia); la de limones va preponderantemente a Francia y Gran Bretaña.

Francia producía antes de la guerra unos 20000 quintales de naranjas.

La California en 1912 exportó 4 millones de quintales de naranjas.

En la Florida (E. U. de América) la cosecha de naranjas en 1894-95 fué de unos 1700000 quintales (5 millones de cajas), pero las heladas excepcionales del invierno siguiente destruyeron casi todos los naranjos y la cosecha se redujo a 25000 quintales. Los árboles fueron en seguida replantados y en 1909 la cosecha llegó a 1650000 quintales por valor de unos 22 millones de ptas.; en 1912-1913 la cosecha llegó a unos 2700000 quintales de naranjas.

(1) Mientras los otros años se vendían los limones escogidos para fruta a 15 liras y aun a 20 liras el millar (es decir, un *cántaro* y medio, equivalente a unos 125 Kg) y los *verdelli* hasta a 40 liras, en el mes de julio de 1908 dominaban las siguientes cotizaciones: limones maduros (cosecha de invierno y primavera) a 8-10 liras $\frac{0}{100}$, *verdelli* a 22-25 liras, *bianchetti* a 10-13 liras; desechos, para zumos, a 2,50-3 liras. Después los precios fueron cada vez más elevados.

El ácido cítrico importado y exportado por Italia (Calabria y Sicilia) fué el siguiente:

	1908	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
imp. Q.	1644	1094	1275	1053	320	179	263	—	—
por L.	608300	—	471750	—	176000	134250	197250	—	—
exp. Q.	23	8	23	2205	5988	7555	10446	8320	7538
por L.	—	—	—	815850	3293400	5666250	7834500	8736000	7914900

La producción de ácido cítrico en Italia en 1912 era todavía inferior a 2000 quintales, en 1914 llegó a 8000 quintales y la potencialidad de las fábricas italianas pueden ahora llegar a más de 16000 quintales anuales.

La exportación de citrato de calcio (en barriles o pipas de 305 Kg) (1) de Sicilia fué la siguiente (especialmente a los Estados Unidos, Francia e Inglaterra):

	1905	1908	1910	1912	1913	1914	1915	1916	1917	1918
Q.	41259	77101	64755	76803	38129	56878	67040	72789	58377	37357
Valor en millares de L.	4538	10023	10361	12212	6063	10693	12738	13830	18097	11580

La producción de citrato de calcio en Sicilia en 1913 fué de 60000 quintales, además de 800 pipas de zumo concentrado; en 1914 la producción de citrato fué de 66867 quintales y en 1918 de 90870 quintales (v. nota de la página 532). El precio medio fijado fué de 135 liras el quintal en 1905, 200 liras en 1907, 125 liras en 1909 y 134 liras en 1910. En 1909 a causa de la crisis económica disminuyó mucho la exportación y el precio en ciertos meses bajó a 102 liras el quintal. Durante la guerra, el precio de venta del citrato de calcio (64 %) fué fijado por la Cámara agrumaria a 700 liras el quintal en los años 1917, 1918 y hasta en 1919.

El *agrocotto* exportado en 1905 fué de 12000 quintales por 888000 liras, y en 1908 fué de 7500 quintales por 550000 liras; en seguida se exportó casi sólo citrato de calcio.

El transporte de citrato de calcio de Sicilia a Marsella en 1913 costaba a 13 liras por tonelada, y a Londres a 20 liras.

En Calabria y en Sicilia estaban empleados en conjunto 4000 obreros, en 1903, en 231 establecimientos dedicados a la preparación de *agrocotto*, que utilizaban entre todos 240 caballos de fuerza.

La producción de ácido cítrico refinado en Europa era en 1913 de unos 40000 quintales, y el precio de venta osciló entre 270 y 350 ptas. el

(1) M. Spica (1910) propuso un método sencillo, rápido y exacto, para analizar el citrato de calcio, deduciendo el valor en ácido cítrico del volumen de CO que el citrato desprende tratado en caliente con ácido sulfúrico concentrado: 2 gr de citrato humedecido con agua en un frasco, en baño maría, se tratan con 25 cm³ de ácido sulfúrico concentrado. Con una corriente de CO₂ se arrastra todo el CO que se desprende y se recoge en un nitrómetro semejante al representado en la página 15 (fig. 16), absorbiendo el CO₂ con sosa cáustica; cada cm³ de CO a 0° y 760 mm corresponde a 0,009407 gr de ácido cítrico C₆H₈O₇ · H₂O; si el citrato estuviese adulterado con oxalatos o tartratos, este método no se podría utilizar.

El análisis comercial de los productos cítricos, en caso de controversias, se confía en Italia generalmente al laboratorio Hogston y Moore de Mesina.

quintal; en general, el precio del ácido cítrico varía como el del ácido tartárico, aumentando y disminuyendo a la par; la diferencia entre el precio de los dos ácidos es debida al diverso grado de acidez (3 carboxilos en el cítrico y dos en el tartárico) y al diverso peso molecular (152 el ácido tartárico y 210 el $C_6O_7H_8 + H_2O$).

Si todos los zumos transformados en citratos de calcio, para la exportación, fuesen elaborados en Sicilia, se podrían producir anualmente de 30 a 40 mil quintales de ácido cítrico, suficientes para toda Europa.

Francia ha tenido el siguiente movimiento comercial:

		1913	1914	1915	1916	
Acido cítrico	jugo	importac. Q.	1336	576	194	1456
		exportac. »	307	120	109	1309
	cristales	importac. »	287	580	369	954
		exportac. »	4520	2487	2722	2067

En la *India occidental* en 1913 se produjo una cantidad de materias cítricas brutas correspondientes a 1000 t de citrato de calcio y en 1914 a 1200 t.

La *Argentina* en 1910 importó 1108 quintales y 2082 quintales en 1911.

Alemania ha tenido el siguiente movimiento comercial de ácido cítrico:

		1902	1905	1909	1910	1911	1912	1913
importac.	Q.	3060	—	1926	2060	1775	1618	3100
exportac.	»	1630	3793	3580	3810	5532	5499	5280

Además importó 3600 quintales de zumo de limón en 1908 y 1700 quintales en 1909.

El impuesto de importación en Italia era de 10 liras por quintal y en 1909 fué elevado a 50 liras con objeto de proteger a una gran fábrica instalada en 1910-11, cerca de Palermo, con un capital de un millón, por la casa *Goldenberg* y con capitales en parte italianos; pero durante la guerra europea la fábrica se hizo exclusivamente italiana bajo la denominación *Fábrica Química Arenella*, Soc. Anónima en Palermo. Esta fábrica provee la demanda italiana y puede exportar una buena cantidad de ácido cítrico.

En España el ácido cítrico y los citratos alcalinos y térreos, como el ácido tartárico y los tartratos, estaban sujetos hasta 1920 a un arancel protector de 0,45 ptas. por Kg. La importación española de ácido cítrico y tartárico y citratos fué de 574999 Kg en 1917, 317720 Kg en 1918 y 351209 Kg en 1919 por 1141429 ptas. Respecto a su procedencia ha ido pasando la preponderancia gradualmente de Francia y Gran Bretaña a Italia.

De una información practicada en 1909 por el Ministerio de Agricultura de Italia, resulta que en *Austria* existían dos fábricas de ácido cítrico que en 1906 importaron 544 quintales de citrato de calcio de Sicilia, 1450 de Turquía y 4356 de Grecia. En *Francia* existían dos fábricas que en 1906 importaron 18113 quintales de citrato de calcio siciliano. En *Alemania* existían 9 fábricas de ácido cítrico y 4 de citratos puros, que en 1908 importaron 13180 quintales de citrato de calcio siciliano. En *Inglaterra* existían 10 fábricas, casi todas en Londres. Los *Estados Unidos de América* contaban

con 3 poderosísimas fábricas, que producían más de 10000 quintales de ácido cítrico y lo importaban también en cierta cantidad de Europa, con un arancel protector de 79 pesetas por quintal, mientras que se hallaba exento de derechos el citrato de calcio, enteramente de importación extranjera (unos 28000 quintales en 1911 por valor de 4 millones de ptas.).

Salas de ácido cítrico

Siendo un ácido tribásico, se formarán tres series de sales además de dos distintas clases de ácidas monosustituídas y otras dos distintas clases de ácidas bisustituídas. Las sales alcalinas son todas solubles en agua; las otras son casi todas insolubles, pero se redisuelven en los citratos alcalinos por formarse sales dobles y los metales no son reprecipitados ni aun por adición de amoníaco, de fosfatos o de carbonatos alcalinos. Calentando los citratos, muchos de ellos dan sales del ácido acónítico.

Citrato de calcio $(C_6H_7O_7)_2 Ca_3 + 4 H_2O$. Si a la solución diluida de ácido cítrico se agrega hidrato de calcio, en *frío* no se forma precipitado: en cambio éste se forma en caliente. En presencia de amoníaco, el cloruro de calcio no da precipitado en frío y lo da en caliente, pero éste se redissuelve parcialmente en frío y en cambio no se disuelve en sosa cáustica, a diferencia del tartrato de calcio (pág. 510). En solución algo concentrada, el cloruro de calcio precipita aun en frío, pero no completamente, citrato de calcio; en caliente la precipitación es completa. A unos 200° pierde completamente el agua de cristalización. El citrato de calcio es soluble en citrato amónico, por formarse una sal doble; ésta es precipitable con alcohol.

Anteriormente se ha expuesto la preparación industrial y la estadística del citrato de calcio.

El **citrato de bario** es menos soluble en agua fría que el citrato de calcio.

Citrato de magnesio $(C_6 H_5 O_7)_2 Mg_3$. Fórmase disolviendo carbonato de magnesio en la solución de ácido cítrico. Úsase como purgante en farmacia y entonces se prepara mezclando 105 partes de ácido cítrico en polvo con 30 partes de magnesia calcinada, fundiendo cautamente a 100-105°, vertiendo la masa fundida en una placa de porcelana y pulverizándola una vez enfriada. Se prepara hoy día en gran cantidad, como purgante y refrescante, la *magnesia efervescente* obtenida mezclando citrato de magnesio con bicarbonato sódico, un poco de ácido cítrico y azúcar, granulando la masa con adición de un poco de glucosa. El ácido cítrico y más o menos completamente también el citrato de magnesio, se hallan substituídos con frecuencia por el ácido tartárico, porque es más barato.

El **citrato de hierro** se obtiene en solución coloidal de color rojo oscuro disolviendo en frío hidrato de hierro en ácido cítrico; de esta solución se separan en caliente y según las concentraciones, varios citratos de hierro solubles en citrato amónico y más o menos solubles en agua, que han sido estudiados en estos últimos años en forma de soluciones coloidales.

Oxiácidos polibásicos superiores

De los **oxiácidos polibásicos superiores** mencionaremos el *ácido desoxálico* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$, el cual forma cristales delicuescentes que por ebullición con agua pierden CO_2 y forman ácido úvico; el *ácido oxicitrico* (o ácido dioxitricarbalílico) $\text{C}_3\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})_3$, que se encuentra en las remolachas; el *ácido acetonicarboónico*; y diversos ácidos con 4, 5 y más grupos carboxílicos, que aún no han sido hallados en la Naturaleza, pero han sido preparados por síntesis.

IV. Tioácidos y tioanhídridos

Se pueden considerar como ácidos o anhídridos en los cuales un átomo de oxígeno o un oxhidrilo han sido substituídos por azufre. Así, por ejemplo, tenemos el **ácido tioacético** $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$ (o *ácido etantiólico*) que se obtiene por la acción del pentasulfuro de fósforo sobre el ácido acético y es un líquido incoloro, que hierve a menos de 100° , esparciendo olor de ácido acético y sulfhídrico; también se forman estos dos ácidos por simple acción del agua; el **ácido etantiolítico** $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$ (que es un ditioácido) y el **sulfuro de acetilo** $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{S}$, (que es un tioanhídrido). También se conocen los correspondientes éteres, p. ej. el **tioacetato etílico** $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, líquido que hierve sin descomponerse y por saponificación da el ácido y el mercaptán.

V. Amidoácidos, aminoácidos, imidas, amidinas, tioamidas, imidoésteres, y compuestos análogos

A. Amidoácidos (amidas) y derivados

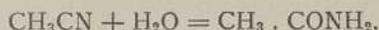
También las amidas, como las aminas (pág. 360), se pueden considerar como derivados del amoníaco en el cual los átomos de hidrógeno han sido substituídos no por radicales alcohólicos, sino por radicales ácidos.

Hallaremos también en este grupo *amidas primarias, secundarias y terciarias*, según se hayan substituído uno, dos o tres átomos de hidrógeno; pero las amidas se distinguen perfectamente de las aminas por ser fácilmente saponificables por los álcalis o por el agua recalentada, regenerando el amoníaco y los ácidos correspondientes.

Son en general sustancias cristalizadas, solubles en alcohol y en éter; y los términos inferiores, especialmente los de las amidas primarias, son también solubles en agua. Sus puntos de ebullición son mucho más elevados que los de las respectivas aminas.

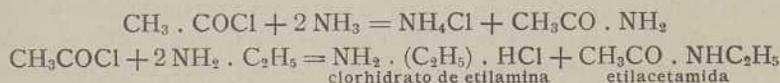
Conócense también amidas en las cuales uno o dos átomos del hidrógeno amoniacal ha sido substituído por residuos alcoólicos; así se tienen las *alkilamidas* (o *alcalamidas*), por ejemplo: la *etilacetamida* o *acetiletilamina* $\text{CH}_3 \cdot \text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ y la *dimetilacetamida* $\text{CH}_3 \cdot \text{CON}(\text{CH}_3)_2$, las cuales por saponificación separan solamente el correspondiente ácido orgánico, mientras que el radical alcoólico queda unido al grupo amínico, formando así las aminas no saponificables.

PREPARACIÓN. 1.º Disolviendo el cianuro de un radical alcohólico (o sea un nitrilo) en ácido sulfúrico concentrado, si es caso en presencia de ácido acético concentrado, o de HCl concentrado o aun de H_2O_2 , se consigue la adición de una molécula de agua:

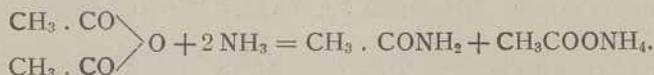


En cambio, calentando los ácidos o los anhídridos con el nitrilo, se forman amidas secundarias o terciarias.

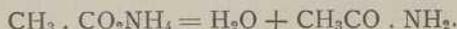
2.º Tratando los cloruros de los ácidos con soluciones de amoníaco o con carbonato amónico sólido, se obtienen las amidas primarias, mientras que usando las aminas, en vez de amoníaco, se forman *alkilamidas*:



Por otra parte, los anhídridos con amoníaco dan la amida primaria y una sal amónica:

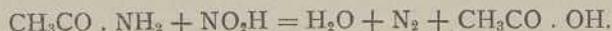


3.º Calentando en vasija cerrada las sales amoniacaes de los ácidos grasos, a temperatura próxima a 250° , se forman amidas primarias:



PROPIEDADES. A diferencia de las aminas, las amidas tienen un carácter básico debilísimo, por la presencia del radical negativo ácido, y sólo las primeras dan productos de adición con los ácidos, por ejemplo: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ o clorhidrato de acetamida, que con agua ya se descompone. Conócense además algunos derivados sódicos o mercúricos, por ejemplo $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH})_2\text{Hg}$, en los cuales las amidas deben haberse comportado como compuestos débilmente ácidos capaces de cambiar un átomo del hidrógeno amídico por metales.

Por analogía con las aminas primarias, las amidas reaccionan con el ácido nítrico engendrando el ácido y poniendo en libertad al nitrógeno:

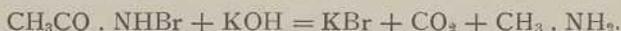


Eliminando agua de las amidas primarias, mediante P_2O_5 o PCl_5 , se forman los cianuros de los radicales alcohólicos (nitrilos).

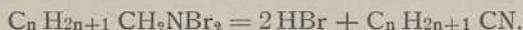
Haciendo reaccionar gradualmente las amidas con bromo, en presencia de los álcalis, se obtiene la correspondiente amina con un átomo de carbono menos, formándose, como productos intermedios, derivados de la

urea, p. ej.: la *metilacetilurea* $CO \begin{cases} NH \cdot COCH_3 \\ NH \cdot CH_3 \end{cases}$, descomponible con ex-

ceso de álcalis, y se forma también un compuesto intermedio bromurado, por ejemplo, la *acetobromamida* $CH_3CO \cdot NHBr$, que luego da origen a la amina liberando CO_2 :



Pero si el radical ácido contiene más de C_5 , se forma en vez de la amina el nitrilo, porque el bromo actúa sobre la misma amina:



Pudiendo pasarse de los nitrilos a los ácidos con un átomo menos de carbono que las amidas de que proceden, será posible el *paso gradual de ácidos elevados a ácidos cada vez más sencillos*.

La fácil saponificación y los modos de formación de las amidas confirman su fórmula de constitución $X \cdot CO \cdot NH_2$; aunque en las sales alcalinas se admite la fórmula isómera $X \cdot COH : NH$ (v. *Tautomería*, págs. 26 y 500); pero si en el grupo OH o en el NH_2 el hidrógeno es substituído por un residuo alquílico, cesan los casos de tautomería y se tienen sólo verdaderos isómeros de estructura $X \cdot CO \cdot NHR$ y $X \cdot COR : NH$; estos últimos se llaman *imidoéteres*, derivan de los imidohidratos hipotéticos de los ácidos, p. ej. $CH_3 \cdot COH : NH$, y se preparan por la acción de un nitrilo sobre un alcohol en presencia de HCl gaseoso; así se obtiene, entre otros, con HCN , el *clorhidrato del éter formimidico* $HC(OC_2H_5) : NH$, en forma de polvo blanco.

Merece recordarse que *Effront* descompone industrialmente los amidoácidos mediante fermentos especiales para obtener ácidos grasos y amoniaco (págs. 276 y 432).

Formamida $HCO \cdot NH_2$ (*metanamida*). Es un líquido soluble en agua y en alcohol, que hierve a 200° , descomponiéndose en parte, y por la acción rápida del calor da NH_3 y CO ; con P_2O_5 da HCN . Con cloral da un producto de adición, la *cloramida* usada como desinfectante e hipnótico.

Acetamida $CH_3CO \cdot NH_2$ (*etanamida*). Forma agujas que funden a 82° y hierve a 222° . — Con mayor dificultad se obtienen los derivados diacetílicos (1). La *diacetamida* $(CH_3CO)_2NH$ funde a 78° , hierve a 223° y se obtiene calentando la acetamida con anhídrido acético.

(1) Las *diacetilaminas* o *diacilaminas* en general, de la serie grasa o aromática, se obtienen con uno u otro de los siguientes métodos: 1.º calentando los éteres isocianílicos con anhídrido acético; 2.º de las amidas primarias con corriente de HCl en caliente: $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl = (CH_3CO)_2NH + NH_4Cl$, pero una

Axido oxamídico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CONH}_2$ (*ácido oxámico*). Es la monoamida del ácido oxálico y se obtiene como polvo blanco cristalino, poco soluble en agua fría, cuando se calienta el oxalato amónico.

Oxamida $\text{CONH}_2 \cdot \text{CONH}_2$. Es la diamida o amida normal del ácido oxálico y se obtiene por saponificación parcial del cianógeno o por destilación del oxalato amónico. Por el aspecto se confunde con el ácido oxamídico, es insoluble en agua y en alcohol y fácilmente saponificable; si se elimina agua (con P_2O_5) da cianógeno.

Acido succinamídico $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ (*ácido succinámico*). Es análogo al ácido oxamídico, como lo es a la oxamida la **succinamida** $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$. Esta se prepara de una manera análoga a la oxamida. En solución acuosa, cristaliza en agujas brillantes y a 200° se descompone en NH_3 y *succinimida*.

Entre las *amidas de los oxiácidos* sólo mencionaremos las siguientes:

Glicolamida $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CONH}_2$. Se obtiene tratando el éter compuesto del ácido glicólico con NH_3 , o mejor calentando el tartronato amónico a 150° . Funde a 120° y tiene sabor dulce. Conócense también *amidas diglicólicas* $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ y $(\text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2)_2\text{O}$; esta última, en calien-

te, da amoníaco e *imida diglicólica* $\text{O} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH}$ que funde a 142° .

Amidas del ácido málico. El *ácido málico* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, da: con sus dos carboxilos, dos amidas; con su grupo alcohólico, una amina (*ácido aspártico*); y hasta una aminoamida (*asparraguina*). Las amidas son el ácido malamídico o malámico y la malamida.

El **ácido malámico** $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ se conoce mejor en estado de ester etílico cristalizado, que se forma por la acción del amoníaco sobre la solución alcohólica de ester malónico.

La **malamida** $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CONH}_2$ se forma por la acción del amoníaco sobre el ester malónico seco.

B. Imidas e imidoésteres

De preferencia a las amidas secundarias (en las cuales hallamos dos átomos de H del amoníaco substituídos por dos residuos ácidos, como en la

parte se descompone: $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$; 3.º de las aminas con cloruros ácidos en presencia de piridina; 4.º calentando los diversos nitros con ácido; 5.º de las aminas con anhídrido acético en tubo cerrado a 200° ; de urea y anhídrido acético en caliente; etc., etc.

He aquí el punto de fusión de algunas *acilaminas*:

butiramida 115° ; *dibutiramida* 107° ; *isobutiramida* 129° ; *diisobutiramida* 174° ; *propionamida* 79° ; *dipropionamida* 153° .

diacetamida $(\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{NH}$, que también contiene el grupo imídico NH), y a la forma tautómera de las amidas primarias (a $\text{X-C} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ corresponde

el isómero $\text{X-C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$ bien conocido en sus derivados etéreos, es decir, en

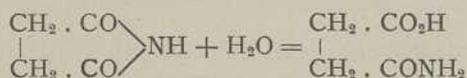
los *imidoéteres* $\text{X-C} \begin{matrix} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$ y aislado en la *imidohidrina del ácido glicólico*

$\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$, van a ocuparnos las imidas de algunos ácidos bibásicos.

Oximida $\begin{matrix} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$ (quizás corresponde a la fórmula doble). Se forma eliminando agua del ácido oxámico (con PCl_5).

Succinimida $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$. Se obtiene calentando el anhídrido succínico en corriente de amoníaco, o bien calentando la diamida o destilando rápidamente el succinato monoamónico, como se ha dicho en la página 457, donde se ha explicado también la causa de la fácil formación de estos anhídridos internos de cadena cerrada.

La succinimida funde a 126° y hierve a 288° , cristaliza con una molécula de agua y *presenta los caracteres de un ácido*, porque el hidrógeno imídico, influido por los dos grupos carbonílicos, es sustituible por los metales. Por otra parte, estas imidas regeneran la amida ácida (de la cual proceden) al ser tratadas con álcalis, adicionando una molécula de agua:



Es interesante el hecho de que al destilar la succinimida sobre polvo de zinc, se forme *pirrol* $\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$ y calentándola con solución

alcohólica de sodio (reducción) se obtenga *pirrolidina* $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$.

Conócese también la *fenilsuccinimida (succinilo)* $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NC}_6\text{H}_5$

que por sus varias transformaciones ha permitido confirmar la constitución simétrica y, por consiguiente, también la de la succinimida.

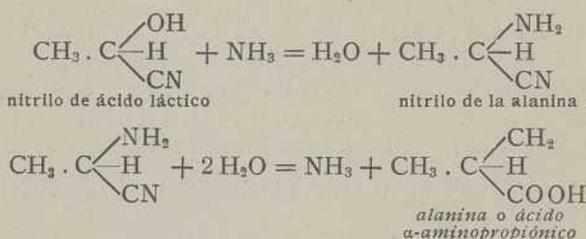
Glutarimida $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{NH}$. Se obtiene destilando la sal amónica del ácido glutárico; funde a 152° y por calcinación con polvo de zinc da un poco de piridina.

C. Aminoácidos y derivados

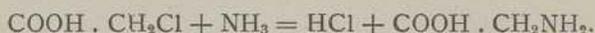
En los aminoácidos, el hidrógeno directamente unido al carbono es el sustituido por el grupo NH_2 , quedando intacto el carboxilo, y por lo tanto se trata de compuestos que presentan simultáneamente doble función: básica y ácida; y por esto resulta fácil separarlos de otras sustancias, ya que una vez esterificado el grupo carboxílico, forman sales, p. ej. clorhidratos, con el grupo amínico.

Estas sustancias y sus derivados tienen gran importancia en la fisiología animal y vegetal porque se encuentran en parte ya formadas en la Naturaleza y en gran parte en los productos de gradual síntesis y descomposición de los albuminoides en los organismos vivientes; también teóricamente son bastante interesantes, por formarse como términos intermedios en diversas síntesis químicas.

Los α -aminoácidos se obtienen haciendo actuar el amoníaco sobre las cianhidrinas de las cetonas y de los aldehidos y saponificando después el grupo nítrflico restante:



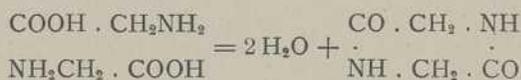
Las aminas, en general, se pueden obtener también reduciendo las oximas de los ácidos cetónicos y mejor todavía haciendo actuar el amoníaco sobre los ácidos halogenados:



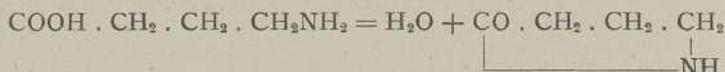
Recordaremos también la interesante *reacción Körner-Menoçzi* (página 471) que ha permitido a esos autores, invirtiendo la misma reacción, pasar de los éteres de los ácidos no saturados (forma fumaroide o malenoide) a una forma única de los correspondientes aminoácidos saturados, por simple tratamiento con amoníaco (o alquilaminas en solución alcohólica).

Los aminoácidos dan con ácido nítrico los oxiácidos y eliminan nítrgeno y según la posición del grupo amínico, dan reacciones análogas a las que daban los oxiácidos según la posición del grupo oxhidrílico.

Dos moléculas de α -aminoácidos abandonan fácilmente dos moléculas de agua para dar unos anhídridos de carácter imídico-cetónico:

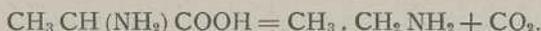


En cambio, los γ -aminoácidos dan anhídridos internos que por analogía con las lactonas se llaman *lactamas*:



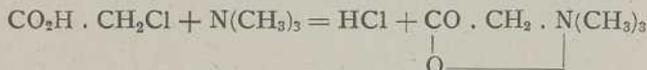
Los β -aminoácidos, en caliente, desprenden NH_3 y dan ácidos no saturados.

Los aminoácidos resisten a la acción de las soluciones alcalinas hirvientes, pero cuando se funden con sosa cáustica dan la sal sódica del ácido monobásico y liberan amoníaco. Por destilación seca (mejor en presencia de barita) dan aminas y liberan CO_2 , p. ej.:



Los estereoisómeros se separan salificándolos con estricnina, brucina, etc.

Glicocola (o *glicina*) $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ (*ácido aminoacético* o *amina del ácido glicólico* o *aminoetanoico*) (v. pág. 485). Se forma haciendo hervir gelatina con álcali [$\text{Ba}(\text{OH})_2$] o con ácidos (H_2SO_4 dil.); o bien calentando el *ácido hipúrico* (*benzoylglicocola*) con un ácido diluido: $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} = \text{COOH} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (*ácido benzoico*). Sintéticamente se obtiene tratando el ácido monocloroacético con amoníaco concentrado (pág. 485), y si en vez de NH_3 se emplea metilamina, se obtiene la *sarcosina* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)$ que funde a 115° ; y si se hace actuar la trimetilamina se obtiene la **betaina** (pág. 485):



La *betaina* $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ cristaliza con una molécula de agua y la pierde a 100° , o puesta en un desecador con ácido sulfúrico. Es soluble en agua y en alcohol, del cual se puede precipitar con éter, o bien con HCl en estado de *clorhidrato de betaina*. Este clorhidrato, sólido, es soluble en agua e hidrolizado en gran parte por ella, y entonces la solución presenta la interesante propiedad de comportarse como ácido clorhídrico; por esto se usa en farmacia con el nombre de *acidol* y se vende en pastillas, en lugar de las soluciones clorhídricas, en dosis exactas y cómodas, para enfermedades del estómago; de tal manera se comercia el HCl en forma sólida. La *betaina* es una base débil y no se descompone ni aun con agua regia hirviente; a temperatura elevada se descompone dando trimetilamina; abunda en las melazas de las remolachas (10-12%), además de 1 a 2% de *leucina* e *isoleucina* y 5 a 7% de *ácido glutámico*; de ellas se extrae con alcohol, y una vez evaporado éste, se separa el clorhidrato con HCl .

Si en vez de trimetilamina se hacen reaccionar con el ácido monocloroacético otras aminas terciarias, se forman varios compuestos que llevan el nombre de **betainas**.

Las sustituciones en el grupo amínico dan también origen a otros compuestos interesantes, p. ej. el *ácido acetúrico* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{COCH}_3)$ (*acetilglicocola*) que funde a 206° .

Las propiedades de la glicocola y de sus sales se han descrito en la página 485.

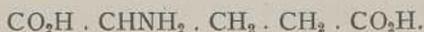
En el grupo de los aminoácidos hallamos la **serina** o *ácido amino-β-oxipropiónico* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ que se forma haciendo hervir la goma de la seda con ácido sulfúrico diluido, o sintéticamente, tratando el aldehído glicólico con NH_3 y HCN . La **leucina** (o *ácido α-aminocaproico*) $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ se obtiene sintéticamente saponificando el nitrilo del amonaldehído isovaleriánico, pero se encuentra comúnmente junto con la glicocola en los productos de descomposición de los albuminoides tratados con álcalis o con ácidos, y entonces es ópticamente activa (y en efecto, contiene un átomo de carbono asimétrico: el inmediato al carboxilo).

El **ácido aspártico** $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (o *ácido aminosuccínico*) es uno de los más importantes productos de descomposición de los albuminoides por la acción de los ácidos o de los álcalis. Hállase en abundancia en las melazas del azúcar de remolacha (levógiro). Ha sido preparado sintéticamente de diversas maneras; por ejemplo: tratando el ácido bromosuccínico con amoníaco, de suerte que el ácido aspártico se puede considerar como *ácido aminosuccínico*.

Conócense los tres estereoisómeros, dos de los cuales son ópticamente activos por contener un átomo de carbono asimétrico. Se obtiene en cristallitos tabulares dimétricos, algo solubles en agua caliente. Las soluciones frías y las ácidas del ácido dextrógiro tienen sabor dulce, mientras las calientes o alcalinas levóginas no tienen sabor.

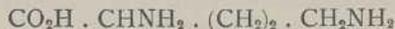
Da la reacción general de las aminas y amidas, transformándose en ácido málico por la acción del ácido nitroso (1).

Homólogo superior del ácido aspártico es el *ácido glutámico* o *ácido α-aminoglutámico*, al que corresponde la fórmula



Diaminoácidos. La **lisina** $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ deriva de la acción de los ácidos sobre los albuminoides y también se obtiene por síntesis, y en la putrefacción da la pentametilendiamina.

La **ornitina** es el homólogo inferior de la lisina



y en la putrefacción da la tetrametilendiamina (*putrescina*).

La **taurina** $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ (*ácido etilenaminosulfónico*) se encuentra en la bilis segregada por los bueyes, combinada con los ácidos cólicos, formando el *ácido taurocólico* (v. *Propiedades de la taurina* pág. 386).

(1) *Curtius*, haciendo actuar el ácido nitroso sobre la glicocola, obtuvo el **éter diazoacético** $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, aceite amarillo de olor especial que estalla en caliente, y con agua pierde nitrógeno y absorbe H_2O para formar el éter etílico del ácido glicólico.

La *cisteína* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2\text{SH}$ (o *tioserina*) se forma reduciendo la *cistina* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ que se encuentra en los sedimentos urinarios (cálculos).

La *asparraguina* $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (llamada también *asparragina* y *aspargina*) es la amida ácida del ácido aspártico. Fue hallada por primera vez en los espárragos, pero se encuentra muy difundida en casi todos los vegetales, particularmente durante el período de germinación o de echar renuevos (remolachas, patatas, habichuelas, algarrobas, guisantes, etc., etc.), y las semillas secas de algunos altramuces contienen hasta 30 %. La constitución de la asparraguina está confirmada por las variadas síntesis que conducen a su preparación.

Cristaliza con una molécula de agua en prismas trimétricos levoheimiédricos, solubles en agua caliente, insolubles en alcohol y en éter.

Tratando una solución acuosa con acetato de cobre se forma una sal de cobre azul, bien cristalizada ($\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$) Cu, insoluble en agua.

Es isómera de la malamida, pero difiere de ella en que encierra en sí simultáneamente los caracteres de una base y de un ácido. Es levógira, de sabor soso y desagradable, pero de los renuevos de las algarrobas (vezas o arvejas) se obtiene (Piutti, 1886) una asparraguina dextrógira de sabor dulce, la cual no se une a la levógira, también existente en aquéllos, para dar la modificación inactiva. Pasteur decía que la substancia que compone los nervios del paladar se comporta como una combinación ópticamente activa que actúa diversamente sobre las dos asparraguinas, dextro y levógira.

Por saponificación se transforma en ácido aspártico y con ácido nitroso da ácido málico.

Aspartamida $\text{CONH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CONH}_2$. Es la diamida o amida neutra del ácido aspártico.

Conócense numerosísimos homólogos superiores del ácido aspártico (ácidos *homoaspárticos*) y de la asparraguina (*homoasparraginas*).

D. Amido e imidocloruros

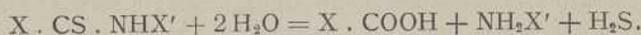
Tanto las amidas primarias como las alquilamidas substituyen fácilmente su oxígeno por cloro mediante la acción de PCl_5 y así la acetamida da el *acetamidocloruro* $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2\text{NH}_2$; la etilacetamida da el *etilacetamidocloruro* $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NHC}_2\text{H}_5$. Tanto uno como otro pierden fácilmente ácido clorhídrico para formar *imidocloruros*: p. ej. el *acetimidocloruro* $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}:\text{NH}$ y el *etilacetimidocloruro* $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}:\text{NC}_2\text{H}_5$. Y estos imidocloruros, como los amidocloruros, se descomponen fácilmente con agua en HCl y amidas. Esos compuestos clorurados reaccionan fácilmente con los compuestos aromáticos y también con H_2S , NH_3 y con las aminas, cambiando el cloro por azufre o por residuos aminicos, formando así las *tioamidas*, p. ej. $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHX}$, y las *amidinas*, por ejemplo $\text{CH}_3\text{CNH}_2:\text{NX}_2$.

E. Tioamidas

Son compuestos bien cristalizados, de carácter más ácido que las amidas y capaces por lo tanto de dar derivados metálicos y de disolverse en álcalis. Además de obtenerse por la reacción anterior, también los produce la adición de H_2S a los nitrilos: $CH_3 \cdot CN + H_2S = CH_3 \cdot CSNH_2$ (tioacetamida o etantioamida), pero por la acción del calor se produce la reacción inversa.

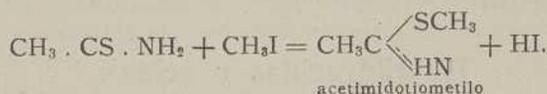
El pentasulfuro de fósforo substituye por azufre el oxígeno de las amidas y engendra tioamidas. Los isonitrilos con H_2S dan alkiltioamidas del ácido fórmico: $CN \cdot X + H_2S = HCS \cdot NHX$.

Las tioamidas se saponifican fácilmente (con álcalis, con agua caliente, etc.) regenerando H_2S , NH_3 (o aminas) y los respectivos ácidos:

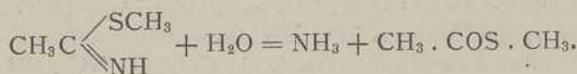


F. Imidotioéteres

Las tioamidas pueden presentarse (especialmente en sus derivados) en la forma isómera o tautómera $X \cdot CSH : NH$, en la cual así el hidrógeno del sulfhidrilo como el imídico son sustituibles por grupos alquílicos, y forman entonces los imidotioéteres, p. ej. $X : CSX' : NH$. Estos se preparan haciendo reaccionar un yoduro alquílico sobre las tioamidas (o tratando los tioalcoholes con nitrilos y HCl gaseoso), p. ej.:

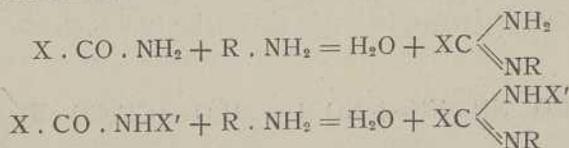


Los imidotioéteres se saponifican fácilmente (con HCl) formando NH_3 y los éteres de los tioácidos:

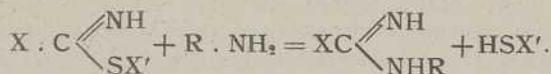
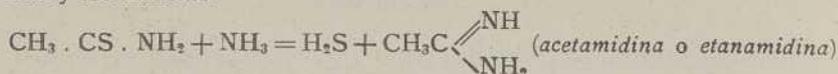


G. Amidinas

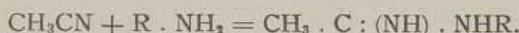
Calentando las amidas o las alquilamidias con las aminas, en presencia de un deshidratante (como PCl_3), el oxígeno de las amidas es substituído por un residuo imídico:



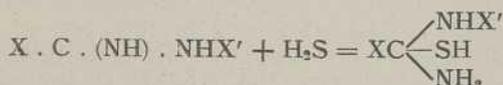
Se obtienen también de las tioamidas e isotioamidas, de los imidocloruros y de los imidoéteres, por la acción del amoníaco o de las aminas primarias y secundarias:



Calentando los nitrilos con los clorhidratos de las aminas primarias (aun de las aromáticas) o secundarias (no con NH_4Cl), se obtienen alquilamidinas:



PROPIEDADES. Las amidinas (o amimidias) son bases generalmente de la serie aromática, fácilmente saponificables (mediante álcalis o ácidos a la temperatura de ebullición) y engendran (cuando el hidrógeno imídico no está substituído por un alquilo) amoníaco (o una amina) y un nitrilo; lo mismo sucede con la destilación seca. Con H_2S dan primero un producto de adición:



y este producto puede descomponerse en dos sentidos: a) $\text{XCS} \cdot \text{NHX}' + \text{NH}_3$ o bien b) $\text{X} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 + \text{X}' \cdot \text{NH}_2$.

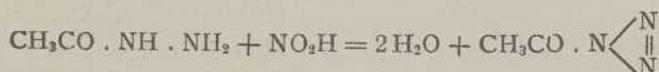
Con CS_2 las amidinas dan tioamidas, pero al mismo tiempo dan ácido sulfocianico o un isotiocianato alcohólico.

H. Hidracidas y acidas

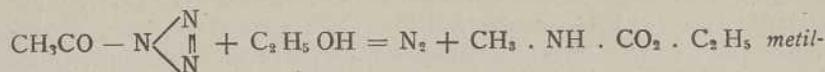
Introduciendo un residuo ácido en la hidracina $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ (*Quim. inorg.* tomo I, página 530) se obtienen las *hidracidas primarias* o *monoacilhidracidas*, por ejemplo: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ (*acetilhidracida*) y $\text{HCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ (*formilhidracida*, que funde a 54°); con dos residuos ácidos se tienen las *hidracidas secundarias* o *dihidracidas*, p. ej.: $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (*diacethidracida* que funde a 138° y se prepara con hidrato de hidracina y anhídrido acético).

Son fácilmente saponificables, reducen la solución amoniaca de nitrato de plata en frío, y al reactivo de Fehling en caliente. Las hidracidas primarias, por tener un carácter más básico que las amidas, dan también sales más estables.

El ácido nitroso reacciona con las hidracidas primarias formando *acidas*, que son derivados del ácido nitrhídrico (*Quim. inorg.* tomo I, página 530):



Por muchas propiedades, se asemejan a los acicloruros, pero son explosivas y con alcohol, en caliente, dan uretanos y ponen nitrógeno en libertad:



uretano, el cual puede ser saponificado engendrando CO_2 , alcohol y metilamina CH_3NH_2 ; así se tiene una reacción general para obtener de un ácido una amina con un átomo de carbono menos, pasando a través de la hidracida y la acida.

J. Hidroxilaminderivados de los ácidos

La hidroxilamina (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 531) y sus residuos pueden unirse a radicales ácidos para engendrar ácidos hidroxímicos (o hidroxámicos) por ejemplo $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{OH}$ (ácido etilhidroxámico que funde a 59°) y amidoximas $\text{XC} \cdot (\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$. Los ácidos hidroxámicos tienen carácter ácido y se forman por acción de la hidroxilamina sobre las amidas, desprendiendo NH_3 .

Conócese también el cloruro de formiloxima $\text{HC} \cdot (\text{NOH}) \cdot \text{Cl}$ que se obtiene tratando en frío el fulminato de mercurio con HCl , y forma agujas fácilmente descomponibles volátiles y solubles en éter.

Las amidoximas se forman por unión de los nitrilos con la hidroxilamina:



si se emplease ácido cianhídrido se obtendría la **isuretina** $\text{HC}(\text{NOH}) \cdot \text{NH}_2$ (o metanamidoxima o metenilamidoxima o formamidoxima o isuret) que es un isómero de la urea.

VI. Compuestos ciánicos

De algunos de estos compuestos, y especialmente del ácido cianhídrico HCN (usado para matar insectos y parásitos sobre los vegetales), del cianuro potásico y de los ferro y ferricianuros, hemos hablado ya en la *Química inorgánica*, tomo I, página 797 y tomo II, págs. 54 y 492. Ahora vamos a tratar de los numerosos y variados derivados orgánicos del cianógeno, muy interesantes por el hecho de existir a menudo en forma polimerizada y casi siempre en dos formas isómeras que se diferencian notablemente en sus propiedades químicas: los derivados de los nitrilos $\text{X} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ y de los isonitrilos $\text{C} \equiv \text{N} - \text{X}$ (página 359).

Cianógeno $(\text{CN})_2$. Es un gas muy venenoso de olor picante que recuerda al de las almendras amargas; es líquido a -21° y sólido a -34° .

Hállase en los gases de los altos hornos y se dice que abunda en la cola del cometa Halley, que se aproximó a la Tierra en mayo de 1910.

Se obtiene del oxalato amónico o de la oxamida ($\text{CONH}_2 \cdot \text{CONH}_2$) eliminando agua con P_2O_5 en caliente, o bien calentando una solución de sulfato de cobre con KCN; ordinariamente se prepara calcinando el cianuro de plata o de mercurio: $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg} + (\text{CN})_2$; como producto secundario, se forma también un polvo oscuro, el **paracianógeno** $(\text{C}_2\text{N}_2)_x$ o $(\text{CN})_x$.

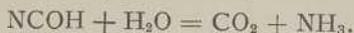
Arde con llama purpúrea, se disuelve fácilmente en alcohol y en agua (4:1) y con el tiempo las soluciones se oscurecen, formando ácido oxálico, ácido fórmico, ácido cianhídrico, NH_3 , urea y depositando *ácido azúlmico* (polvo moreno). Con H_2S forma las *tiamidas*: **ácido rubeanhídrico** $\text{CS}(\text{NH}_2) \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)$ y **ácido flaveanhídrico** $\text{NC} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$.

El **cloruro de cianógeno** $\text{NC} \cdot \text{Cl}$ es importante por muchas síntesis de compuestos ciánicos. Fórmase por acción del cloro sobre el ácido cianhídrico o sobre los cianuros metálicos: $\text{NC} \cdot \text{H} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{NC} \cdot \text{Cl}$. Es un gas incoloro, que se liquida fácilmente y hierve a $15^\circ,5$, tiene olor irritante y es soluble en agua. Con HCl se polimeriza formando *tricloruro de cianógeno* (que funde a 145° y hierve a 190°). Con KOH forma cianato potásico NCOK .

Acido ciánico $\text{NC} \cdot \text{OH}$. Es un líquido de olor penetrante; poco estable, aun a temperatura ordinaria.

Se obtiene destilando por vía seca el ácido cianúrico, y condensando los vapores en una mezcla frigorífica. Ya a la temperatura ordinaria se transforma, con pequeñas explosiones, en una masa blanca, compacta, que es un isómero, *ácido isociánico* polimerizado, esto es, la *ciamelida* $(\text{O} : \text{C} : \text{NH})_x$, la cual por destilación seca regenera el ácido ciánico.

En sus sales es más estable, pero cuando se intenta obtenerlo de ellas por la acción de los ácidos minerales, se saponifica inmediatamente:



Y si se emplea el ácido acético diluido, se obtiene el isómero, ácido cianúrico.

Los derivados alquílicos del ácido ciánico se presentan en dos formas isómeras, engendrando así los *cianatos* $\text{N} \equiv \text{C} - \text{O} \cdot \text{X}$ y los *isocianatos* $\text{O} = \text{C} = \text{N} \cdot \text{X}$.

El *cianato potásico* NCOK forma escamitas blancas solubles en agua y en alcohol. Se obtiene oxidando las soluciones de cianuro potásico con permanganato o bicromato potásico, o bien fundiendo el cianuro o el ferrocianuro de potasio con PbO_2 o MnO_2 ; en efecto: $\text{NCK} + \text{O} = \text{NCOK}$.

Cianato amónico $\text{NC} \cdot \text{ONH}_4$. Es un isómero de la urea, en la cual se puede también transformar. Se obtiene saturando el ácido ciánico con amoníaco. Forma una masa blanca cristalina bastante estable.

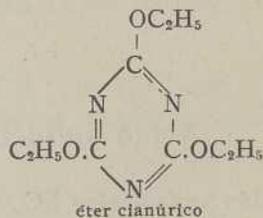
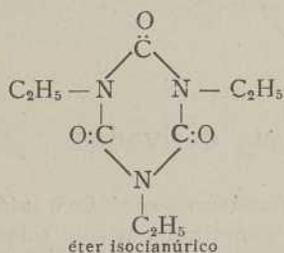
Isocianato de etilo $\text{CO} : \text{NC}_2\text{H}_5$. Se prepara destilando cianato potásico con etilsulfato potásico o con yoduro etílico. Forma un líquido de olor penetrante que hierve a 60° .

No se comporta como un verdadero ester (los verdaderos esteres del

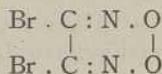
ácido cianúrico no existen) puesto que con álcalis o ácidos no forma alcohol sino etilamina: $\text{CO} : \text{NC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, lo cual demuestra también la constitución del isocianato de etilo, en el cual el nitrógeno está directamente unido al grupo alquílico, y por lo tanto, la constitución no es $\text{N} \equiv \text{C} - \text{OC}_2\text{H}_5$, sino $\text{O} = \text{C} = \text{NC}_2\text{H}_5$.

El isocianato de etilo se descompone inmediatamente con el agua, formando derivados de la urea; también el amoníaco y las bases amínicas dan derivados de la urea.

Acido cianúrico $(\text{NC})_3(\text{OH})_3$. Es un polímero del ácido cianúrico, y como la urea comprende los componentes del amoníaco y los del ácido cianúrico, al calentarla, sola o en corriente de cloro, para eliminar los componentes del amoníaco, quedan los del ácido cianúrico, los cuales se polimerizan para dar origen al ácido cianúrico. Este cristaliza en prismas con $2\text{H}_2\text{O}$, eflorece al aire y se disuelve fácilmente en agua caliente. Con HCl , en caliente, se saponifica lentamente dando NH_3 y CO_2 ; con PCl_5 da el cloruro del ácido cianúrico. Es un ácido tribásico y forma una sal de cobre cristalizada de color violeta; la sal sódica es insoluble en los álcalis concentrados. El ácido cianúrico, como el cianúrico, puede dar dos series de derivados, p. ej. el *éster cianúrico* $(\text{NC})_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, líquido incoloro que por saponificación da alcohol. Es poco estable y se transforma fácilmente en el isómero de la otra serie, *éster isocianúrico* o *éter tricarbimídico* $(\text{CO})_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_3$. Este se forma por polimerización de los ésteres isocianúricos o bien destilando los cianuratos con etilsulfato potásico. Por saponificación da etilamina, lo cual confirma su constitución, evidenciada por la siguiente fórmula de cadena cerrada, que difiere marcadamente de la de los éteres cianúricos:

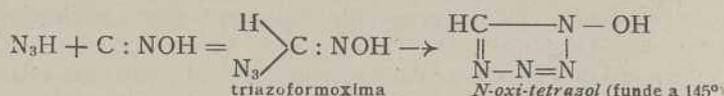


Acido fulmínico $\text{C} : \text{NOH}$. Es fácilmente volátil, pero poco estable y el ácido clorhídrico concentrado lo descompone en hidroxilamina y ácido fórmico, dando como producto intermedio cloroformiloxima $\text{HCCI} : \text{N} \cdot \text{OH}$. *Kekulé* consideraba el ácido fulmínico como un nitroacetónitrilo $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CN}$; *Nef* le atribuyó más tarde la constitución $\text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ con el carbono divalente. El fulminato de mercurio (tomo II, cap. materias explosivas) con bromo da el compuesto



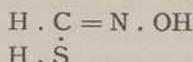
El fulminato de plata es aún más explosivo que el fulminato de mercurio. *F. C. Palazzo* (1907-1910) ha preparado diversos productos de adición

del ácido fulmínico con varios ácidos (HBr, HI, HSCN, HNO₂, N₃H); con ácido nítrhídrico a -12° obtuvo dos isómeros de constitución distinta con probable formación intermedia de triazoformoxima:



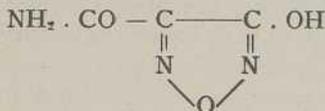
también el otro isómero es quizás un derivado del tetrazol.

L. Cambi (1910), haciendo actuar el ácido sulfhídrico sobre fulminato de mercurio mantenido en suspensión en agua, obtuvo y aisló el ácido formotiohidroxámico previsto por Nef:



El ácido fulminúrico C₃N₃O₃H₃ sería un isómero del ácido cianúrico (véase arriba), y en general se describen dos verdaderos isómeros: 1. El ácido α-isofulminúrico obtenido por Ehrenberg en 1884 tratando primero el fulminato de mercurio en suspensión en el éter, con HCl gaseoso, y por último, con amoníaco conc., sería infusible, insoluble en agua y alcohol y daría coloración roja subida con Fe Cl₃; 2. El ácido β-isofulminúrico, obtenido por Scholvien en 1884, funde a 196°.

C. Ulpiani (1912) sostiene que existe un solo ácido fulminúrico y le asigna la fórmula:



Acido sulfocianico y sus derivados

Acido sulfocianico NC · SH (o ácido tiocianico o rodánico o sulfocianhídrico). Es un líquido amarillo, de olor penetrante, estable solamente en estado anhidro, en mezcla frigorífica, o en solución acuosa muy diluida. A la temperatura ordinaria, se polimeriza formando una masa amarilla. Se obtiene tratandó el sulfocianato de mercurio con ácido clorhídrico.

En solución acuosa concentrada, se transforma en una masa cristalina amarilla de ácido persulfocianico (CN₂S₃H₂).

El sulfuro de cianógeno (NC)₂S se puede considerar como una especie de anhídrido del ácido sulfocianico; pero se obtiene del sulfocianato de plata con yoduro de cianógeno. Forma tablas incoloras de olor irritante y fácilmente solubles.

El ácido sulfocianúrico (NC)₃(SH)₃ es un polímero del ácido sulfocianico y se forma por la acción del sulfuro de sodio sobre el cloruro de cianógeno. Es un polvo amarillo y da sales correspondientes a un ácido tribásico. Su éter trimetflico se forma por polimerización del sulfocianato etflico, calentado a 180°.

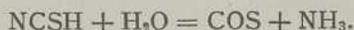
Sulfocianato potásico NC . SK (*tiocianato* o *rodanato* o *sulfocianuro potásico*). Se obtiene fundiendo cianuro potásico con azufre o evaporando una solución de cianuro potásico y sulfuro amónico amarillo, o mejor aún, fundiendo prusiato amarillo con carbonato potásico y azufre; como materia prima se usa hoy día la masa de depuración del gas del alumbrado (*Química inorg.* tomo II, pág. 494). Forma prismas incoloros, solubles en alcohol hirviendo, y mejor en agua, con absorción de calor.

Sulfocianato amónico NC . S(NH₄) (*rodanato amónico*). Cristales tabulares incoloros, solubles en alcohol y solubísimos en agua. Se obtiene calentando CS₂, y NH₃ (véase también la *Química inorgánica*, tomo II, página 494). En caliente se transforma en sulfurea (isómero). Sirve para preparar los otros sulfocianatos. Obtiene en gran cantidad de la mezcla Laming, agotada, del gas del alumbrado (pág. 72), la cual lo contiene en la proporción de 1 a 4 %.

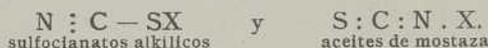
Sulfocianato mercurio (NC . S)₂ Hg. Se obtiene tratando una sal de mercurio con sulfocianato amónico y forma un polvo blanco, insoluble, que por la acción del calor arde hinchándose extraordinariamente (*serpientes de Faraón*).

Sulfocianato de plata. Se precipita en masa blanca tratando el nitrato de plata con sulfocianato amónico, y por esto se emplea esta sal en la volumetría de la plata, usándose como indicador el sulfato férrico, con el cual, como con todas las sales férricas, el NCSNH₄ da una coloración rojo oscura de **sulfocianato férrico** una vez precipitada toda la plata. El sulfocianato férrico con sulfocianato potásico da una sal doble, violeta, (NC . S)₆ Fe K₃.

El H₂S descompone los sulfocianatos: NC . SH + H₂S = NH₃ + CS₂; y el ácido sulfúrico concentrado los descompone también en amoníaco y oxisulfuro de carbono, por adición de agua:



También presenta el ácido sulfociánico dos series isómeras de derivados alquílicos, correspondientes a las dos siguientes fórmulas generales;



Sulfocianato etílico NC . SC₂H₅. Es un líquido incoloro, de fuerte olor alíaceo, que hierve a 142° y es muy poco soluble en agua. Fórmase cuando el cloruro de cianógeno reacciona sobre las mercáptidas o bien destilando el sulfocianato potásico con etilsulfato potásico. Teniendo verdadera constitución de ester, es saponificado por la potasa alcohólica, con formación de alcohol y sulfocianato potásico, pero en algunas reacciones se comporta como sus isómeros los aceites de mostaza. En efecto: el hidrógeno naciente forma el mercaptán, porque el alkilo está unido al azufre, y el ácido nítrico en caliente lo transforma en ácido etilsulfónico.

Sulfocianato de alilo $\text{NC} \cdot \text{SC}_3\text{H}_5$. Hierve a 161° y tiene olor aliáceo; lentamente a la temperatura ordinaria y más rápidamente destilando, se transforma en el aceite de mostaza isómero.

Los **senevoles** (*aceites de mostaza*) se obtienen de los correspondientes sulfocianatos por simple transposición molecular, mediante la acción del calor; fórmanse además por la acción del sulfuro de carbono sobre las correspondientes aminas primarias: $\text{CS}_2 + \text{X} - \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{S} + \text{S} : \text{C} : \text{NX}$, pero se pasa primero por un producto intermedio, sal de la alkilamina del ácido alkilditiocarbámico, que se destila con HgCl_2 .

Los aceites de mostaza se forman también destilando las alkiltiureas con ácido fosfórico o con HCl concentrado.

Su constitución resulta de la formación de aminas primarias que ocurre cuando esos aceites se saponifican: $\text{S} : \text{C} : \text{NX} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{X} - \text{NH}_2$. El ácido isosulfocianico $\text{S} : \text{C} : \text{NH}$, del cual se suponen derivar los aceites de mostaza, no se conoce libre.

El **senevol metílico** $\text{SC} : \text{NCH}_3$ (funde a 34° , hierve a 119°), el **etilico** $\text{SC} : \text{NC}_2\text{H}_5$ (hierve a 134°) y el **propílico** $\text{S} : \text{C} : \text{NC}_3\text{H}_7$ (hierve a 153°) tienen poca importancia. En cambio, es interesante el

Senevol alílico o *aceite de mostaza ordinario* $\text{S} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Prepárase destilando la *sinapis nigra* (*mostaza negra*) con agua. Sintéticamente se obtiene por una de las reacciones generales señaladas. Forma un líquido de olor irritante que recuerda al de mostaza, y levanta ampollas en la piel; es poco soluble en agua y hierve a $150^\circ, 7$.

Cianamida y sus derivados

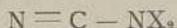
Cianamida $\text{NC} \cdot \text{NH}_2$. Es una sustancia cristalina, blanca, solubilísima en agua, en alcohol y en éter; funde a 40° . Se obtiene haciendo pasar una corriente de cloruro de cianógeno por una solución etérea de amoníaco: $2 \text{NH}_3 + \text{NCCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NC} \cdot \text{NH}_2$. Se forma también desulfurando la sulfurea $\text{NH}_2 - \text{CS} - \text{NH}_2$ con HgO , que se apodera de H_2S .

Se obtiene abundante y pura lixiviando sistemáticamente la calcio-cianamida con agua, y esta solución saturada se neutraliza con ácido sulfúrico, se separa del yeso por filtración, se concentra un poco en el vacío, se filtra otra vez para separar el yeso, se concentra de nuevo, y la masa cristalina que se forma por enfriamiento se trata con éter, el cual deja sin disolver al yeso, a la dicianamida y otras impurezas. Evaporando el éter, queda cianamida pura, con rendimiento casi teórico (*Baum*, 1910).

Con el tiempo, y bruscamente a 150° , se transforma en la dicianidamida polímera. Se comporta a un tiempo como una base débil, formando sales cristalizables poco estables, y como un ácido débil, formando sales metálicas, p. ej. $\text{NC} \cdot \text{NHNa}$, NCNAg_3 , etc.; pero la más importante es la *calcio-cianamida* $\text{NC} \cdot \text{NCa}$, de la cual hemos hablado extensamente en el tomo I de la *Química inorgánica* (pág. 516 y siguientes), a propósito de la

utilización del nitrógeno atmosférico, porque se forma por simple acción del nitrógeno sobre el carburo de calcio incandescente, y constituye un buen abono nitrogenado.

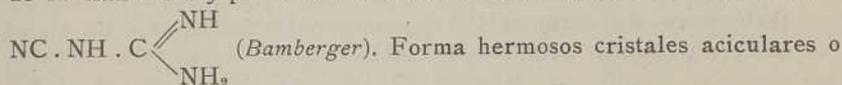
La cianamida, en presencia de ácidos diluïdos, fija una molécula de agua y forma la urea: $\text{NC} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$; con H_2S forma en cambio tiourea. También la cianamida da dos series de derivados alquílicos isómeros, correspondientes a estas dos fórmulas generales:



Los compuestos de la segunda fórmula derivarían de la hipotética *carbodiimida* $\text{HN} = \text{C} = \text{NH}$; y está p. ej. bien caracterizada la *carbodifenilimida* $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} = \text{NC}_6\text{H}_5$, que hierve a 330° .

Dietilcianamida $\text{NC} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Se forma por la acción del yoduro etílico sobre la sal de plata de la cianamida. Su estructura queda demostrada por la saponificación con ácidos diluïdos, porque da CO_2 , NH_3 y dietilamina. Se conoce también la *metil-* y la *etilcianamida* simples.

Diciandiamida $(\text{NC} \cdot \text{NH}_2)_2$ (*param*). Hemos visto ya cómo se forma de la cianamida y por varias reacciones le concierne esta constitución:



pequeños prismas aplastados. Calentada fuerte y rápidamente, se transforma en un polvo blanco insoluble en agua, **melam**, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_4$, o bien $[(\text{NC})_3(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$, es decir, una imida de la melamina, en la cual se transforma con ácido sulfúrico o con amoníaco.

La **melamina** $(\text{NC})_3(\text{NH}_2)_3$ (*cianuramida*) es una substancia básica, cristalina, insoluble en alcohol y en éter. Los grupos amídicos pueden ser substituídos gradualmente por grupos oxhídricos mediante ebullición con ácidos, y así se pasa a la **amelina** $(\text{NC})_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$, luego a la **amelida** $(\text{NC})_3\text{NH}_2(\text{OH})_2$ y por fin al **ácido cianúrico** $(\text{CN})_3(\text{OH})_3$.

Como de costumbre, hallamos en los derivados alquílicos dos series de compuestos, pues se conocen también los derivados de una hipotética *isomelamina* $(\text{CNH})_3(\text{NH})_3$, y entre ellos, los compuestos polimerizados de las alkilcianamidas.

VII. Derivados del ácido carbónico

El verdadero ácido carbónico $\text{O} : \text{C}(\text{OH})_2$ no existe libre, porque no pueden coexistir dos OH unidos al mismo átomo de carbono (pág. 328), pero se supone que existe en solución acuosa; y de todas maneras, las sales correspondientes a aquella fórmula son estables y están bien estudiadas (carbonato y bicarbonato sódico); cóncense además importantes derivados

orgánicos, semejantes a los ya estudiados para los otros ácidos bibásicos (amidas, cloruros, éteres, etc.). Los derivados ácidos son menos estables que los neutros.

Éteres del ácido carbónico

Carbonato etílico $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Es un líquido insoluble en el agua que hierve a 126° y tiene olor agradable. Fórmase por reacción entre el clorocarbonato etílico y el alcohol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{COCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 = \text{HCl} + \text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Obtiénese también del carbonato de plata con yoduro etílico. Existen también éteres mixtos, es decir, con alcoilos diferentes.

Acido etilcarbónico $\text{CO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$. Conócese solamente en estado de sal, p. ej. el *etilcarbonato potásico* $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OK}$, que se obtiene de la solución alcohólica de etilato potásico con CO_2 y forma escamas brillantes que con agua dan alcohol y carbonato potásico.

Cloruros del ácido carbónico

Oxicloruro de carbono COCl_2 (fosgeno). Se ha descrito en el tomo I de la *Química inorgánica* (pág. 701).

Acido clorocarbónico $\text{COCl}(\text{OH})$. Es el cloruro ácido del ácido carbónico, pero no es estable y cuando se pone en libertad se descompone en CO_2 y HCl . En cambio están bien conocidos sus éteres, y así, por la acción del fosgeno sobre el alcohol absoluto se obtiene el **clorocarbonato etílico** $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (o *cloroformiato etílico*): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{COCl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Este éter es un líquido de olor irritante, que hierve a 93° y se descompone fácilmente con agua; úsase en las síntesis orgánicas para introducir el carboxilo en muchas sustancias.

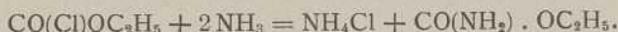
Amidas del ácido carbónico

La amida ácida $\text{OC} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ es el *ácido carbamídico*; la amida neutra $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ es la *urea*.

Acido carbamídico o **carbamínico** $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{OH}$. Se obtiene en forma de sal amónica, *carbamidato amónico* $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4$, por unión directa de CO_2 y NH_3 secos, resultando una masa blanca que ya a 60° se disocia en CO_2 y NH_3 . La solución acuosa de esta sal no precipita las soluciones de sales de calcio a la temperatura ordinaria, porque el carbamidato

de calcio es soluble; pero en caliente, la sal se descompone en CO_2 y NH_3 , y precipita carbonato de calcio.

También se conoce el éter etílico del ácido carbamínico, es decir, el **uretano**, $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, que se obtiene por la acción del amoníaco sobre el éter del ácido carbónico: $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ y más fácilmente tratando el clorocarbonato etílico con amoníaco:

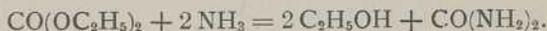


Funde a $48-50^\circ$, es soluble en agua y se usa como *somnifero*.

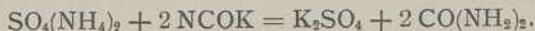
Conócese un *yodouretano* $\text{CO}(\text{NHI})\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, un *etiluretano* (hierve a 175°) $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, un *nitrouretano* $\text{CO}(\text{NHNO}_2) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, un *cloruro de carbamidilo* $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{Cl}$ (funde a 50° y hierve a 61°) y el *imidodicarbonato dietílico* $\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ que es la imida del uretano.

Los derivados del uretano son fácilmente saponificables con los álcalis y en caliente dan amoníaco y urea.

Urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (*carbamida*). Es el último producto de descomposición, por oxidación, de los compuestos nitrogenados en el interior del organismo viviente; el hombre produce diariamente unos 30 gr, y se halla en general en la orina de los carnívoros (donde fué hallada por primera vez), y en otros líquidos animales. Cristaliza en agujas brillantes, es soluble en agua y en alcohol, insoluble en éter; funde a 132° y en el vacío se sublima. Obtiénese del cianato amónico, en caliente, por simple transposición (*Wöhler*): $\text{NC} \cdot \text{ONH}_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. *Escates* (1911) ha demostrado que destilando o sublimando en el vacío la urea, se verifica la reacción inversa, es decir, se forma cianato amónico. Obtiénese también por la acción del amoníaco sobre el carbonato de etilo o sobre el ácido carbamídico:



Otras múltiples reacciones conducen a la obtención de urea; p. ej. la oxidación de la tiourea, la acción del agua sobre la cianamida, etc., mejor en presencia de peróxido hidratado de manganeso, como catalizador en frío (D. R. P. 254474 de 1910 y pat. amer. 796713); se puede también obtener de COCl_2 y NH_3 , etc.; pero la preparación en el laboratorio se verifica tratando con carbonato de bario el nitrato de urea que se forma evaporando la orina en presencia del ácido nítrico, o bien calentando una solución de sulfato amónico con ferrocianuro o cianato potásico:



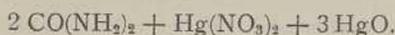
Parece ser que en el porvenir se preparará la urea en vasta escala industrial, según los proyectos de la *Badische Anilin- und Sodafabrik* de *Ludwigshafen* y *Oppau*, después de haber logrado fabricar industrialmente el amoníaco sintético por el proceso *Haber* (*Quim. inorg.* tomo I, página 524) y así teniendo CO_2 en abundancia (formado en la preparación del hidrógeno del gas de agua, necesario para la síntesis del NH_3) se fabricaría económicamente, ya el sulfato amónico con $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, ya la urea en autoclaves con $\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Y como la urea contiene más de 46% de

nitrógeno, se indica su empleo como abono nitrogenado al más elevado título, si se fabricase en competencia con otros abonos.

En caliente se descompone en amoníaco, biuret, ácido cianúrico y amelida. Es fácilmente saponificable por los ácidos, por los álcalis y aun por el agua, en caliente: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$, y es descompuesta por el ácido nitroso y por el hipoclorito sódico:



Tiene simultáneamente las propiedades de una base y de un ácido débiles y por esto da sales con los ácidos (por ejemplo, *nitrato de urea* $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$, soluble en agua, un poco en ácido nítrico, y con ácido sulfúrico concentrado da *nitrourea* $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{NO}_2$, muy ácida), y también con las bases, por ejemplo $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HgO}$, y cristaliza junto con otras sales, por ejemplo $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ y también $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{AgNO}_3$, etc. El nitrato de mercurio precipita cuantitativamente la urea de sus soluciones acuosas neutras, en estado de



La urea da variadísimos *alkilderivados*, p. ej. con éteres cianicos y una amina: $\text{CO}\text{NC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CO}(\text{NH}\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (α -*dietilurea*) que es

isómera de la β -*dietilurea* $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$. Su constitución se determina estudiando los productos de saponificación.

Conócense también *alkilisoureas* $\text{NH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OX} \end{array}$ fácilmente saponificables.

También la **semicarbácida** $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, que se obtiene del cianato potásico e hidrato de hidracina, se puede considerar como un derivado de la urea y hemos ya visto cómo esta base (que funde a 96°) da compuestos cristalizados (las *semicarbazonas*) con las cetonas y con los aldehídos (pág. 370). — La **carbácida** (o *carbohidracida*) $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$ funde a 152° y se obtiene de los éteres del ácido carbónico con hidrato de hidracina.

La *acetilurea* $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ y el ácido *atofánico* $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (no se conoce libre, pero sí sus sales) se obtienen de los cloruros de los ácidos, con la urea.

A la formación de los **ureidos** (combinaciones de la urea con los ácidos mono o bibásicos) pueden contribuir también ácidos divalentes monobásicos y aun alcoholes y ácidos a la vez; así se obtiene el *ácido hidantoinico* $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (o *ácido glicolúrico*), el cual evaporado en

presencia de HCl pierde agua y da la *hidantoina* $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} - \text{CO} \\ | \\ \text{NH} - \text{CH}_2 \end{array}$, que

por saponificación regenera primero al ácido hidantoinico y después da CO_2 , NH_3 y glicocola.

Calentando la urea a 160° , se condensan dos moléculas separando NH_3 y formando el *biuret* $\text{NH} \begin{array}{l} \text{CO} - \text{NH}_2 \\ \text{CO} - \text{NH}_2 \end{array}$, que cristaliza con una molécula de agua y es soluble en agua y en alcohol; en solución alcalina da con un poco de sulfato de cobre una coloración violeta característica.

Derivados del ácido tiocarbónico

Substituyendo más o menos completamente el oxígeno del ácido carbónico por azufre, se obtiene una serie de compuestos, inestables como tales, pero estables en sus derivados alifáticos, que presentan variados casos de isomería estudiados mediante los productos de saponificación. Estos numerosos compuestos sulfurados se pueden reducir a tres tipos según contenga el núcleo $\text{SC} <$ *compuestos tiocarbónicos y tiocarbamidicos*, o el núcleo $\text{OC} <$ *compuestos carbonílicos o carbamidicos*, o en fin el grupo $\text{H} . \text{N} : \text{C} <$ *compuestos imidocarbónicos e imidocarbamidicos*.

Los principales compuestos de estos tipos son los siguientes, bien estudiados en sus derivados alifáticos:

Ácido tritio carbónico . . .	$\text{SC}(\text{SH})_2$	Ácido ditiocarbonílico . . .	$\text{CO}(\text{SH})_2$
> ditiocarbónico . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OH} \end{array}$	> monotiocarbonílico . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OH} \end{array}$
> monotiocarbónico . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$	> monotiocarbonilamídico	$\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{array}$
> ditiocarbamídico . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{array}$		
> monotiocarbamídico . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{array}$		
Tiocarbamida	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ácido imidoditiocarbónico .	$\text{HN} : \text{C}(\text{SH})_2$
Tiofosgeno	$\text{SC} : \text{Cl}_2$	> imidomonotiocarbónico	$\text{HN} : \text{C} < \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OH} \end{array}$
Cloruro de tiocarbamidilo . . .	$\text{SC} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$	> imidotiocarbamídico	$\text{HN} : \text{C} < \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{SH} \end{array}$

Tiofosgeno SCCl_2 (*sulfocloruro de carbono*). Es un líquido rojo, que da humos al aire y ataca las mucosas, hierve entre 68 y 74° . Se prepara haciendo obrar el cloro sobre sulfuro de carbono y reduciendo luego con cloruro estannoso el producto intermedio $\text{CCl}_3 . \text{SCl}$. Es más estable al agua que el fosgeno, y con amoníaco en vez de dar tiourea da sulfocianato amónico.

Ácido tritio carbónico CS_3H_2 . Se obtiene como sal sódica por acción del sulfuro de carbono sobre sulfuro sódico. El ácido libre es un aceite pardo, inestable, y su *éter etílico* $\text{SC}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ es un líquido que hierve a 240° .

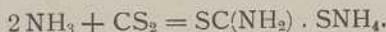
Xantogenato potásico $\text{SC} \begin{array}{l} \text{SK} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Es el éter de la sal potásica del ácido ditiocarbónico. Fórmase por la acción del CS_2 sobre $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$. Cristaliza en agujas brillantes, solubles en agua y menos en alcohol. Con

sulfato de cobre da xantogenato de cobre, polvo amarillo inestable, usado para la tintura con índigo.

Acido xantogénico o xantónico $\text{SC} \begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Se pone en libertad

separándolo de su sal potásica y forma un aceite insoluble en agua; se descompone fácilmente en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y CS_2 .

Acido ditiocarbamídico $\text{SC}(\text{NH}_2)\text{SH}$. Se obtiene como sal amónica por acción del amoníaco sobre una solución alcohólica de CS_2 :



En estado libre, este ácido forma un aceite rojizo inestable (da $\text{SH}_2 +$ ácido sulfocianico) y su éter etílico $\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ es el *ditiouretano*, mientras que el *tiouretano* sería $\text{OC}(\text{NH}_2)(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$ y su isómero es la *xantogenamida* $\text{SC}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

El *etil ditiocarbamido de etilamina* $\text{SC}(\text{NHC}_2\text{H}_5)\text{SHNH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ se forma de manera análoga por la acción del CS_2 sobre la etilamina; en caliente da luego *dietiltiourea* $\text{SC}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, de la cual se obtiene una sal mercuríca que con agua, en caliente, da el correspondiente senevol, mientras los ácidos alkilditiocarbamídicos obtenidos con aminas secundarias no dan después aceite de mostaza.

Tiocarbamida $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (*tiourea* o *sulfurea*). Calentando el sulfocianato amónico a 130° , se forma sólo en parte tiourea, porque la reacción es reversible. Forma cristales que funden a 172° ; es soluble en agua y en alcohol, con reacción neutra; tiene sabor amargo. Por saponificación se descompone en CO_2 , H_2S y NH_3 . Como ya vimos, el permanganato la transforma en urea, el óxido de mercurio en cianamida, y la potasa alcohólica a 100° en sulfocianato de potasio y NH_3 . Compórtase al mismo tiempo como ácido y como base débil y a veces sus derivados corresponden a la fórmula tautómera $\text{HNC} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SH} \end{matrix}$ (*ácido imidotiocarbamídico* hipotético).

Una fábrica francesa y una alemana, producían anualmente unos 10000 Kg de tiourea, destinada únicamente a preservar de la corrosión a la seda cargada, usando el procedimiento *Gianoli*; y así, mientras mucho tiempo atrás la tiourea costaba hasta 50 pesetas el Kg, en la anteguerra se producía a 7 u 8 pesetas el Kg.

Conócense además la *acetiltiourea*, la *sulfhidantoina*, etc., etc.

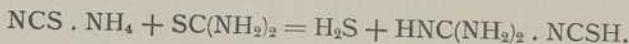
Guanidina y derivados

Guanidina $\text{NH} : \text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ (*imidourea* o *imidocarbamida*). Forma cris-

tales fácilmente solubles en agua y en alcohol; es una base fuerte que absorbe ácido carbónico del aire, pero es salificada por un solo equivalente

de ácido. Las sales con ácidos grasos, en caliente, se transforman en *guanaminas*, que dan cristales de forma especial.

Obtiénese calentando la cianamida con yoduro amónico: $\text{NH}_4\text{I} + \text{CN} \cdot \text{NH}_2 = \text{HNC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HI}$; y mejor aún en estado de sal sulfocianica, calentando la tiourea a 190° con sulfocianato amónico:



Obtiénese pura de la diciandiamida, con agua regia (*C. Ulpiani*, 1907).

La guanidina se saponifica fácilmente formando primero NH_3 y urea y luego CO_2 y NH_3 .

El *nitrate de guanidina* $\text{HNC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ tratado con H_2SO_4 concentrado se transforma en *nitroguanidina* $\text{HNC}(\text{NH}_2)(\text{NHNO}_2)$ y ésta da por reducción la *amidoguanidina* $\text{HNC}(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)$, la cual, por saponificación con álcalis o con ácidos, se descompone en hidracina $(\text{NH}_2)_2$, en NH_3 , y en CO_2 , mientras que con el ácido nitroso da **diazoguanidina** $\text{HNC}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}_3$ (o *imidocarbamidada*), la cual es desdoblada por los álcalis en ácido nítrhídrico N_3H (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 530) y cianamida.

De la amidoguanidina se puede obtener la **azodicarbonamida** $\begin{matrix} \text{N}-\text{CONH}_2 \\ | \\ \text{N}=\text{CONH}_2 \end{matrix}$ y también la **hidrazodicarbonamida** $\begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CONH}_2 \end{matrix}$.

La **glicociamina** $\text{HNC} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ se forma por la unión de la

glicocola con la cianamida y si pierde agua se obtiene la *glicociamidina*

$\text{HN} : \text{C} \begin{matrix} \text{NH}-\text{CO} \\ | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$; si en vez de la glicocola se hace reaccionar su metil-

derivado, se llega a la *sarcosina* $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCH}_3$ (funde a 115° y es neutra) y de manera semejante a la *creatina* y a la *creatinina*.

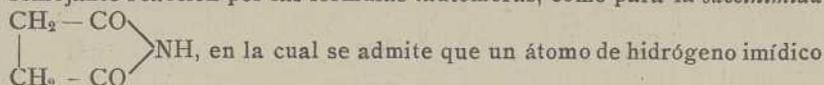
Creatina $\text{HNC} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. Se obtiene del extracto de

carne, porque es un componente estable de los músculos. Tiene reacción neutra, es soluble en agua caliente y difícilmente en alcohol; cristaliza con una molécula de agua, tiene sabor amargo y calentada con los ácidos pierde una molécula de agua de constitución y forma la creatinina; y por saponificación completa forma urea y sarcosina.

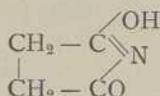
Creatinina $\text{HCN} \begin{matrix} \text{NH}-\text{CO} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \end{matrix}$. Es una base energética, muy solu-

ble en agua, con la cual puede regenerar la creatina. Es uno de los componentes de la orina y forma una sal doble de zinc insoluble en agua, característica, por unión de dos moléculas de creatinina con una molécula de ZnCl_2 . Por saponificación da NH_3 y metilhidantoína.

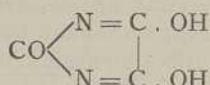
semejante reacción por las fórmulas tautómeras, como para la *succinimida*



debe ser muy movable y se corre hasta unirse al oxígeno del grupo carbonílico inmediato, formando un doble enlace entre carbono y nitrógeno y engendrando un grupo oxhidrónico ácido capaz de salificarse con metales; la fórmula tautómera de la *succinimida* sería pues:



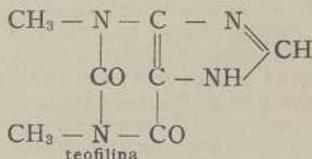
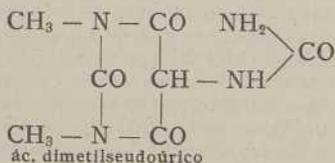
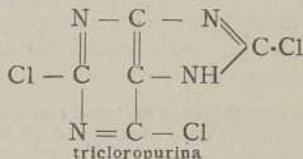
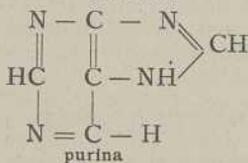
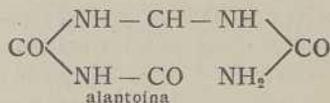
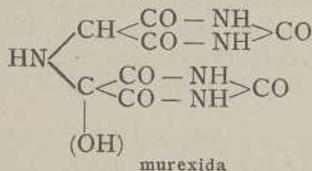
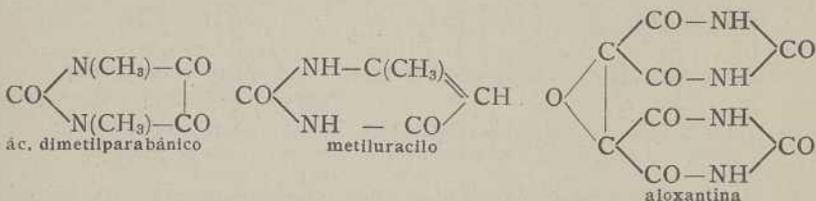
y la del *ácido parabánico*:



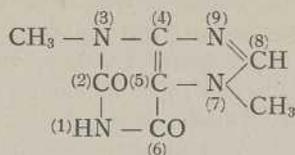
y análogamente para el *ácido úrico* y para el *ácido barbitúrico* que funciona como ácido bibásico (pero quizás deba atribuirse la acción ácida de esta substancia al hidrógeno del grupo metileno CH_2).

En la Naturaleza se encuentran algunos diureidos, p. ej. en el guano, en la orina y en los músculos de los carnívoros, en los excrementos de las serpientes, en las concreciones articulares y en algunas plantas (teobromina del cacao, cafeína, etc.).

He aquí las fórmulas de constitución de los diureidos más importantes:



Teobromina (3-7-dimetil-2-6-dioxipurina) $C_7N_4H_8O_2$ (dimetilxantina)



se extrae con alcohol hirviente del cacao (1) desengrasado y amasado

(1) **Cacao y chocolate.** En el comercio se encuentra el cacao en forma de gruesas semillas violáceas procedentes de la planta *theobroma cacao* que crece en las Antillas, en México, en Guatemala, en Java, en Bornéo, en Esmeralda (Ecuador), etc. Los frutos maduros, rojos o castaños, parecen cohombros y contienen 50-60 semillas como habas; las semillas se separan de la pulpa, se amontonan en barriles por 4 ó 5 días para iniciar la fermentación, que aumenta el aroma, y después se desecan al sol. La composición química varía mucho de una variedad a otra: substancia grasa (*manteca de cacao*) 40-55%; substancias proteicas 10-18; celulosa 3-6; azúcares y almidón 8-15; teobromina 0,8-2,5%; cenizas 3-4%. La *manteca de cacao* se extrae exprimiendo fuertemente en caliente las semillas; forma una masa amarillenta, de olor agradable, que funde a 29-31° y contiene los glicéridos de los ácidos aráquico, palmítico, oleico, esteárico y laurínico.

Para fabricar el *chocolate* se limpian primero las semillas en cribas especiales; luego se tuestan ligera y cautamente por 30-40 minutos para poder separar la cascarrilla con facilidad; sigue la molienda en morteros o en cilindros rotativos, donde la harina obtenida se amasa con azúcar y se trabaja largo tiempo sobre rulos de piedra calentados, agregando los varios ingredientes y perfumes para obtener los diversos tipos de chocolate; la masa homogénea se pasa a los moldes. Un buen chocolate contiene de 40 a 60% de cacao; el resto está formado por azúcar, y las clases ordinarias contienen 10 a 15% de fécula.

El consumo de cacao se puede en cierto modo deducir de la importación del mismo en las siguientes naciones:

	E. U. de Amér.	Alema- nia	Ingla- terra	Francia	Holanda (¹ / ₂ reexp.)	Bélgica (¹ / ₂ reexp.)	España	Suiza	Italia
1907	Q. 392390	345154	259000	231804	228700	59630	56518	71242	14555
1910	» 525456	439413	320460	250758	342285	98812	55172	90890	18858
1912	» 694468	550846	341448	268903	418580	130229	52413	103420	24318
1913	» 706600	528783	355431	276103	468100	116200	61663	102482	24574
1914	» 804794	—	424158	260854	523745	—	69110	100783	22753
1916	» 1100500	—	902365	371724	211120	—	75038	147048	67445
1918	» —	—	—	—	—	—	90777	—	58630

La cosecha de cacao en las colonias inglesas de la Costa de Oro ha aumentado de 57700 quintales en 1904 a 406400 en 1911; en las colonias alemanas, especialmente en Camerón, la cosecha de 14540 quintales en 1905, se elevó a 55000 quintales en 1912.

El cacao importado por *España* en 1918 provenía preponderantemente de Fernando Póo, Posesiones portuguesas de Africa, Venezuela y Ecuador; pero en 1909 Ecuador ocupaba el segundo lugar.

Italia importó y exportó las siguientes cantidades de *chocolate*:

		1908	1910	1913	1914	1916	1918
importac.	Q.	10900	15000	20784	16269	8756	2111
por	L.	—	4500000	5404000	—	—	1478000
exportac.	Q.	2300	2300	2732	3086	3623	3362
por	L.	—	767600	—	956660	1738600	2689600

El precio del cacao antes de la guerra europea era de unas 200 ptas. quintal (excluido el derecho de importación, que en Italia se elevaba a 100 liras).

Los aranceles de aduana para *España* señalaban (hasta 1920) los siguientes

con cal. Por síntesis se obtiene tratando la sal de plomo de la xantina con yoduro de metilo o del ácido metilúrico con oxiclóruo de fósforo. Forma cristallitos blancos sin agua de cristalización, de sabor amargo, poco solubles en agua, en éter y en alcohol. A 290° se volatiliza sin fundir; se disuelve en los ácidos y en los álcalis. Se comporta como ácido y como base débil. La sal de plata con ICH_3 da la *cafeína*. Con ácido nítrico concentrado, cloro y amoníaco da la misma reacción que la cafeína (v. más adelante). La teobromina se usa en medicina como estimulante y diurético, aislada o en forma de diversas sales. Antes de la guerra europea costaba á unas 90 ptas. el Kg.

Cafeína o teína $\text{C}_8\text{H}_{10}(\text{CH}_3)_3\text{N}_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})$. Químicamente es la *trimetil-xantina* o *metilteobromina* (v. la constitución en la pág. 566). Es un alcaloide que se forma en los granos del *café* (1) en cantidad variable (0,5-2 %);

derechos de entrada: cacao en grano, sin tostar, y la cáscara de cacao, producto y procediendo directamente de Fernando Póo, 50 ptas. % Kg; id. de otras procedencias, 120 ptas. % Kg; cacao tostado, molido o en pasta y la manteca de cacao, 200 ptas. % Kg; chocolate, 3 ptas. por Kg. La *importación española* de chocolate, que en 1913 había sido de 55041 Kg por 178883 ptas., se había reducido en 1918 a 3603 Kg por 11710 ptas. y en 1919 a 886 Kg por 2880 ptas., proveniente en preponderancia de Suiza y Francia, casi en partes iguales. En cambio la *exportación española* de chocolate, que en 1913 fué de 34668 Kg. por 104004 ptas., ascendió en 1917 a 144755 Kg, en 1918 a 411216 Kg y en 1919 a 393533 Kg por 1180599 ptas., destinado casi por mitad a Francia.

(1) **Café**. Se encuentran en el comercio las semillas de cafeto, rubiácea (*Coffea arabica*) que crece espontáneamente en la Etiopía meridional y en Arabia y se cultiva en vasta escala en las Indias, en las Antillas, en Madagascar, en América meridional. Es una planta de 6 a 9 m de altura, siempre verde, de forma piramidal, con ramas griseas y hojas lanceoladas; las flores (en la base de las hojas) son blancas, semejantes al jazmín y de olor agradable. Los frutos son drupas semejantes a guindas con epicarpio de color que varía del amarillo al verde, al rojo y al pardusco, y el mesocarpio es amarillo, pulposo, de sabor agradable; el endocarpio está dividido en dos celdillas envueltas por una membrana coriácea y en cada una se encuentra una semilla que a su vez tiene una cara convexa y la otra plana atravesada por un surco, y está cubierta por una película friable; el endosperma (albumen) es córneo, amarillento o verdoso.

La forma de las semillas varía con la clase del café (*Coffea mauritiana*, frágil; *laurina*, liberica, etc.). El Moka es de granos pequeños, el australiano tiene granos grandes y el café de las Antillas tiene tamaño intermedio.

Los granos de café están formados por celulosa (18 %), substancias grasas (12 %), substancias gomosas y azúcares (10 %), substancias nitrogenadas (12 %), sales minerales (4-5 %), un tanino (*ácido cafetánico* 8 %), cafeína (0,8-1,3 %), *cafearina*, agua (11 %). Con la torrefacción se desprende el aroma y pierde 15-20 % de su peso, pero aumenta en $\frac{1}{3}$ el volumen, el azúcar se carameliza, la celulosa se carboniza en parte, y se forma un aceite pardo, más denso que el agua, soluble en éter, que constituye la parte aromática (*cafeona*); el *café torrefacto* o tostado contiene por término medio 1,5 % de agua, 13 % de substancias nitrogenadas, 0,8 % de azúcares, 13,5 % de grasas, 4,8 % de cenizas, 0,9 % de cafeína y 46 % de substancias no nitrogenadas; al agua caliente este café cede hasta 25 % de su peso.

Los métodos de recolección y preparación influyen en la calidad del café; con el método común o *en seco* los frutos se hacen secar al sol para liberarlos de la membrana pergaminácea y parte de la película plateada, mediante batido con máquinas descortezadoras. Pero hoy día es más usado el *método húmedo* en las Indias y en el Brasil, con el cual los frutos frescos se transportan con una corriente de agua a las máquinas despulpadoras, de discos o cilindros giratorios y acana-

las hojas de las plantas de café contienen hasta 1,30 %, pero se forma en

lados o dentados, y así las semillas quedan revestidas tan sólo del pergamino y de un poco de pulpa que se elimina por fermentación y subsiguiente lavado; por último las semillas se desecan al sol o en estufas y así se pueden liberar también del pergamino con aparatos descorticadores. De 100 Kg de frutos frescos se obtienen unos 20 Kg de semillas comerciales, que se abrillantan agitándolas en sacos o en aparatos levigadores en seco, en los cuales muchos agregan colores en polvo fino (indigo, ultramar, sales de cromo, curenina, grafito, etc.).

El mayor impulso recibido por el cultivo del café lo ha dado el Brasil que actualmente produce hasta 800 000 t (más de tres cuartos de la producción mundial). El café de las Antillas más apreciado es el Puerto-Rico.

Las principales variedades comerciales del café reciben denominaciones del lugar de origen: de la Arabia y del Africa proviene el *Moka* en pequeños granos redondeados, gris verdosos; se exporta de Moka, Hodeida, Aden, Somalia, Harrar, Abisinia, Egipto; el moka levantino proviene del Cairo; de las islas de la Reunión proviene el tipo *Bourbon*, de semilla oval, gruesa, verde amarillenta, muy apreciado en Francia; de Senegambia y Gabón proviene el *moka de Africa* o Río Núñez en pequeños granos redondeados; el *Liberia* es de granos muy gruesos; otras variedades son el *Madagascar*, el *Nossi Bé*, el *Mayotte*, el *Natal*. De las Antillas llega el *Puerto Rico* de granos gruesos, ovals, largos de color verdoso, hasta azulenco; el *Santo Domingo* o *Haití* es de color azulado subido; el *Jamaica* es parecido al anterior; el *Cuba* es parecido al Puerto Rico; el *Habana* con roturas en partes desiguales y a veces con sabor de tierra; el *Guadalupe* es mejor y el *Martinica* es bastante raro. De la América septentrional y central llega el *café mexicano* de color verde azulado, preparado por vía húmeda; el *Guatemala* de color verde obscuro azulado; el *Costa Rica* de color verde grisáceo muy apreciado por su aroma. De la América meridional viene el *café Brasil* en granos cortos, verdosos, y es el de mayor importancia en el comercio mundial en sus variedades *Río*, *Santos* (y *Campinas*), elaborado por vía húmeda; menos importantes son el *Venezuela*, el *Colombia*, *Guayana*, *Bolivia* y el *Yungas* muy fino, pero raro. De las Indias orientales y de Oceanía se tienen el *Java* de granos muy gruesos (casi tanto como el *Liberia*) de color pardo amarillento (con muchas variedades), el *Ceylán* que si no se somete a un buen cernido tiene sabor y olor desagradables, el *India*, el *Malabar*, etc.

He aquí la producción de algunos países:

	Brasil	Otros países americanos	Asia y Oceanía (menos Arabia)	África y Arabia	En el mundo
1900-1901 t	675 700	170 000	46 100	11 300	910 000
1904-1905 »	632 000	181 400	39 500	8 200	861 000
1909-1910 »	1 150 000	36 000	26 000	1 500 (?)	1 300 000
1913-1914 »	680 000	85 000	36 000	1 000 (?)	850 000 (?)

En 1902 el consumo medio anual por habitante era: Holanda 6,6 Kg; Noruega 5,3; Suecia 5,2; Estados Unidos de América 5,1; Bélgica 4,7; Dinamarca 3,4; Alemania 3; Francia 2,2; Austria 0,9; Italia 0,5; España 0,5; Inglaterra 0,43.

Desde 1902 el consumo en las diversas naciones se mantiene constante o bien tiende a disminuir, como puede verse en las cifras de importación de los principales Estados (pero en Italia tiende a aumentar):

	Alemania	Inglaterra	Francia	Bélgica	Holanda	E. U. de A.	Italia	España
			⁽¹⁾ / ₃ export.		⁽²⁾ / ₃ export.			
1907 t	189 600	58 596	101 570	113 350	117 857	426 487	21 476	11 292
1910 »	171 000	47 600	112 000	50 000	120 000	364 876	25 287	12 838
1912 »	171 000	34 200	111 240	50 000	116 250	427 516	27 627	13 378
1913 »	168 000	43 000	115 280	53 480	144 950	387 000	28 659	15 129
1914 »	—	52 680	116 420	—	124 950	458 620	28 197	13 733
1916 »	—	82 880	153 000	—	89 000	529 297	48 961	16 383
1918 »	—	—	—	—	—	—	51 638	16 373

En 1900 Italia importó 141 000 quintales de café, 227 600 quintales en 1908, 253 000 en 1910 por 26 552 000 liras (unos ¹/₂ del Brasil); el derecho de entrada era

más abundancia en las hojas de las plantas de te (1,2-4 %) (1), en la *nuez de*

de 150 liras por quintal hasta 1909; después fué ligeramente reducido. Para dar una idea del valor comercial de las diversas clases de café, he aquí algunos precios de anteguerra sobre el mercado de Génova, excluido el derecho de aduanas: Moka 200 liras quintal, Puerto-Rico 180, Perú 125, Salvador 140, S. Domingo 110 (lavado 150), Santos 105, Río 95, Bahía 90.

En 1919 el café en Italia se hizo monopolio del Estado y el precio en enero de 1920 fué elevado a 18-22 liras el Kg para la venta al detalle (según la calidad); antes de la guerra se pagaba a 4,50-6 liras (comprendido 1,50 liras de derechos de aduanas).

España en 1919 importó 7772 Kg de café de Fernando Póo y 19217602 Kg por 37474324 ptas. del extranjero, especialmente de Venezuela, Brasil, Puerto Rico, México, Colombia y Posesiones portuguesas de Africa. La exportación española de café en 1919 fué de 59058 Kg por 177174 ptas.

En España el derecho de entrada era hasta 1920 de 105 ptas. % Kg para el café en grano, sin tostar, producto y procedente directamente de Fernando Poo; de 140 ptas. % Kg para el mismo de otras procedencias; y de 250 ptas. % Kg para el café tostado, molido, la achicoria tostada y sin tostar y otros productos semejantes.

Substitutivos del café. Hoy día los sucedáneos del café son numerosísimos y el consumo es importante y va siempre en aumento. Ordinariamente no contienen cafeína y se obtienen de la torrefacción de diversas substancias: raíces, frutos sacarinos, cereales, semillas de leguminosas, etc.; al tostarlas, las substancias sacarinas forman caramelo y otras substancias amargas que dan color, sabor y olor a las respectivas decocciones acuosas. El *café de achicoria* se obtiene por torrefacción de las raíces de *Cichorium intybus sativum* y hacia el fin de la torrefacción se agrega un poco de grasa o melaza para dar brillo a los trozos de raíz que luego se muelen y el polvo se comprime en paquetes. La composición media es: agua 8 %, substancias nitrogenadas 7, grasas 2,5, azúcares 16, substancias extractivas no nitrogenadas 52 % (de ellas 9 % indulina y 12 % caramelo), celulosa 10 y cenizas 5 %; la parte soluble en agua forma aprox. 65 %. En 1908 se producían en Italia 43000 quintales de café de achicoria a 50 liras el quintal.

Existen también en el comercio el *café de remolachas*, de *zanahorias*, de *grama*, etc., mezclados con café de achicoria.

La *esencia de café* o *extracto de café holandés* se obtiene caramelizando la melaza.

Es muy usado en Alemania y en Austria el *café de higos* obtenido tostando los higos secos de desecho; a menudo se mezcla con *café de dátiles*, de *algarrobas*, de *altramuces*, de *trigo*, de *centeno*, de *cebada*, de *maíz*, de *malta* (cebada), de *bellotas*, de *castañas* (hasta de *castañas de Indias*), de *cacahuete*, etc.

Los substitutivos se distinguen del café examinándolos al microscopio, y por el escaso contenido en substancias grasas (1-3 %) mientras que el café contiene hasta 14 %) y por la abundancia de substancias sacáricas (3-50 %), mientras el café tiene 2 % como máximo.

Italia importó 12840 quintales de café de achicoria y otros sucedáneos en 1909; 9600 quintales en 1911 y 13800 quintales en 1913 por 400000 liras. La exportación española de achicoria en 1919 fué de 1244528 Kg por 1368981 ptas. especialmente destinada a Suiza, Argentina y Francia.

(1) **Te.** Es un arbusto siempre verde de las cameliáceas o teáceas (*Thea viridis*, *Thea bohea* y *Thea assamica*). Se cultiva en China, Japón, Indias inglesas, Java, Ceylán, Brasil; las hojas (semejantes a las de sauce blanco) contienen varias enzimas; pero la importante es una oxidasa que en ciertas condiciones de temperatura y humedad transforma la substancia verde en substancia negra (es decir, las substancias tánicas son oxidadas). La oxidasa es más sensible al calor que las otras enzimas que producen el aroma, y por lo tanto si en la confección de las hojas de te no se excede una hora de calefacción a la temperatura de 70° para el te verde y 80° para el te negro se consigue la máxima producción de aroma, una disminución de tanino (oxidado) y tefna (volatilizada) y un aumento de substancias solubles (S. Sawamura, Tokio 1912). La preparación del *te negro* se

cola que contiene hasta 2.3 ‰, en las hojas de *mate* (o *te del Paraguay*) que contiene aprox. 1 ‰, en la pasta de *guarana* (formada con las semillas de *Paullinia sorbilis Martius del Brasil*) que contiene de 3 a 5 ‰.

Industrialmente la cafeína se puede extraer del café, del *te* o de las hojas del *mate*, donde se halla en parte combinada con ácido tánico, desdoblando este último simplemente con agua y luego tratando con clorofórmico que la disuelve fácilmente (del café se puede extraer directamente con benzol, el cual disuelve también el aceite, y una vez evaporado el benzol, la cafeína se separa con agua y el aceite queda insoluble). Los residuos de *te* se pueden extraer directamente con disolventes, aun con alcohol, y no siempre es necesario un previo empaste con cal, como se hace con la pasta de *guarana*, antes de tratarla con alcohol. Durante la guerra europea en Italia se obtuvo algo de cafeína extrayéndola del hollín condensado en las chimeneas de los aparatos usados para la torrefacción del café.

obtiene dejando secar y reblandecer al sol las hojas, se enrollan fuertemente sobre sí mismas, se extienden luego en estratos cubriéndolas con paños húmedos para acelerar la fermentación que transforma la substancia verde en substancia negra. Con el enrollamiento se rompen las células y se exprime jugo que facilita la fermentación; terminada ésta (en pocas horas), se extiende el material sobre planchas de hierro calentadas al fuego directo o sobre parrillas calentadas con aire caliente (no excediendo de 80°). Para preparar el *te verde* las hojas secadas se someten a una rápida acción de agua hirviendo o de vapor para destruir las oxidasas, respetando las restantes enzimas más resistentes que dan el aroma y así el color verde persiste. El *te* así preparado se conserva en cajas bien cerradas forradas de papel de estaño para que no absorba olores extraños.

De 4 Kg de hojas se obtiene 1 Kg de *te* seco.

Comercialmente se agrupan las diversas variedades en tres tipos: verdes, negros y perfumados; estos dos últimos han experimentado sólo un principio de fermentación. El alcaloide excitante es la *teína*. El mejor infuso de *te* se obtiene macerándolo primero durante media hora en agua fría y vertiendo después el agua hirviendo, sirviendo el infuso antes de que sea demasiado subido de color y excesivamente tánico (se emplean 20 gr de *te* por 1 litro de agua hirviendo poco dura).

La *producción mundial* de *te* es de unos 6 millones de quintales, dados casi exclusivamente por Asia (55 ‰ de China, el resto por la India inglesa, 1200000 quintales, Ceylán 850000 quintales, Japón 280000 quintales, Formosa, Java).

El consumo viene dado por las siguientes importaciones de las principales naciones:

	Inglaterra (% export.)	Rusia	E. U. de A.	Francia	Holanda	Bélgica (% export.)	España	Italia
1907	Q 1438457	928564	449586	11549	41743	7657	1425	735
1910	» 1505222	701723	445012	12606	49696	7491	1559	736
1912	» 1637710	685093	447722	13090	55080	10510	1871	869
1913	» 1655800	758134	403777	12067	54668	5862	2144	949
1914	» 1687050	782706	441661	19800	64612	—	1219	747
1916	» 1713057	784000	475221	26445	81850	—	2017	1064

En 1913 las importaciones fueron: Canadá 163000 quintales, Austria 20000, Dinamarca 4665, Rumanía 3500, Suiza 5275, Argentina 18800, Chile 17460, Persia 47700, Australia 169400.

Antes de la guerra europea el *te* se vendía en Italia de 4 a 8 liras según la calidad, comprendiendo el derecho de aduanas de 2,50 liras el Kg.

En España el derecho de entrada del *te* y sus imitaciones y la hierba *mate* era hasta 1920 de 150 ptas. por quintal.

La importación española en 1919 fué de unos 1800 quintales proveniente en especial de las Posesiones inglesas en Asia y de China.

Sintéticamente la cafeína se puede preparar metilando con yoduro metílico y sosa cáustica la 3-metilxantina o la 1-7-dimetilxantina (paraxantina), o bien la 3-7-dimetilxantina (teobromina).

La cafeína pura se presenta en agujas blancas, sedosas, inodoras, de sabor amargo; a 100° pierde la molécula de agua de cristalización; se sublima fácilmente y funde a 228-230°. Es muy soluble en cloroformo, algo en agua hirviente, poco en el alcohol y en el agua fría y muy poco en el éter; se disuelve en los ácidos formando sales cristalizables poco estables. Calentada ligeramente con un poco de agua de cloro y ácido nítrico concentrado, hasta sequedad, deja un residuo amarillo rojizo que con un poco de amoníaco da una coloración característica violeta purpúrea. Antes de la guerra costaba a 50 ptas. el Kg; pero durante la guerra se llegó a vender en Italia hasta a 300 liras el Kg.

Guanina $C_5N_5H_5O$. Es una base bivalente, pero da también sales con las bases. Forma un polvo blanco insoluble en agua, soluble en NH_3 . Si se oxida con clorato potásico y HCl da CO_2 , ácido parabánico y guanidina.

Xantina $C_5N_4H_4O_2$. Polvo blanco que actúa a la vez como ácido y como base. Obtiene de la guanina con ácido nitroso; su sal de plomo con ICH_3 da la teobromina.

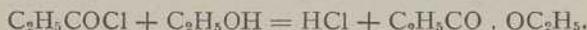
Adenina $C_5N_5H_5$. Forma agujas brillantes; es una base que se extrae de las hojas de te, del páncreas del buey y se forma por desdoblamiento de la nucleína de los núcleos de las células, lo cual demuestra su importancia fisiológica.

VIII. Éteres de los ácidos

(Aceites, grasas, ceras, bujías, jabones)

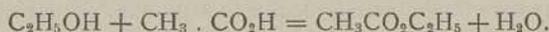
En la página 353 y siguientes hemos estudiado ya los éteres compuestos o ésteres de los alcoholes con ácidos minerales y ahora vamos a completar ese estudio con el de los éteres resultantes de la substitución del hidrógeno típico de los ácidos orgánicos por un radical alcohólico. Se pueden obtener variados isómeros haciendo reaccionar recíprocamente los alcoholes correspondientes a los ácidos y viceversa, y así p. ej. el butirato metílico será isómero tanto del propionato de etilo como del formiato butílico y del acetato propílico. Pero estudiaremos especialmente los ésteres de la glicerina (*glicéridos*), porque constituyen la base de la industria de las grasas, de los aceites, de los jabones y de las bujías.

Preparación. Se pueden obtener los éteres por los métodos generales ya descritos, p. ej. haciendo reaccionar los anhídridos o los cloruros de los ácidos sobre los alcoholes o sobre los alcoholatos sódicos:



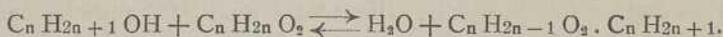
Fórmanse también por la acción del yoduro del alcohol sobre la sal de plata del ácido o bien tratando una solución alcohólica caliente del nitrilo del ácido con HCl gaseoso.

Lentamente en frío y más rápidamente, pero no por completo, en caliente, reaccionan los alcoholes sobre los ácidos para formar los éteres compuestos:



Prácticamente se preparan de la manera siguiente: Se mezcla el ácido orgánico bien seco con un exceso de alcohol absoluto, se hace burbujear HCl seco hasta saturación de la mezcla, se deja algún tiempo en reposo en sitio templado y luego se vierte en agua; el éter se separa insoluble después de neutralizar el líquido acuoso con álcali en frío.

Probablemente en esta reacción se forma como producto intermedio cloruro ácido $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCl}$, y este último, que con agua podría dar la reacción inversa, en presencia de un exceso de alcohol forma el éter. De todos modos, la esterificación nunca es completa porque la reacción es reversible, y tanto el ácido clorhídrico como los demás ácidos inorgánicos, como el sulfúrico, aun en estado de dilución, se comportan como verdaderos *catalizadores húmedos* (Berthelot 1879, V. Meyer, E. Fischer y Speier 1895, Senderens y Aboulenc, Sabatier y Mailhe 1909-1913):



Al cabo de algún tiempo, se llega a un sistema en el cual se encuentran cantidades determinadas de alcohol (a), de ácido (b), de agua y de éter (x). Al mismo equilibrio se llega tanto mezclando un *mol* de éter y uno de agua como uno de ácido y uno de alcohol, y este equilibrio está representado por la siguiente ecuación para reacciones bimoleculares (*Quím. inorg.*, tomo I, página 98): $k(a-x)(b-x) = k_1x^2$, donde a , b representan las respectivas concentraciones iniciales expresadas en *moles* (moléculas-gramos) y x la concentración del éter y del agua una vez alcanzado el equilibrio; k y k_1 son las correspondientes constantes, dependientes de la naturaleza de la reacción, y en mínima parte de la temperatura, según una ley determinada; y si por comodidad hacemos $\frac{k_1}{k} = K$, tendremos: $(a-x)(b-x) = Kx^2$.

Para 46 gr de alcohol y 60 gr de ácido acético (moléculas-gramos) se ha encontrado experimentalmente que $K = 0,25$ y como a y b asumen el valor 1, porque reaccionan una molécula de cada cuerpo, la ecuación resulta ser $(1-x)^2 = 0,25x^2$, o sea $1-x = 0,5x$, y por lo tanto $x = \frac{1}{1,5} = \frac{2}{3}$ es decir, que cuando el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio contiene $\frac{1}{3}$ de *mol* de ácido acético + $\frac{1}{3}$ *mol* de alcohol + $\frac{2}{3}$ *mol* de éter + $\frac{2}{3}$ *mol* de agua. Cada substancia que toma parte en el equilibrio actúa proporcionalmente a su masa. Si a la ecuación arriba expresada le damos la forma $\frac{a-x}{x} = K \frac{x}{b-x}$, es evidente que para empujar el equilibrio en el sentido de tener un valor siempre mayor para x (es decir, para la esterificación), conviene aumentar el valor de a y disminuir el de b ; y la

eterificación sería completa cuando $a = \infty$. Al mismo resultado final se llega en el caso inverso, es decir, cuando b es mucho mayor que a , y la eterificación es igualmente completa cuando $b = \infty$. En la práctica, se obtiene el mejor resultado en la eterificación (es decir, eterificación casi completa) cuando por 1 mol de alcohol se emplean 10 mol de ácido o viceversa. Que el resultado debe ser el mismo ya se emplee un exceso de alcohol ya un exceso de ácido, se deduce también de la ecuación señalada, porque si en vez de tomar m moléculas de alcohol y m moléculas de ácido, tomamos $n \times m$ moléculas de ácido, la ecuación será $\frac{m-x}{x} = K \frac{x}{nm-x}$, y tomando por el contrario $n \times m$ moléculas de alcohol, la ecuación resulta ser: $\frac{nm-x}{x} = K \frac{x}{m-x}$; pero las dos ecuaciones son equivalentes, porque basta multiplicar los términos de la primera por $\frac{nm-x}{m-x}$ para llegar a la segunda.

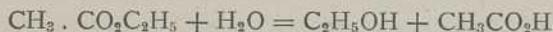
El límite de eterificación es relativamente poco modificado por la temperatura: mientras en el caso de ácido acético a 10° es de 62,2%, a 220° es de 66,5%.

Sabatier y Mailhe (1909-1913) han demostrado que en muchos casos se obtienen éteres compuestos con catalizadores secos, especialmente óxido de torio o mejor óxido de titanio, calentados a unos 300°, sobre los cuales pasa la corriente de vapores formados por el ácido y por el alcohol que deben reaccionar, tomados en proporción conveniente, es decir, con exceso de uno o del otro componente. Pero según el óxido catalizador, cuando se exceden ciertas temperaturas, la reacción se vuelve reversible y una cantidad mayor o menor se descompone.

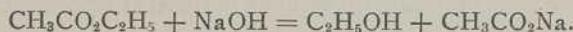
Los éteres de los alcoholes monovalentes y de los ácidos grasos monobásicos son líquidos neutros, más ligeros que el agua (0,8 a 0,9), de olor agradable (algunos forman las esencias artificiales de frutas), poco solubles en agua (los primeros términos son más solubles que los superiores) y hierven sin descomponerse.

Por medio de la reacción de Grignard (pág. 366) los éteres forman alcoholes terciarios.

Los éteres se saponifican, desdoblándose en sus componentes, cuando se calientan con álcalis, con ácidos minerales, con $AlCl_3$, o si se recalientan con agua. El ácido mineral saponificante tiene una acción meramente catalítica de aceleración de la siguiente reacción debida al agua, la cual por sí sola ejerce una acción lentísima:



en cambio con las bases se tiene:



La velocidad saponificante de los ácidos y de las bases depende de su grado de disociación, es decir, de su fuerza, y por lo tanto los ácidos y las bases débiles saponifican más lentamente que las fuertes. Con los ácidos la saponificación es producida por los iones H y con las bases por los iones

OH, pero la velocidad de saponificación de las bases es mayor que la de los ácidos y para el éter metilacético los valores de K , con una solución $\frac{1}{10}$ normal de KOH o con una solución $\frac{1}{10}$ normal de HCl están en la proporción de 1350 : 1.

Tratándose de las grasas, como los ácidos grasos que las componen son débiles, y las sales resultantes están muy disociadas hidrolíticamente (es decir, aun con exceso de ácido graso queda base libre, o sea iones OH), se obtiene industrialmente una saponificación completa aun empleando una cantidad de base (p. ej. cal) mucho más pequeña de la requerida teóricamente.

Los primeros éteres de la serie de los ácidos monobásicos y alcoholes monovalentes son en general sustancias de olor agradable, y oportunamente mezclados se emplean en la práctica como esencias artificiales de frutas (1).

Eter etilfórmico o formiato etílico $H \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Se usa para la fabricación del ron artificial. Hierve a 55° .

El **éter metilacético o acetato metílico** hierve a $57^\circ,5$ y tiene un peso específico de 0,9577. Usase para barnices en aeronáutica, formados por una solución de celuloide, y la fabricación con acetatos, ácido sulfúrico y alcohol metílico produce una fuerte corrosión de los aparatos, aun siendo esmaltados. R. Duchemin obtuvo el éter directamente del ácido acético piroleñoso y del alcohol metílico mediante un catalizador, mantenido en secreto, que daría un rendimiento de 95 % sin pasar por el acetato de calcio. El éter así obtenido es luego rectificado (v. también D. R. P. 232818; 277188; 277111; 277187; 285990; 286812).

Eter etilacético o éter acético o acetato etílico $CH_3CO \cdot OC_2H_5$. Usase en medicina y sirve para la preparación del éter acetacético, tan importante para la síntesis orgánica. Prepárase calentando alcohol, ácido acético y ácido sulfúrico en las condiciones arriba señaladas. Hierve a 77° y tiene un peso específico de 0,9238 a 0° .

(1) Las *esencias de frutas* comerciales se preparan con las siguientes mezclas de éteres, las cuales costaban en Italia antes de la guerra de 3 a 6 liras el Kg:

Esencia de ananas: 25 gr de éter butírico + 135 gr de éter amilvaleriánico + 5 gr cloroformo + 5 gr aldehído + 850 gr alcohol.

Esencia de manzanas: 50 gr de nitrito etílico + 50 gr éter acético + 100 gr éter amilvaleriánico + 40 gr glicerina + 7,5 gr aldehído + 7,5 gr cloroformo + 745 gr alcohol.

Esencia de peras: 200 gr acetato amílico + 50 gr éter acético + 100 gr nitrito etílico + 20 gr glicerina + 630 gr alcohol.

Esencia de albaricoques: 45 gr aldehído benzoico + 190 gr éter amilbutírico + 10 gr cloroformo + 765 gr alcohol.

Esencia de fresas: 27 gr acetato amílico + 18 gr éter amilvaleriánico + 9 gr éter amilbutírico + 9 gr éter amilfórmico + 15 gr éter acético + 7 gr esencia de violetas + 915 gr alcohol.

Esencia de melocotón: 100 gr éter amilvaleriánico + 100 gr éter amilbutírico + 20 gr éter acético + 10 gr aldehído benzoico + 770 gr alcohol.

Las diversas esencias naturales de agrios se citaron en la pág. 534.

Francia importó las siguientes cantidades de esencias y aceites esenciales varios: 8453 quintales en 1913, 6122 en 1914, 7586 en 1915.

Acetato de amilo o éter amilacético $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}$. Tiene un peso específico de 0,8762 a 15° y hierve a 138-139°, forma un líquido incoloro, muy movable, de reacción neutra, de olor a peras, fácilmente inflamable, solubilísimo en alcohol y éter, poco soluble en agua; arde con llama muy luminosa. Usase en gran cantidad como disolvente del acetato de celulosa y del celuloide para preparar lacas y barnices, especialmente para aeroplanos; empléase algo para preparar soluciones alcohólicas de esencias artificiales de frutas (peras).

Prepárase el producto bruto impuro partiendo directamente del fuselol (pág. 247) y de ácido acético y ácido sulfúrico (o también de acetato de calcio); el producto puro se obtiene de 100 partes de alcohol amílico puro, 100 partes de ácido acético glacial y 50 partes de ácido sulfúrico concentrado, calentando 2-3 horas a 100° en caldera de cobre con refrigerante de reflujo. Destílese luego en corriente de vapor, rectificando ligeramente los vapores con una pequeña columna. El producto destilado se lava con un poco de solución de bicarbonato de sosa y un par de veces con un poco de agua, luego se deseca con cloruro de calcio fundido. El producto final contiene 85-95 % de acetato de amilo, el resto es alcohol amílico. El rendimiento es aprox. 95 % del teórico, con una pérdida de unos 6 % de ácido sulfúrico. Con nueva rectificación se obtiene un producto más puro. También se puede obtener acetato de amilo haciendo pasar los vapores de alcohol amílico y de ácido acético sobre un catalizador, p. ej. óxido seco de titanio a 280-290° (u óxido de torio o de berilio). Antes de la guerra europea el producto comercial se vendía a 250-300 ptas. el quintal y el puro costaba aprox. el doble.

Butirato etílico $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ (*éter butírico*). Se emplea para preparar la *esencia de ananas* y de ron. Hierve a 121°.

Isovalerianato isoamílico $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO} \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}$. Se emplea como *esencia de manzana* y hierve a 194°.

Los **éteres superiores** entran como componentes de las ceras (*palmitato de cetilo* $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ y de *melisito* $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{C}_{30}\text{H}_{61}$, *cerotato de cerilo* $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{C}_{29}\text{H}_{53}$, etc.). Estos éteres elevados sólo destilan sin alteración en el vacío, pues de otra suerte se descomponen en olefinas y ácidos grasos.

Los **éteres compuestos de los ácidos polibásicos** se preparan por los procedimientos generales antes citados; pueden tenerse éteres ácidos si uno o más carboxilos quedan sin eterificar.

Los éteres del ácido oxálico se obtienen, p. ej., calentando el ácido oxálico anhidro con los alcoholes y separando el éter neutro del ácido por destilación fraccionada.

La importancia de los **éteres malónicos** para las síntesis orgánicas ya se ha señalado en la página 461 y siguientes; el éter neutro metílico hierve a 181° y el etílico a 198° (peso específico 1,068 a 18°). También los dos átomos de hidrógeno unidos al carbono central pueden ser substituídos por grupos alquílicos y así se tiene, por ejemplo, el *éter etílico dimetilmalónico* $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 : \text{C} : (\text{CH}_3)_2$ obteniendo primero los derivados sódicos y tratán-

dolos con yoduro metílico: estos compuestos por la acción del calor pierden CO_2 y se transforman en derivados alquilacéticos. Lo mismo se debe decir de los derivados alifáticos del ácido o éter succínico.

La preparación del éter acetacético y su importancia en las síntesis orgánicas fueron reseñadas en la página 504.

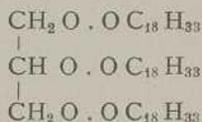
El éter metílico neutro del ácido succínico $\text{CO}_2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ funde a 19° y hierve a 89° a presión reducida (10 mm); el éter etílico hierve a 216° .

Glicéridos, aceites, grasas

La glicerina, como alcohol trivalente, puede eterificar en parte o totalmente sus tres grupos alcoholícos con residuos ácidos. Basta calentar los ácidos grasos con glicerina para obtener los mono, los di y los triglicéridos. Estos glicéridos se forman también por la acción del tejido del páncreas sobre una mezcla de ácido oleico y de glicerina o mejor aún se llega a la síntesis de las grasas tratando los éteres sulfúricos de la glicerina con ácidos grasos disueltos en ácido sulfúrico concentrado.

La mayor parte de las grasas y de los aceites está formada por triglicéridos, y según el ácido graso que satura los tres grupos alcoholícos de la glicerina se tienen comúnmente la *tripalmitina* (funde a 60°), la *triestearina* (funde la primera vez a 55° y una vez resolidificada funde a $71^\circ,6$) y la *trioleína* (líquido que se solidifica aproximadamente a 0°).

La trioleína, que es el principal componente de las grasas líquidas, y especialmente del aceite de olivas, resulta de la eterificación de una molécula de glicerina con tres moléculas de ácido oleico, y tiene la siguiente fórmula:



En las grasas no se encuentran monoglicéridos ni diglicéridos (sólo el aceite de nabos contiene un diglicérido: la *dicrucina*; recuérdense los éteres de los alcoholes polivalentes y de la glicerina con ácidos minerales estudiados en las páginas 384 y siguientes).

Algunas grasas (manteca, manteca de cacao) contienen también triglicéridos mixtos (es decir, con radicales ácidos diversos), algunos de los cuales, de ácidos de peso molecular bajo, son solubles en agua (1).

(1) *Ácidos grasos volátiles solubles en agua.* El número de cm^3 de KOH $\frac{1}{10}$ normal necesarios para saturar los ácidos grasos volátiles solubles en agua de 5 gr de grasas, constituye el llamado número de Reichert-Meißl-Wollny y sirve para establecer la pureza de ciertas grasas, especialmente de la manteca. La determinación se lleva a cabo del modo siguiente: pénsanse exactamente 5 gramos de grasa (fundida a baja temperatura y rápidamente filtrada) en un matraz de unos 350 cm^3 ; se agregan 10 cm^3 de potasa alcohólica (20 gr de KOH en 100 cm^3 de alcohol al 70°), se calienta en baño maría agitando con frecuen-

A. Grün (1906-1909) preparó sintéticamente glicéridos mixtos con tres radicales ácidos diversos (1). El glicérido más sencillo es la *triformina*

cia hasta evaporar casi todo el alcohol y éste luego se elimina completamente insuflando cada medio minuto un chorro de aire con el fuelle y agitando al mismo tiempo. En unos 20 minutos deja de percibirse el olor a alcohol y entonces se agregan 100 cm³ de agua destilada, continuando la acción de calor hasta obtener una solución clara; si no llega a clarificarse, hay que empezar de nuevo el análisis, porque es signo de no haberse logrado la saponificación completa. A la solución, tibia, se agregan 40 cm³ de ácido sulfúrico diluido (1 volumen de ácido sulfúrico concentrado y 10 volúmenes de agua) y algunos fragmentos de pómez. Se destila a llama directa sobre doble tela metálica, con tubo de desprendimiento en cuello de cisne o con refrigerante, conservando las dimensiones expresadas en mm en la figura 203. En cosa de media hora se destilan exactamente 110 cm³ de líquido, que se agita, se filtra sobre filtro seco, y se

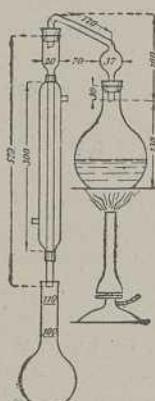


Fig. 203.

miden exactamente 100 cm³, que se valoran con una solución $\frac{1}{10}$ normal de KOH en presencia de fenoltaleína; a este resultado se agrega $\frac{1}{10}$ (porque el destilado era de 110 cm³) y si es caso se resta el número de cm³ de álcali empleado en el ensayo en blanco, sin grasa, que siempre es conveniente practicar para hacerse cargo de la calidad de los reactivos. El número de cm³ de KOH $\frac{1}{10}$ normal así resultante constituye el número de Reichert-Meißl-Wollny. Hoy día ya se usa en muchos laboratorios el método de *Leffmann-Beam-Polenske*, con el cual se obtiene una saponificación más rápida (v. *Manteca*). Para la manteca los límites legalmente tolerados son 26 a 31,5 (laboratorio municipal de Milán), y si está comprendido entre 22 y 26 se considera la manteca como sospechosa; pero la manteca de ciertos países y de ciertas razas de animales puede en casos excepcionales dar valores de 21 (manteca *reggiana*). En la manteca rancia, hasta de dos meses, se encuentra un poco rebajado aquel número (aproximadamente de 2 unidades).

Ácidos grasos insolubles. La cantidad de ácidos grasos insolubles en agua que pueden obtenerse de 100 partes de grasa, se llama **número de Hehner** y se determina del siguiente modo: En una cápsula de unos 200 cm³ se deja caer, de una vasija pesada que contiene la grasa seca y filtrada, 3 a 3 gr de substancia, y se repesa en seguida exactamente la citada vasija. En la cápsula se agregan 50 cm³ de alcohol y un pedacito de 1 a 2 gr de KOH; se calienta en baño maría y en cinco minutos se obtiene una solución clara; entonces se agrega una gota de agua, y en el caso de que la saponificación no sea completa, se producirá un enturbiamiento; si así sucede, se calentará durante otros cinco minutos, y después se repetirá la prueba de la gota de agua. Entonces se prosigue la evaporación hasta que queda una masa densa, la cual se trata con 100 a 150 cm³ de agua, se acidifica con ácido sulfúrico diluido y se continúa calentando hasta que los ácidos grasos lípidos flotan en la superficie. Viértense entonces sobre un filtro seco y tarado (diámetro: unos 12 cm, y con embudo de cuello cortísimo o sin cuello) y previamente lleno hasta la mitad de agua caliente. Se prosigue el lavado de estos ácidos con agua hirviendo hasta que el líquido filtrado deja de presentar reacción ácida (a veces son precisos 2 litros de agua). Terminado el lavado, se enfría el líquido en una copa de agua y así se solidifican los ácidos grasos. Se separa el filtro del embudo y puesto con los ácidos grasos en un vasito tarado, se calienta en una estufa a 100-102° hasta peso casi constante (diferencia entre dos pesadas: menos de 1 mg). Restada la tara, se refiere el peso de ácidos grasos a 100 partes de grasa y así se obtiene el número de Hehner.

A las grasas no sofisticadas corresponde en general un número de Hehner comprendido entre 95 y 97 (para la manteca vale 87,5; para el aceite de coco 85-92; para el aceite de nueces de palma 91).

(1) En la práctica *G. Gianoli* (1891) ha aplicado la síntesis de la trioleína a la disminución del enranciamiento de los aceites, y especialmente del *aceite de oliva*

$C_3H_5(HCO_2)_3$ preparada pura y cristalizada por *P. van Romburgh* (1910) calentando largo tiempo glicerina y ácido fórmico al 100%; cristaliza difícilmente, funde a 18°, hierve a 266° (presión 762 mm); a 210° a la presión ordinaria, descomponiéndose. Se saponifica lentamente con agua fría, y rápidamente con agua caliente.

Aceites y grasas tienen un coeficiente de dilatación superior al de los otros líquidos (100 litros de oleína a 0° se convierten en 101,6 litros a 20°).

Las grasas, y más aún las ceras, contienen sustancias que no son glicéridos, p. ej. el *alcohol cetílico* ($C_{26}H_{54}O$), el cual, como tal o como éter del ácido palmítico, constituye uno de los principales componentes de la grasa de espermaceti. El *ácido cerótico* $C_{27}H_{52}O_2$, libre o como éter compuesto, abunda en la cera. También ciertas *sustancias no saponificables* (colesterina, fitosterina, isocolesterina, alcoholes aromáticos, etc.) se encuentran siempre en pequeña cantidad en las grasas (en el aceite de oliva unos 0,75%; en el aceite de nabina 1%; aceite de algodón 1,6%; grasa de cerdo 0,25%; aceite de hígado de bacalao 0,5 a 3%; sebo 0,02 a 0,6%; grasa de huesos 0,4 a 2,4%; grasa de lana más de 7%). En los aceites de cereales y de leguminosas abunda la *lecitina* $C_{42}H_{86}O_9NP$ que es descompuesta por la enzima del páncreas y por la de las semillas de ricino, y no por la de la sangre (la *serolipasa*); la grasa de los guisantes contiene 1,17% de fósforo y 30,4% de lecitina, la de trigo 0,25 de fósforo y 6,5% de lecitina. La lecitina abunda en el cerebro, en los nervios, en los glóbulos de la sangre y en la yema de los huevos (v. la constitución en el tomo II, cap. Albúminas). La cantidad de lecitina de una grasa se determina multiplicando por 26 la cantidad de fósforo.

Las grasas y aceites frescos contienen pequenísimas cantidades de ácidos grasos libres (menos de 1%), pero con el tiempo aumentan, y con más rapidez cuando las grasas no han sido fundidas.

Este enranciamiento es favorecido por la luz solar y también por las sustancias albuminoideas contenidas en las grasas y en los aceites no refi-

obtenido del borujo con sulfuro de carbono. Este aceite contiene hasta 20-30% y más de ácido oleico que se esterifica calentándolo en autoclave esmaltado con la correspondiente cantidad (o aun con un ligero exceso) de glicerina, a la temperatura de 250°, en ligera corriente de CO_2 y mejor todavía en el vacío, previa adición de pequeñas cantidades de ácido oxálico para facilitar la mezcla de los líquidos y evitar el ennegrecimiento de la masa por la presencia de oxiácidos; la destilación del agua de reacción se facilita agregando pedacitos de estaño a la masa. Así se puede obtener un aceite neutro, o casi neutro, al que corresponde un número de yodo inferior a 75 y una notable viscosidad, de suerte que puede también servir para ser mezclado con aceites lubricantes.

Bellucci (1911) obtuvo también la síntesis casi cuantitativa, calentando en la proporción estequiométrica 1 molécula de glicerina y 3 moléculas de ácido graso a 180°-260°, durante 2 horas en el vacío a fin de eliminar el agua de reacción, que de lo contrario daría origen a la reacción inversa: a la presión ordinaria, se verifica la misma reacción en corriente de CO_2 . *A. Walter* (1911) obtuvo una mezcla de tri- y de dioleína, tratando glicerina y ácido oleico en presencia de enzimas de la semilla de ricino, que actúan como catalizadores; en efecto, los *catalizadores* dan reacciones reversibles, y mientras en presencia de agua las enzimas de las semillas de ricino hidrolizan las grasas formando glicerina y ácidos grasos, si se excluye el agua las mismas enzimas llegan a transformar en glicéridos hasta 35% de ácidos grasos.

nados. Mientras el aceite de nuez de coco no se enrancia con facilidad, el de olivas, con el tiempo, llega a contener hasta 25 % de ácido oleico libre y el aceite de palma hasta 70 % de ácidos libres.

El *sabor* y el *olor* de las grasas no dependen de los glicéridos, sino de otras substancias.

El *peso específico* de los aceites y de las grasas varía entre 0,875 y 0,970 y se determina con los areómetros o con la balanza de Westphal (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 107); son casi completamente insolubles en agua, en acetona y en alcohol frío (éste disuelve algo de aceite de ricino y de cuescos de oliva). En alcohol hirviente la solubilidad aumenta notablemente y es completa en éter, cloroformo, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, petróleo y éter de petróleo (en estos dos últimos disolventes es poco soluble el aceite de ricino, y en éter es poco soluble la triestearina pura (1).

Calentados los aceites y grasas sobre una lámina mantenida a cierta altura encima de una llama, dan pequeñas llamas verdosas por la presencia de CO y Na; también todas las grasas producen ennegrecimiento con tetróxido de osmio (reacción sensible).

Los aceites disuelven pequeñas cantidades de azufre y de fósforo, y mayores cantidades de jabones, aun cuando los aceites estén disueltos en éter o en éter de petróleo.

El oxígeno del aire ejerce notable y rápida influencia, por ser fijado por los *aceites secantes* (de linaza, de nuez, de cáñamo, de adormidera, etc.), los cuales se transforman así en *barnices*, facilitándose esta acción si se hacen hervir con óxido de plomo o de manganeso.

En los demás aceites, no secantes, el aire (con el concurso de la luz) produce lentamente el *enranciamiento*, que por algunos es atribuido a la acción de bacterias o mejor a la de enzimas hidrolizantes y oxidantes; de todas suertes se producen ácidos butírico, caprónico, oleico, etc., con

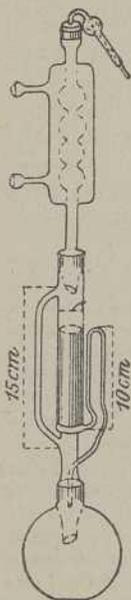


Fig. 204.

(1) Para *determinar la cantidad de grasa* contenida en una substancia sólida cualquiera, se introduce una porción exactamente pesada, desmenuzada y desecada (5 a 15 gr; y si es pastosa se mezcla con trocitos de piedra pómez) en un *aparato Soxhlet* (fig. 204) habiéndola puesto primero en un rollo de papel de filtro cerrado por debajo y abierto por arriba.

El aparato Soxhlet va unido a un matracito tarado situado sobre un baño maría y está enlazado por arriba a un refrigerante de reflujo. Se agregan 100-150 cm³ de éter de petróleo o de éter sulfúrico seco y se prosigue la extracción durante 2 a 4 horas procurando que el disolvente que se condensa en el rollo de papel resulte transvasado 15 ó 20 veces por hora mediante el tubito lateral dispuesto a modo de sifón y calentando más o menos intensamente. En el extremo superior del refrigerante se puede situar un tubito con cloruro de calcio para retener la humedad de la atmósfera. Después se evapora aparte el disolvente del matracito, y se deseca la grasa que ha quedado, en la estufa a 100-102°, hasta obtener un peso casi constante.

La diferencia entre el peso de la grasa extraída y el de la substancia primero pesada, da la cantidad de *no grasa*.

aumento del grado de acidez, pero el sabor y el olor a rancio es debido especialmente a la formación de sustancias aldehídicas, cetónicas y etéreas, de oxiácidos y ácidos volátiles que se pueden eliminar lavando repetidamente con soluciones débiles de álcalis y después con soluciones de bisulfito (para los aldehidos y acetonas, véase más adelante: *Manteca regenerada*).

En las grasas rancias decrece el número de yodo (1), se eleva el índice de refracción (2), el punto de goteamiento o de fusión (págs. 8 y 9) y el

(1) El número de yodo es característico para las diversas grasas y expresa el % de yodo que es absorbido por una grasa, esto es, por los compuestos no saturados de las grasas, p. ej. ácido oleico o los correspondientes glicéridos, etc.: por cada doble enlace se fijan dos átomos de yodo (pág. 162). Para esta determinación se necesita: 1.º Una solución de yodo que se obtiene mezclando, 48 horas antes de utilizarla, partes iguales de las dos soluciones siguientes: 25 gr de yodo en 500 cm³ de alcohol puro (95 %) y 30 gr de sublimado corrosivo en 500 cm³ de alcohol puro (95 %); 2.º Una solución de hiposulfito sódico que se prepara disolviendo 24 gr de hiposulfito puro en un litro de agua y determinando su valor en yodo del modo siguiente: 3,8657 gr de bicromato potásico puro y seco se disuelven en agua a 15°, completando el volumen de 1000 cm³; 20 cm³ exactos de esta solución se vierten en un matracito con tapón esmerilado, se agregan unos 15 cm³ de una solución al 10 % de yoduro potásico (exento de yodato) y luego 5 cm³ de HCl concentrado; así se ponen en libertad exactamente 0,2 gr de yodo, y entonces se deja caer de una bureta la solución de hiposulfito sódico, agitando siempre hasta que el líquido quede débilmente amarillo; se agregan algunas gotas de engrudo de almidón recién preparado y se prosigue vertiendo hiposulfito, hasta desaparición del color azul. Así se sabe cuánto yodo corresponde a 1 cm³ de solución de hiposulfito, cuyo valor se mantiene constante durante algunos meses.

El número de yodo se determina pesando exactamente de 0,2 a 0,5 gr de aceite o grasa (para aceites secantes 0,1 a 0,12) en un frasco con tapón esmerilado de 500 a 800 cm³, se disuelve en 15 cm³ de cloroformo puro y se agregan 25 cm³ de solución de yodo (preparada 48 horas antes de la manera descrita); al cabo de dos horas, si el líquido no ha tomado todavía un color muy moreno, se agrega otra porción medida de la solución de yodo, y se deja en la obscuridad. Al cabo de 6 horas se valora el exceso de yodo no absorbido por la grasa, agregando antes 20 cm³ de una solución al 10 % de KI y diluyendo con 150 cm³ de agua; si la solución roja oscura no queda clara, se agrega más KI; entonces se valora el exceso de yodo con solución de hiposulfito como se ha hecho más arriba. En seguida se valora de igual manera la solución de yodo que ha servido en esta determinación, tomando otros 25 cm³ de la misma mezcla que había sido preparada 48 horas antes. De la cantidad de yodo agregada se resta la revalorada, que debe ser siempre por lo menos igual a la absorbida, la cual, expresada en gramos y referida a 100 gr de grasa, da el número de yodo.

(2) El índice de refracción se mide con el *butirorrefractómetro (Butterrefraktometer)* de Zeiss (fig. 205) observando la reflexión total en una sutilísima capa de aceite o grasa, comprendida entre dos prismas *p* montados sobre dos cajas *A* y *B* (giratoria la última sobre la charnela *C*, permitiendo así extender homogéneamente la película de aceite en *p*; el tornillo *F* aplica *B* contra *A*). La luz indirecta del sol o de una potente lámpara de gas con cloruro de sodio, penetra en los prismas por medio del espejo *J* y con el anteojo *K* se puede leer sobre una escala que va de 0° a 100° la refracción indicada por el límite neto entre la porción clara y la oscura de la escala; un termómetro *M* marca la temperatura a que se realiza la observación, y esta temperatura puede variarse (para fundir las grasas sólidas) enviando agua más o menos caliente por *E*, haciéndola pasar por el tubo de caucho *D* y salir por el tubo *e*. Ordinariamente se da el valor de la refracción en grados centesimales de la escala Zeiss, señalando en todo caso la temperatura, la cual normalmente es de 25°; si se trabaja a otra temperatura puede referirse la observación a la normal agregando al grado leído, tantas veces

número de acetilo (pág. 339). En la manteca es facilitado el enranciamiento por la presencia de caseína y de azúcar de leche, que dan origen a otros procesos de descomposición. Aunque no de un modo rigurosamente exacto, el grado de rancidez se expresa por el número de cm^3 de potasa normal necesarios para neutralizar 100 gr de grasa. Una manteca con 10° de rancidez debe ser rehusada. Ordinariamente en las grasas y aceites se determinan los ácidos libres con una solución $\frac{1}{10}$ normal de álcali, disolviendo de 5 a 10 gr de grasa en 50-60 cm^3 de una mezcla de alcohol y éter (1:2) perfectamente neutralizada y usando como indicador la fenolftaleína. El número de ácido expresa los miligramos de KOH necesarios para saturar 1 gramo de grasa.

Haciendo pasar durante mucho tiempo una corriente de aire a través de los aceites calentados a 70° - 120° , se obtienen los llamados aceites *soplados* u *oxidados*, ricos en triglicéridos de oxiácidos: son de color oscuro y alcanzan la densidad del aceite de ricino (pero son solubles en éter de petróleo) y si se insuflan en frío, pero durante más tiempo, se obtienen casi ncoloros, los cuales se aprecian mucho como lubricantes; prolongando ulteriormente la insuflación se llega a la obtención de masas gelatinosas amarillas o morenas. Las constantes físicas y químicas de los aceites insuflados (*blown oil, thickened oils, etc.*) son elevadas, excepto el número de yodo y el número de Hehner, que son más pequeños.

Fijan también cuantitativamente *ozono*, en proporción a los ácidos grasos no saturados que contienen, y se densifican (pág. 448); el aceite de oliva tiene un número de ozono igual a 15,8 (gr de ozono fijados por 100 gr de aceite; *Fenaroli* 1906), el aceite de

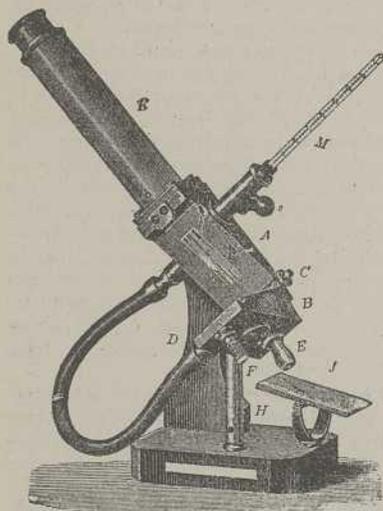


Fig. 205.

0,55 cuantos son los grados por encima de 25, o restándolas si se opera a menos de 25° (el valor 0,55 es exacto para la manteca, pero algo distinto para las otras grasas).

Si se desea transformar los grados de la escala Zeiss en verdadero índice de refracción, al valor 1,4220 del índice de refracción se agregan tantas diezmilésimas como resultan de multiplicar el número de los grados de la escala comprendidos entre 0 y 30 por 7,8; entre 30 y 50 por 7,5; entre 50 y 70 por 7,3 y entre 70 y 100 por 7. (Esto es exacto para la manteca, pero algo distinto para las otras grasas.) Así, 30° de la escala $\times 7,8 = 234$ diezmilésimas, que agregadas a 1,4220, da 1,4454, valor que corresponde casi exactamente al verdadero índice de

refracción (1,4452); 60° corresponden a $60 \times 7,3 = 438$ y por lo tanto a $1,4220 + 0,438 = 1,4658$ por índice de refracción; e inversamente, restando del índice de refracción la constante 1,4220 y dividiendo el resto por 7,8 ó 7,5 ó 7,3 ó 7 se obtendrán los grados del refractómetro.

El color de la línea de demarcación en la escala da a veces indicios acerca de algunas impurezas de las grasas; p. ej.: para la manteca pura es incolora; si contiene margarina es azul; si contiene algunas otras grasas es anaranjada.

maíz 21, el de linaza 33, y el de ricino 16. También el *azufre* se disuelve y combina en tanta mayor proporción cuanto más elevada es la cantidad de glicéridos de ácidos no saturados; así se obtienen líquidos oscuros, muy viscosos, a veces casi sólidos y gomosos.

El *cloro* reacciona con las grasas, en parte substituyendo hidrógeno y en parte adicionándose.

El *yodo* se adiciona lentamente; pero la adición se acelera en solución alcohólica y en presencia de cloruro mercúrico (*Hübel*).

El *ácido sulfúrico* concentrado agregado a los aceites desprende calor y SO_2 ; en frío se forman éteres sulfúricos de los triglicéridos (1).

El *ácido nítrico* diluído, en caliente, oxida lentamente a las grasas; el concentrado las ataca con desprendimiento de vapores rojos.

El *ácido nítrico* densifica y solidifica los aceites no secantes por la transformación de la trioleína en trielaidina (pág. 448); mientras que los aceites secantes quedan líquidos, pero aumentan su peso específico, su viscosidad y el número de saponificación, y disminuyen el número de yodo y el número de *Hehner* (% de ácidos grasos insolubles).

Al quemarse, las grasas dan el olor característico de la acroleína procedente de la glicerina.

Grasas y aceites producen sobre el papel una mancha translúcida insoluble en agua (a diferencia de la glicerina).

Todos estos reactivos sirven para el ensayo cualitativo y cuantitativo de las sustancias grasas, para establecer su pureza.

Ceras

Las ceras, a diferencia de las grasas, no están constituidas por triglicéridos, sino generalmente por ésteres de alcoholes elevados monovalentes (p. ej. alcohol cetílico, miricílico, cerílico, colesteroína, etc.), y a veces también bivalentes, y también contienen en parte los mismos ácidos grasos elevados (p. ej. ácidos palmítico, esteárico, cerótico, oleico, etc.) y aquellos alcoholes en estado libre; además, la cera de abejas contiene hasta 15 % de hidrocarburos de elevado punto de fusión.

(1) *Maumené* ha hallado que la elevación de temperatura producida por el ácido sulfúrico de determinada concentración, puede servir para distinguir las diversas grasas. Esta constante (*número de Maumené*) se determina con el *termoleómetro Tortelli* (1905): se vierten 20 cm^3 de aceite en el recipiente de cristal *A*, entre cuyas dobles paredes se ha hecho el vacío (fig. 206), se agita durante un minuto con el termómetro *B* provisto de paletas de platino, para tener la temperatura inicial y luego con una pipeta se deja caer, en 30 segundos, 5 cm^3 de ácido sulfúrico concentrado (peso específico 1,8413, o sea 66° *Bé reales*), agitando continuamente con el termómetro, mientras el mercurio prosigue su ascenso en la escala. La diferencia entre la temperatura inicial y la alcanzada después de agregado el ácido da el *número de Maumené*. Si el ácido sulfúrico no se ha empleado de la densidad citada, y si absorbe humedad, aunque sea en cantidades pequeñísimas, los resultados serán discordantes.

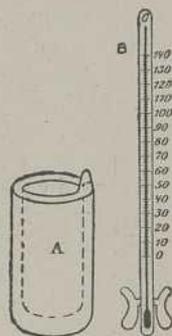


Fig. 206.

Fúndense homogéneamente con las grasas en cualquier proporción, dan la mancha untuosa sobre papel, pero no dan olor de acroleína al arder (a diferencia de las grasas) y no se enrancian en contacto del aire.

Las ceras más comunes son: la cera de abejas, la cera japonesa, el espermaceti (de los cetáceos), y la cera carnauba (de las hojas de ciertas palmas).

Cera de abejas. Forma las células hexagonales de los alvéolos de los panales. Una vez exprimida de ellos la miel, se funde la masa con agua para separar las impurezas, y por enfriamiento se recoge en la superficie una hogaza de cera bruta, que una vez refundida en panes forma la *cera virgen* o *amarilla*. Hállanse en el comercio diversas clases de la misma, y con diversos colores, hasta el pardo aceitunado; llevan el nombre del lugar de procedencia y se pueden blanquear con facilidad diversa.

Las constantes físicas y químicas de las ceras europeas, que permiten descubrir las frecuentes sofisticaciones, son las siguientes: punto de fusión, 62-64°; de solidificación, 60°; peso específico, a 98-100° comprendido entre 0,822 y 0,847; número de saponificación, 95 a 97 (raramente 98-105); número de acidez, 19 a 22; diferencia entre número de saponificación y número de ácido (*número de éter*), 74 a 76; número de yodo, 8 a 11; grados del butirorrefractómetro Zeiss, a 40° de temperatura, 44 a 45,5 (rara vez 42). Las ceras exóticas dan constantes ligeramente diferentes.

El blanqueo de la cera se verifica fundiéndola varias veces con agua ligeramente acidulada, dejándola luego enfriar lentamente para separar mejor las impurezas y haciéndola solidificar después en capas delgadas sobre un cilindro hundido hasta la mitad en agua, exponiéndolas por fin al sol y al aire durante 5 ó 6 semanas; más notable es el blanqueo producido con agua oxigenada o con otros oxidantes (bicromato y ácido sulfúrico diluído), o por decoloración con carbón animal. La *cera blanca* así obtenida, y mejorada con frecuencia en el aspecto por adición de 4 a 5 % de sebo, presenta casi las mismas propiedades físicas y químicas de la cera virgen y sólo el número de yodo se reduce a 1-7.

La cera es muy poco o nada soluble en alcohol y en el éter fríos, pero se disuelve en estos líquidos hirvientes; es soluble aun en frío en el cloriformo, en la esencia de trementina, en el sulfuro de carbono y en los aceites grasos. Resiste a la acción de los álcalis cáusticos diluídos y a la de los carbonatados concentrados. La cera sirve para fabricar cirios, telas y papeles encerados, másticos, frutos y flores artificiales, etc., etc.

La *cera carnauba* (*cera vegetal*) trasuda de las hojas de ciertas palmas (*Corypha cerifera*) del Brasil y de Venezuela. En estado bruto es dura y frágil, de color verde manzana; funde de 83 a 88°, tiene un número de ácido de 4 a 8, un número de saponificación de 80 a 95, un número de éter de 75 a 76, un número de yodo de 7 a 13 y contiene más de 50 % de sustancias no saponificables. Se usa en la fabricación de velas y mezclada con jabón y potasa forma el *encáustico* para dar brillo a los pavimentos.

La *cera japonesa* (*cera vegetal*) es más precisamente la grasa de los frutos de algunos árboles terebintáceos japoneses y chinos (*Rhus succeda-*

nea, *R. vernicifera* y *R. sylvestris*). A diferencia de la cera de abejas, tiene un número de éter de unos 200 y un número de saponificación de unos 220. Es completamente saponificable, por estar formada de glicéridos de los ácidos palmítico, esteárico y aráquico, y contiene de 9 a 13 % de ácido palmítico libre.

Usos. Tiempo atrás el mayor consumo de cera era debido a la fabricación de los cirios de cera prescritos por el rito católico para las iglesias, y especialmente para determinados altares. También el Santo Sínodo de la iglesia ortodoxa rusa hizo obligatorio, hacia 1900, el uso de las candelas de cera de abejas. Pero no es fácil descubrir por el análisis las mezclas de cera con estearina, parafina y otras substancias, y así en las iglesias se va tolerando el uso de cirios que de cera no tienen más que el nombre.

Usase mucha cera en la fabricación de papeles y telas encerados, de másticos, lápices litográficos, flores y frutos artificiales. Usase para moldes y modelos, en farmacia para preparar ceratos y en el uso doméstico para la limpieza y lustre de los pavimentos mediante el *encáustico* formado por una mezcla de jabón, potasa y cera.

Estadística. La importación y exportación *italianas* en los últimos años fueron:

Año	CERA AMARILLA				CERA BLANCA			
	no elaborada		elaborada		no elaborada		elaborada	
	importac.	exportac.	importac.	exportac.	importac.	exportac.	importac.	exportac.
1908 Q	758	1447	257	82	47	34	62	1052
1910 »	820	1548	140	140	55	60	66	860
1912 »	1113	2163	199	49	49	68	92	535
1913 »	1003	2190	165	57	92	93	71	631
1914 »	904	1239	110	29	82	128	25	529
1916 »	3135	1483	50	47	38	1	14	95
1918 »	743	135	2	2	4	—	14	6
1919 »	5265	262	40	18	115	1	35	242
1920 »	1600	600	140	50	160	20	120	8

Francia ha tenido las siguientes importaciones y exportaciones:

		Cera bruta		Cera blanca	
		importación	exportación	importación	exportación
1908	Q	4120	2398	226	71
1914	»	3559	1661	270	63
1915	»	5163	2624	192	73
1916	»	10003	7396	109	50

Francia produce anualmente unos 25000 quintales de cera, *Austria* en 1910 unos 3000 quintales, *Portugal* 16000. *Madagascar* exportaba antes de la guerra unos 4000 quintales; *Abisinia* exportó hasta 3200 quintales vía *Gibuti* y 1300 vía *Massaua*.

Alemania en 1906 importó más de 25000 quintales de cera y exportó más de 4000; en 1911 exportó 10565 quintales, en 1912, 9997 y en 1913, 3890 quintales, mientras la exportación bajaba a 200 quintales; tenía además una exportación de 10000 quintales de velas y cerillas. *Brasil*

exportó 3042 t en 1909 y 2631 t en 1910 de cera carnauba, de ellas 1620 t a Alemania, 372 a Inglaterra, 611 a los Estados Unidos de América y 77 a los demás países. *Cuba* antes de la guerra exportaba hasta 6500 quintales de cera, la *República Dominicana* 2500, *Jamaica* 3000 y *Chile* 4000 quintales.

La cera de abejas amarilla costaba antes de la guerra hasta a 375 pesetas el quintal y la blanqueada hasta 450.

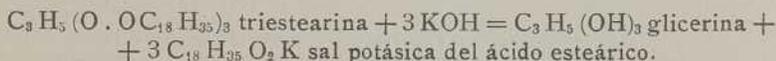
La *importación española* de cera animal, antes de la guerra europea era la siguiente: cera en masas: 17877 Kg en 1911, 39204 Kg en 1912, 21604 Kg en 1913 por 70212 ptas.; cera labrada: 3316 Kg en 1911, 2040 Kg en 1912, 6021 Kg en 1913 por 24807 ptas. Y después de la guerra: cera en masas: 192172 Kg en 1918 por 624559 pesetas y 68741 Kg en 1919 por 223408 ptas. (proviniente en preponderancia de Portugal); cera labrada: 1002 Kg en 1918 por 4128 ptas. y 4215 Kg en 1919 por 17366 ptas. (proviniente en preponderancia de los E. U. de América).

Exportación española antes de la guerra europea: cera en masas: 258867 Kg en 1911, 375853 Kg en 1912, 568951 Kg en 1913 por 1706853 pesetas; cera en velas: 11643 Kg en 1911, 19765 Kg en 1912, 20679 Kg en 1913 por 70309 pesetas. Después de la guerra europea: cera en masas: 166560 Kg en 1917, 223306 Kg en 1918, 317944 Kg en 1919 por 953832 ptas. (enviada principalmente a Grecia); cera en velas: 38646 Kg en 1917, 344268 Kg en 1918, 158606 Kg en 1919 por 539260 ptas. (enviada principalmente a Grecia y Francia).

Las datos referentes a importación y exportación españolas de cera vegetal están englobados con los de cera mineral.

Saponificación de las grasas y de las ceras

Por saponificación, en general, se entiende el desdoblamiento de las grasas en el alcohol y en el ácido que las componen y la adición simultánea de una molécula de agua (*hidrólisis*) al calentarlas con agua a 200° y a presión, o por la acción de álcalis o de ácidos (pág. 573); cuando reaccionan los álcalis, en vez del ácido graso resulta libre su sal alcalina (*jabón*):



Mucho se había discutido respecto a si la saponificación ocurría gradualmente, reaccionando primero una molécula de grasa con una de álcali (reacción bimolecular, *Quim. inorg.*, tomo I, pág. 97) y pasando a través de los di- y de los monoglicéridos, o bien si ocurría de una vez (reacción tetramolecular); y sólo a consecuencia de los estudios de *Geitel* (1897), de *Lewkowitzsch* (1898-1901) y más especialmente de los recientes trabajos de *Kremann* (1906) parece haberse establecido con seguridad que la saponificación es gradual, es decir, reiteradamente bimolecular, pero mientras *V. Fortini* (1912) creía que se formaban sucesivamente, primero sólo diglicéridos, después sólo monoglicéridos, y finalmente resultaba jabón y glicerina, *J. Meyer* (1913) demostró que existen simultáneamente los diversos glicé-

CONSTANTES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS ACRITES, DE LAS GRASAS Y DE LOS CORRESPONDIENTES ÁCIDOS GRASOS

GRASAS	Peso específico a 15°	Punto de solidificación		Punto de fusión		Núm. de Hehner	Núm. de acetilo	Núm. Reichert Meissl Wolinsky	Número de saponificación mg KOH		Número de yodo		Núm. de Mau-mené	Buti-ro-refrac-tómetro	Índice refrac. a 60°
		grasa	ác. gr.	grasa	ác. gr.				grasa	ác. gr.	gr. 5 gr	grasa			
Aceites y grasas vegetales															
Aceite de linaza	0,9315-0,9375	-16 a-27°	13-17°	20°	17-21°	95,5	4-8	—	192-195	197	171-195	179-198	110-126°	72,5 a 40°	1,4546
» cañamones	0,9255-0,9280	-27	15	—	18-19	—	—	—	172-192	—	148	141	97	—	—
» adormidera	0,9240-0,9370	-18	15-16	—	20,5	95,2	—	—	195	199	133-143	139	86-89	63,4 a 40°	1,4506
» maíz	0,9213-0,9255	-20	16-14	—	18-20	—	8	—	188-198	198,4	116	119-125	85	67	—
» algodón	0,9220-0,9310	—	32-35	3-4	36-38	95-96	8-18	—	193-196	202-208	108-110	111-115	75-90	68,5 a 25°	1,4460
» sésamo	0,9230-0,9237	-5	21-23,5	—	26-32	95,7	11,5	1,2	189-193	200,4	103-108	110,4	65	68 a 25°	1,4461
» colza	0,9132-0,9168	-2 a-10	16	—	16-22	95,1	14,7	0,3	170-179	185	94-102	99-103	55-64	68 a 25°	1,4991
» ricino	0,9600-0,9679	-10 a-18	3	—	13	94	147-150	1,4-2,8	183-186	192	83-86	87-93	46,5	78 a 25°	1,4546
» almendras	0,9175-0,9195	-10 a-20	5-10,5	—	13-14	96,2	—	—	191	204	93-102	93-96,5	52,5	64,4 a 25°	1,4461
» cacahuete	0,9170-0,9209	-3 a-7	26-29	—	27,7-32	95,8	—	—	110-196	201,6	83-100	96-103	45-51	67 a 25°	1,4461
» oliva	0,9160-0,9180	-6 + 2	22-17	—	24-27	95	10,6	0,3	185-196	193	79-88	86-90	41-45	62,4 a 25°	1,4410
» palma	0,9210-0,9245	—	36-45	27-42	47-50	95	18	0,5	196-202	205,6	51,5	53,3	—	—	1,4510
» palmisto	0,9520	—	20-25	23-28	25-28	87,6-91	2-8	5,6	242-250	258-264	13-14	12	—	36,5 a 40°	1,4310
» pepita de uva	0,9258-0,9262	—	—	—	—	92,6-93,7	23-25	0,35-0,40	190-195	—	130-140	—	—	—	—
Manteca de cacao	0,9500-0,9760	23-21	47-45	28-33	48-50	94,6	2-8	1,4	193,5	190	32-41	33-39	—	47 a 40°	1,4220
Aceite de coco (manteca de coco)	0,9115-0,9250	22-14	20-16	21-24	25-27	84-90	1-12	7-8,4	246-260	258-266	8-9,5	8,4-9,3	—	34 a 40°	1,4295
Aceite de soya	0,9255	—	-8-16	22	27	95,9	—	0,45	192,9	—	135	—	86-87	—	1,4750 (a 20°)
Grasas animales															
Grasa de buey (sebo)	0,9430-0,9520	35-27	38-46	45-40	43-44	95,6	3-8	0,25	193-200	197	38-46	41,5	—	49 a 40°	1,4875
» de hueso	0,9140-0,9160	15-22	28	21-22	30	86-94	11	—	191	200	46-56	55,7	—	—	—
» de caballo	0,9189	—	43-30	37,7	37-43	87,5-39,5	—	0,3	196	202,6	71-86	84-87	—	53,7 a 40°	—
Manteca	0,9260-0,9400	20-23	33-38	28-33	38-40	87-90	2-8	26-28	227	210-220	26-38	28-31	—	41-42 a 40°	1,4370
Manteca de cerdo	0,9340-0,9380	27-30	39	36-40	43-44	93-96	2-6	—	195,4	202	50-70	64	24-27	48-51 a 40°	—
Grasa de hombre	0,9033	—	15	30,5	17,5	35,5	—	—	0,3	195	—	61,5	64	—	1,4395
» de pato	0,9274	—	18-20	31-32	32-34	38-40	95	—	1	193	202,4	67-71	65,3	—	50 a 40°
Aceite de hígado de bacalao	0,9210-0,9270	0 a-10	18-24	—	21-25	95,3	4-8	—	171-189	204-207	135-167	130-170	102-113	75 a 25°	1,4521
Aceite de ballena	0,9250	—	-2	23-9	—	93,5	—	0,7-2	188	—	121-136	131	92	70 a 25°	—
» de foca	0,9150-0,9300	2-3	—	—	22-24	95-96	25-34	0,1-0,4	184-196	—	127-141	138-150	92	70-72 a 25°	—

GRASAS

ridos, la glicerina y el jabón en determinado equilibrio, que va gradualmente corriéndose hacia la completa saponificación, como resultaba de los experimentos de *J. Kellner* (1909) y de *R. Kremann* (1905-1908).

La saponificación con cal, barita u óxido de plomo nunca es completa como con potasa o sosa cáusticas en caliente; y es perfecta y rápida con solución alcohólica de potasa o sosa cáustica, porque se forma primero un éter etílico de los ácidos grasos, poniéndose en libertad glicerina, y después se saponifica completamente el éter compuesto. Estos éteres etílicos se pueden obtener directamente de las grasas calentándolas con alcohol ligeramente acidulado.

Los carbonatos de sodio y de potasio no atacan a las grasas.

Las grasas se pueden desdoblar también con un poco de amoníaco acuoso en autoclaves, pero todos los ensayos hechos por *Lencks* (1859), por *Whitelaw* (1876), por *Polony* (1882), por *Trabert* y por *Buisine* (1883) para industrializar este método, resultaron vanos. *Garelli*, *Barbè* y *De Paoli* han reemprendido el estudio sistemático de esa reacción, y después de numerosos ensayos han logrado perfectamente desdoblar por completo las grasas calentándolas a 6 atmósferas en autoclaves de hierro plumbados, durante 7-8 horas con mínimas cantidades de amoníaco (0,6 %), que obrando catalíticamente pone en libertad los ácidos grasos. Este proceso es indudablemente más ventajoso que el método a la cal, a la magnesia, al óxido de zinc, pero como no se puede recuperar el amoníaco, no podrá competir con los nuevos procesos de descomposición enzimática de las grasas, con los cuales se trabaja en tinas abiertas de madera y a temperatura relativamente baja (v. más adelante). Trabajando con mayores cantidades de amoníaco, 6-7 %, en autoclaves, como proponía *Buisine* y aun sólo con 2-3 %, se presentan graves dificultades prácticas, porque al fin resulta una masa completamente emulsionada de jabones amónicos que no deja separar el agua glicerinoso, incluso por formarse pequeñas cantidades de amidas de los ácidos grasos, eminentemente emulsionadoras; la subsiguiente descomposición de los jabones amónicos por ebullición con vapor para poner en libertad los ácidos grasos resulta larga y costosísima y no se consigue con ella hacer práctica la ingeniosa separación propuesta y patentada por el mismo *Garelli*, fundada en la diversa descomponibilidad e hidrólisis de los jabones amónicos de los ácidos grasos no saturados y de los saturados. *Garelli*, *Barbè* y *De Paoli* (D. R. P. 209537 de 1906) lograron en cambio transformar directamente los jabones amónicos en jabones sódicos por simple acción del cloruro de sodio, de modo análogo a lo que ocurre en la fabricación del carbonato sódico por el procedimiento *Solvay* (véase *Quím. inorg.*, t. II, pág. 125), pero con la diferencia de que mientras en el proceso *Solvay* se puede recuperar casi completamente el amoníaco (la pérdida es de 0,5 %), en el proceso *Garelli* para los jabones, que son masas coloidales, la recuperación del amoníaco es difícilísima y hasta hoy día la pérdida excede de 8 %, aun en los ensayos hechos a escala industrial en 1914 por la compañía *Schicht* de Aussig, y en 1917-1919 en la jabonería de Agnina, cerca de Catania.

Se ha patentado un procedimiento para saponificar las grasas con SO_2 o bisulfitos en autoclaves a 10-15 atmósferas de presión, pero no presenta probabilidad alguna de conveniencia práctica.

Por difícil que pueda ser la saponificación de una grasa o de una cera, siempre se logra, aun en frío, por el procedimiento de *Henriques*, que consiste en disolver, p. ej., 3 a 4 gr de grasa en 25 cm³ de éter de petróleo y 25 cm³ de solución alcohólica normal de KOH, agitando de vez en cuando durante 12 horas en frío; las ceras se disuelven en caliente. Para conocer la cantidad de álcali fijada (*número de saponificación*) (1) se valora el exceso de álcali con una solución normal de ácido.

Diluyendo con mucha agua las ceras saponificadas, se separan insolubles los alcoholes elevados, que se pueden extraer con éter. El espermaceti contiene 40 a 60 % de estos alcoholes insolubles (llamados por los prácticos sustancias no saponificables); la cera de abejas 53 %; la cera de carnauba 55 %.

Aceites y grasas animales

No siendo posible estudiar detalladamente todas las grasas, nos limitaremos a algunas de las más importantes, cuyos métodos de elaboración son en parte válidos para las otras.

(1) El *número de saponificación* o *número de Köttstorf* indica cuántos miligramos de KOH son necesarios para saponificar completamente 1 gr de grasa o de cera. La determinación se efectúa pesando 1,5 a 2,2 gr de grasa filtrada en un matracito de cuello largo, de 150 a 200 cm³ de capacidad, agregando 25 cm³ de una solución $\frac{1}{2}$ normal de KOH preparada con alcohol al 90 %, y otros 25 cm³ de alcohol neutralizado; se calienta en baño maría ya hirviendo, y con refrigerante de reflujo, durante 15 a 20 minutos y luego, aun tibio, se valora el exceso de álcali con una solución $\frac{1}{2}$ normal de ácido clorhídrico (no ácido sulfúrico, que separa SO₄K₂) en presencia de fenolftaleína como indicador. Restando a los 25 cm³ los que resulten de la valoración y multiplicando por 0,0301 se obtienen los mg de KOH empleados en la saponificación, y éstos se refieren a 1 gr de grasa.

Las *substancias no saponificables* (aceites minerales, etc.) agregadas a las grasas se descubren con el siguiente ensayo cualitativo de *Holde*: un trozo de potasa cáustica, del tamaño de un guisante, se *disuelve*, en un tubo de ensayo, con 5 cm³ de alcohol absoluto hirviendo, se agregan en seguida dos gotas del aceite que se examina, se hierve durante 1 minuto y se agregan de 3 a 4 cm³ de agua; si existen sustancias no saponificables, aunque no excedan de 1 %, se produce un enturbiamiento.—También se puede descubrir hasta 1 % de aceite mineral por la coloración roja que produce una solución de ácido pícrico en benzol.

Para descubrir vestigios de *grasas neutras* (no saponificadas) en los *ácidos grasos* del comercio puros, se practica el *ensayo de Geitel*: se disuelven 2 gr de ácidos grasos en 15 cm³ de alcohol caliente y se agregan 15 cm³ de amoníaco. Si se produce un enturbiamiento puede darse por segura la presencia de mucha grasa neutra; si no se enturbia, se deja caer cautamente en la superficie alcohol metílico frío, y en el caso de que existan aun sólo vestigios de grasas neutras, se formará un anillo turbio en la separación de las dos capas líquidas (este ensayo no es válido para el aceite de palma).

Para descubrir en las grasas la *adición de resina*, se practica el *ensayo Liebermann-Storch-Morawsky* sobre los ácidos grasos obtenidos en la determinación del número de *Hehner*: 1 ó 2 gr de los ácidos grasos (que contienen las resinas) se disuelven en 1 cm³ de ácido acético, se enfría bien y se agregan algunas gotas de ácido sulfúrico frío a 50° Bé. Si existen vestigios de resina (de pino o colofonia), se forma al instante una intensa coloración roja a violeta, que pronto desaparece dejando un color moreno fluorescente (si existiere colesteroína o grasa de lana se obtendría una coloración rojo oscura que se volvería azul, y después verde).

La clasificación de las grasas animales y vegetales en sólidas (sebos, mantecas, etc.), y líquidas (aceites), no tiene valor práctico alguno; en cambio conviene distinguir en las grasas vegetales las *secantes* (linaza, nuez, adormidera) de las no *secantes* (oliva, colza, cacahuete, ricino, algodón, maíz, etc., etc.).

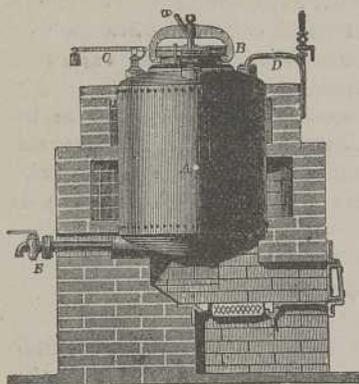


Fig. 207.

Las grasas animales son generalmente fundidas (a fuego directo o con vapor), o bien comprimidas en caliente o en frío, o bien, a veces, extraídas con disolventes. Los aceites vegetales se extraen de las semillas trituradas por presión en caliente o con disolventes en aparatos especiales. Unas y otros se refinan después con una serie de operaciones mecánicas y químicas que describiremos especialmente al hablar del sebo, de la manteca y del aceite de oliva.

Las estadísticas se referirán a cada grasa en particular; he aquí algún dato general: Grasas diversas (excluida la de cerdo) importó Italia: en 1906, 254000 quintales; en 1907, 197000 quintales; en 1909, 279000 quintales, y en 1910, 232000 quintales por 175000000 liras, además de 5900 quintales de ácidos grasos por 415000 liras.

Sebo (o grasa de buey, de carnero, etc., pero excluida la de cerdo). El sebo funde a 35-37°, contiene 75 % de estearina y palmitina (en partes iguales) y 25 % de oleína. El bruto, procedente de los mataderos, se encuentra incorporado en un tejido celular y contiene diversas impurezas de sangre, piel, etc., las cuales entran lentamente en putrefacción dando mal olor al sebo. Para separar la verdadera grasa del sebo bruto, éste se desmenuza primero con máquinas especiales de cuchillas y luego se funde en caldera de cobre o de hierro, abierta, con agitador, calentada a fuego directo o en parte (figura 207) a fuego directo y en parte inyectando directamente por el tubo *D* vapor recalentado a 180-200°; los gases malolientes que se desprenden se conducen por el tubo *a* al hogar, donde son quemados. La grasa fundida y clarificada se descarga, después de prolongado reposo, por el grifo *E*, filtrándola a través de un saco, y los chicharrones procedentes de las membranas celulares y de las impurezas, son retenidos por un doble fondo agujereado. Exprímense después, aún calientes, en una prensa especial de *C. E. Rost* de Dresden (fig. 208), en el interior del cilindro taladrado *a* cerrado por la tapa *b* después de haberlo envuelto con la camisa *h* y fijado con

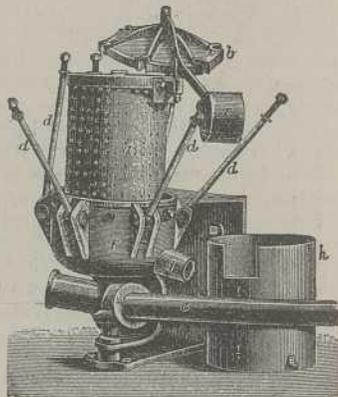


Fig. 208.

los tornillos de los tirantes *d*; la presión se ejerce por el fondo mediante una placa elevada por la palanca *e*. Del chicharro exprimido se extrae la última porción de grasa con sulfuro de carbono, o bien se usa directamente como alimento para el ganado. Una prensa muy usada y poderosa que sirve para el mismo objeto es la de brazos articulados representada en la figura 209.

FUSIÓN DEL SEBO CON ÁCIDOS (método de *D'Arcet*). Este método da una calidad mejor de sebo y eleva el rendimiento, produciendo menos olores desagradables. Se realiza en el aparato *Fouché* (figura 210), que consiste en una caldera cerrada, que se puede calentar con vapor indirecto, el cual circula por un serpentín situado en el fondo, o por vapor directo, que penetra por un tubo agujereado que llega al fondo; 100 Kg de sebo se mezclan con 50 Kg de agua, previamente adicionada con 1 Kg de ácido sulfúrico de 66° Bé.

Se calienta durante 2 horas a 105-110°. La grasa fundida y clarificada flota sobre el agua; ésta se descarga y se substituye por agua pura, se calienta de nuevo, se agita con vapor directo, se deja en reposo el sebo fundido así lavado y se descarga por un tubo lateral que en el interior está articulado y actúa como flotador, pasándolo después a través de un saco de tela. Con este procedimiento ácido, los chicharrones no pueden usarse como alimento para el ganado.

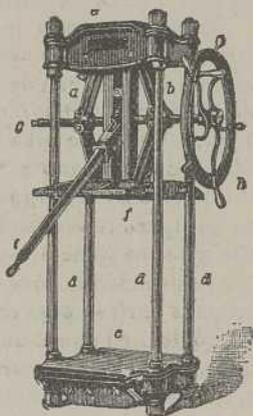


Fig. 209.

FUSIÓN CON ÁLCALIS. *Evrard* calienta el sebo con una solución muy diluida de carbonato de sodio; *Rorard*, en cambio, trata 1000 Kg de sebo con 200 de agua adicionada de 1 Kg de sosa cáustica y funde luego a 100° en el aparato *Fouché*. Con el procedimiento alcalino se tiene menor rendimiento y no disminuyen los gases fétidos.

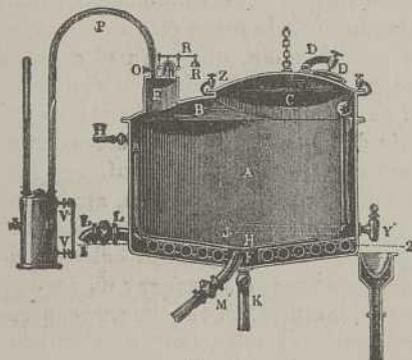


Fig. 210.

REFINACIÓN. Si la fusión, especialmente la ácida, se ha conducido bien, no es necesaria en general la refinación; lo es en cambio especialmente cuando el sebo está destinado a la alimentación o a la fabricación de jabones finos: si debe servir para bujías, se blanquea a veces. Comúnmente se calienta y agita largo tiempo con agua en tinas especiales; bien separado del agua por reposo, se

filtra por un saco de tela y se recoge en un recipiente mantenido caliente por el exterior para retrasar la solidificación y dar tiempo a la sedimentación de las impurezas.

Si el sebo fundido se deja enfriar lentamente a una temperatura superior a 28°, se cuaja en una masa granulosa, porque se separan primero los cristallitos de estearina y palmitina; así resulta más fácil la separación subsiguiente de la oleína por compresión.

Para el *blanqueo* se han propuesto variadísimos procedimientos, pero sólo merecen señalarse los de calefacción y subsiguiente filtración con carbón animal, carbón de huesos o tierra de batán (hidrosilicatos de magnesio, pág. 134 y *Quim. inorg.*, tomo II, pág. 335) y el que consiste en calentar, p. ej., 1 000 Kg de sebo con una solución formada por 20 Kg de agua, 10 de SO_4H_2 concentrado y 5 Kg de bicromato potásico (o bien 60 Kg de ácido clorhídrico concentrado, 15 Kg de permanganato a 40°); se agita y después de un ligero reposo se lava varias veces con agua caliente. Algunos usan 25 Kg de una solución acuosa que contiene 250 gr de permanganato potásico y 250 gr de ácido sulfúrico concentrado, calentando a 40°, agitando y lavando después varias veces con agua caliente, agregando al fin un poco de bisulfito sódico. El cloro, que a veces conviene cuando se trata de aceites vegetales, es perjudicial para las grasas animales. Recientemente se obtuvieron muy buenos resultados blanqueando con hidrosulfito sódico (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 111). Ciertas grasas se blanquean a 80-100° con 1-2 % de peróxido de bario agregado en varias veces y agitando continuamente.—Algunos *desodoran* las grasas y los ácidos grasos tratándolos con 2 % de ácido sulfúrico concentrado, a 30-40°, y destilando después los ácidos grasos a presión reducida.

ENSAYOS. La pureza del sebo se determina por los métodos analíticos ya indicados (v. también la tabla de la pág. 587) y comercialmente se determina la *temperatura de solidificación* de los ácidos grasos secos obtenidos por el método de Hehner (pág. 578), vertiéndolos fundidos en una vasija de cristal de dobles paredes (preferentemente el vaso del termoleómetro Tortelli, pág. 583) y agitándolos con un termómetro hasta que empiezan a enturbiarse; entonces la temperatura deja de descender y en cierto instante aumenta (por el calor de fusión y de solidificación) para mantenerse constante en seguida hasta que toda la masa está solidificada; esta temperatura marca el punto de solidificación, que para el sebo de buena calidad ha de ser por lo menos de 43°. La sofisticación con *aceite de algodón* se descubre por la *reacción de Halphen*: se calienta hasta la ebullición en un tubo de ensayo una mezcla de 20 cm³ de la grasa sospechosa, 20 cm³ de alcohol amílico y 2 cm³ de una solución al 1 % de azufre en sulfuro de carbono. Después de calentar durante unos 10 minutos, aparecerá una coloración anaranjada oscura o rojiza en el caso de que exista aceite de algodón, aunque sólo sea en la proporción de 5 %. Si al cabo de los 10 minutos no aparece la coloración, se puede todavía agregar un poco de sulfuro de carbono y calentar por otros 10 minutos. Si el sebo sospechoso, o el aceite de algodón antes de adicionarlo al sebo, fueron calentados a 200-250°, no se produce la reacción de Halphen.

USOS Y ESTADÍSTICA. La mayor parte del sebo se emplea en las fábricas de jabón y de bujías; y en menor cantidad se emplea en la fabricación de la margarina. Un buey bien cebado puede dar hasta 100 Kg de sebo bruto.

La *Europa continental* importa grandes cantidades de sebo de América, de Australia y de Inglaterra. El precio ha sido siempre muy variable, y mientras antes de 1870 fué de 100-140 pesetas el quintal, en 1884 fué de 84, en 1885 de 70, en 1886 de 55, en 1888 de 67, en 1892 de 61, en 1893 de 68. En los mercados italianos, su precio, en 1906, oscilaba entre 70 y 77 liras; en 1907 entre 81 y 90, y en 1908 entre 75 y 82.

Alemania en 1888 importó 6226 t de sebo; en 1891, casi 11000 t (v. más adelante la importación de sebo fundido para oleomargarina).

Inglaterra en 1909 importó 110000 t de sebo y estearina; en 1910, 123150 toneladas. *Francia* importó las siguientes cantidades de sebo: 165078 quintales en 1913, 171898 en 1914, 101758 en 1915.

Italia importó 27780 t de sebo y grasas similares en 1911, 26147 t en 1912, 24901 t en 1913 por valor de 20 millones de liras, 23354 t en 1914, 24494 t en 1915, 27771 t en 1916, 15570 t en 1917, 13717 t en 1918, 21372 t en 1919 por valor de 84 millones de liras, y en 1920 unas 20000 t.

Los *Estados Unidos de América* en 1910 exportaron 8000 t de sebo bruto, y 22000 t en 1911.

La *importación española* antes de 1914 era: sebo y otras grasas animales sin manufacturar: 14219648 Kg en 1911, 13750741 Kg en 1912, 15621822 Kg en 1913 por 13 590983 ptas.; y la *exportación* de grasas animales 814056 Kg en 1911, 634118 Kg en 1912, 867881 Kg en 1913 por 416581 ptas. Hacia el fin y después de la guerra europea la importación fué: sebo y grasas animales sin manufacturar: 8962909 Kg en 1917, 4519918 Kg en 1918, 6111692 Kg en 1919 por 5317172 ptas. (proveniente en preponderancia de Argentina y Uruguay); y la *exportación*: 76093 kilogramos en 1917, 67592 Kg en 1918, 987260 Kg en 1919 por 473884 pesetas (especialmente dirigida a Francia, Alemania e Italia).

Oleomargarina y margarina (o *manteca artificial*). La oleomargarina que se obtiene del sebo sirve para preparar la margarina o manteca artificial, amasándola con leche; en parte sirve directamente para preparar los llamados *quesos margarinados* obtenidos de la leche descremada, substituyendo la manteca por oleomargarina, que se incorpora en aquélla mediante emulsores.

Napoleón III fué quien en 1870, a causa del encarecimiento de los víveres y especialmente de la manteca, ofreció un valioso premio a quien descubriera una grasa económica para el pueblo, en substitución de la manteca, y ponía también a disposición del inventor una gran hacienda en Poissy, cerca de París, adaptada al desarrollo de la industria. El premio fué ganado en 1871 por *Mège-Mouriès*, que obtuvo del sebo la oleomargarina por un procedimiento industrial casi idéntico al empleado hoy todavía (hoy no se añade estómago de oveja para solubilizar las membranas celulares que envuelven la grasa). Ya en 1873 en París se consumían 30 t de margarina.

Generalmente las fábricas de oleomargarina están anejas a los mataderos, para disponer del sebo en cuanto se saca de los animales sacrificados. El sebo se enfría en seguida lavándolo en corriente de agua fría, con objeto de arrastrar las impurezas de sangre, u otras, y si no debe ser elaborado inmediatamente se conserva en cámaras frigoríficas, disponiendo en ellas aislados los trozos, y no superpuestos.

El sebo se desmenuza e introduce, con $\frac{1}{4}$ de su peso de agua a 55°, en una tina o aparato semejante al de fusión (pág. 591); hoy día, en vez de vapor, se hace circular agua a 60-70° para la calefacción y la fusión del sebo, con objeto de evitar que se queme la masa. Se agita continua y lentamente y en un par de horas se funden 2000 Kg de sebo que flotan sobre el agua mientras la carniza y las membranas se depositan en el fondo; esta separación se facilita añadiendo 2% de sal marina previamente disuelta en agua.

Por el reposo todas las impurezas se sedimentan y la grasa fundida se separa por un grifo que por el interior comunica con un tubo flotante y articulado que se inclina a medida que disminuye la capa de grasa; ésta se recoge en recipientes estañados de dobles paredes entre las cuales se pone agua caliente con objeto de obtener una ulterior clarificación por prolongado reposo. Después de esto, la grasa lleva el nombre de *premier-jus*, y en pequeña parte se mezcla directamente con la margarina; el resto se vierte en moldes estañados, planos, de unos 20 Kg de capacidad y se deja solidificar en recintos mantenidos a la temperatura de unos 30°.

Las masas así semisolidificadas se pasan a telas y se exprimen no muy fuertemente con prensas hidráulicas (semejantes a las de las fábricas de ácido esteárico para bujías) que se encuentran en locales a una temperatura de unos 25°. Así se tiene un residuo sólido de 46% aproximadamente de estearina para bujías, mezclada con poca oleína; y un producto líquido (55 a 60%) formado aproximadamente por 55% de trioleína, 35% de tripalmitina y 10-15% de triestearina; esto es la *oleomargarina*, que a la temperatura ordinaria toma una consistencia casi pastosa, tiene un color amarillo y un olor agradable semejante al de la manteca.

Algunos la usan sin más preparación como manteca de cocina, pero generalmente se convierte en manteca artificial.

La oleomargarina tiene un peso específico de 0,859-0,860 a 100°; funde a 33°,7, tiene un número de Hehner de 95,5, un número de Reichert-Meissl-Wollny (pág. 577) de 0,4-0,9, y un número de yodo (pág. 581) de 44-55.

La *margarina* común o *manteca artificial* se prepara con la oleomargarina, a la que se agrega con frecuencia $\frac{1}{10}$ a $\frac{1}{5}$ de aceite de sésamo o de cacahuete y aun aceite de algodón para las calidades más inferiores (en América se usa también aceite de maíz); hoy día, en algunas naciones ha dejado de emplearse la leche en esta preparación y se trata de aromatizar directamente la oleomargarina con ciertos quesos de olor muy fuerte preparados exprofeso, o con ácido butírico y con sus homólogos, o con un aroma especial, que se encuentra en el comercio con el nombre de *margol*.

Exíjese que la manteca artificial, al freirse, dé el mismo olor que la manteca natural, y esto se consigue en parte agregando un poco de colestérina (D. R. P. 127376) a la leche que debe servir para la amasadura de la oleomargarina; y se exige también que al freirla, la margarina se oscurezca y dé espuma como la manteca natural, y esto se obtiene con la adición de 2% aproximadamente de yema de huevo (D. R. P. 97057) o 0,2% de lecitina, componente de la yema de huevo (D. R. P. 142397), y una pequeña cantidad de glucosa; y finalmente se ha propuesto la adición de un poco de caseína pulverizada, yema de huevo y crema de leche pasteurizada (D. R. P. 170163).

Para obtener el mismo color amarillo de la manteca natural del comercio, se agrega un poco de *butiroflavina* (dimetilamidoazobenzol) disuelta en aceite de sésamo o de algodón (entregada al comercio por la Fábrica Química de Thann y Mulhausen).

En la fabricación de la *margarina de primera calidad* se comienza por fundir separadamente a 40-45° las grasas que han de mezclarse (por ejemplo para la margarina de verano 600 Kg de oleomargarina, 30 Kg de premier jus y 60 Kg de aceite de sésamo; para la margarina de invierno

se substituye el premier-jus por una cantidad igual de aceite de sésamo). Para las margarinas malas se emplea menos oleomargarina, más premier-jus y algo de aceite de algodón. La grasa fundida y homogénea entra por mitad en una mantequera (es muy útil el modelo *H. Grasso* de Hertogenbosch, Holanda, figura 211) que ya contiene 300 litros de leche entera (1) que ha sido previamente agitada hasta la formación de grumos de manteca y a la que se han añadido 50 gr de solución colorante. Algunos agregan 1 ‰ de glicerina para conseguir una mezcla más completa y más homogénea. La mantequera es de dobles paredes para la circulación de agua calentada a 35-45°; su interior está fuertemente estañado y va provista de espátulas agitadoras

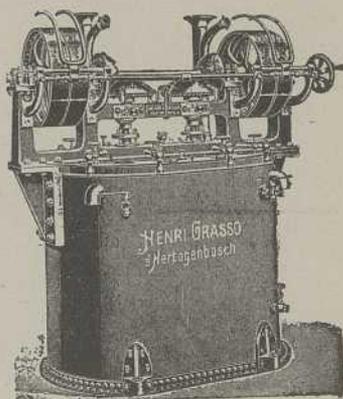


Fig. 211.

(120 vueltas por minuto) y está cerrada por una tapa especial. A los 10 ó 15 minutos de agitación, se hace llegar la otra mitad de leche y grasa fundida; se agita 20 ó 25 minutos, y cuando la masa ha alcanzado la temperatura de 30 a 45° (a 30° se obtiene la mejor calidad, pero menor rendimiento) se pasa todo a una cuba plana, de dobles paredes, por las cuales circula agua a 0°-2° y a medida que la masa fluye, se lava con un fuerte chorro de agua a 2°, removiendo continuamente con espátulas de madera. Luego se quita el agua de lavado y la pasta endurecida y desmenuzada se deja en reposo durante una noche para escurrirla bien. Recientemente se ha aplicado una *máquina homogeneatriz* tipo *Schröder* con la que se obtiene una mezcla mucho más perfecta de las grasas y la leche, y permite un trabajo continuo, dando un producto más aromático y más conservable.

Para completar la separación del suero y del agua de lavado, y para

(1) Para las margarinas más finas se emplea la flor de la leche; para las más ordinarias, la leche descremada obtenida mediante descremadoras centrifugas. En todo caso, para obtener una margarina conservable en verano, la leche se pasteuriza a 55-60° y se somete a ligera fermentación ácida con cultivos puros de bacterias que se hallan en el comercio.

La leche enfiada se conserva en recipientes muy limpios y cerrados, en locales frescos, y se consume lo más pronto posible para que no se contamine. La centrifugación se verifica si es caso después de la pasteurización y enfriamiento. Si no se produce la acidificación, la leche, y la manteca que de ella se obtiene, se conservan mal y no se incorporan bien a las otras grasas.

obtener una masa homogénea, se va pasando la masa fría a las amasaderas de manteca (fig. 212) de plato giratorio, instaladas en locales frescos, y

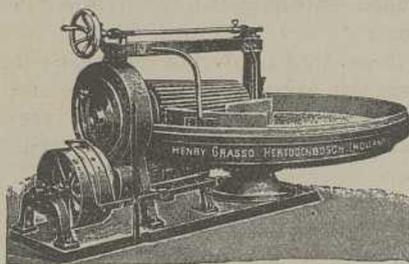


Fig. 212.

cuando ha pasado 8 ó 10 veces por debajo del cilindro (en realidad, tronco de cono) acanalado, se recoge en bloques que se dejan en reposo durante 24 horas. Cuando se quiere amasar la masa con un poco de crema o con la cantidad de agua tolerada (10-12 %), se pasa a la amasadera de *Werner-Pfleiderer* (como la usada para amasar el pan) que fácilmente se puede volcar para descargar el exceso de lí-

quido y al último la misma pasta (figura 213).

La margarina así preparada se divide en panes con moldes especiales que llevan la marca de fábrica y luego se envuelven en papel pergamino previamente desinfectado en una solución de sal. En ciertas naciones, este papel lleva rayas de color, para que el público distinga inmediatamente la margarina de la manteca. En todos los países es obligatorio exponer en los comercios la margarina con un rótulo que la diferencie de la manteca. En Alemania y Austria el gobierno obliga a los fabricantes a preparar la margarina con 10 % al menos de aceite de sésamo y no más de 10 % de manteca, para poder descubrir fácilmente las mantecas sofisticadas con margarina, las cuales dan entonces, por el aceite de sésamo que contienen, la *reacción de Baudouin* al furfural (1). Si a la margarina se agrega más del 10 % de manteca, da un número de Reichert-Meißl-Wollny (pág. 577) superior a 2,5.

La margarina normal contiene 8 a 9 % de agua y 1 a 2 % de NaCl, y tiene un número de saponificación de 193 a 203 (la grasa de coco eleva este número hasta 220 y el número de Wollny hasta 5) y un número de yodo de 52 a 60.

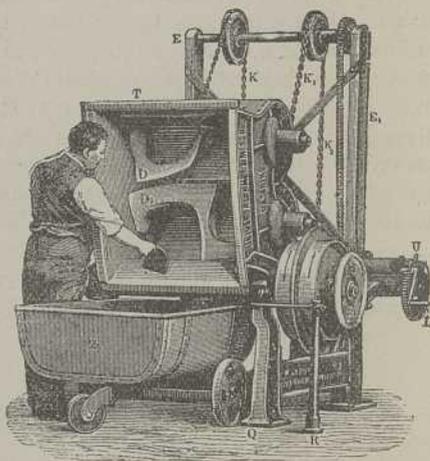


Fig. 213.

(1) 10 cm³ de margarina, filtrada en un embudo con llave, se agitan $\frac{1}{2}$ minuto con 10 cm³ de HCl (peso específico 1,125). Si el ácido se tiñe en rojo, se decanta y se agita con nuevo ácido. Una vez separado éste, se vierten 5 cm³ de grasa en una probeta graduada con tapón esmerilado, se agregan 10 cm³ de HCl (peso específico 1,19) y 0,1 cm³ de una solución alcohólica al 1 % de furfural (preparada con alcohol absoluto), se agita durante medio minuto y si después del reposo el extracto ácido está fuertemente teñido en rojo, quedará demostrado que la margarina contenía la cantidad requerida de aceite de sésamo. Esta reacción es considerada por algunos como no siempre decisiva.

Los experimentos de *Lührig* (1900) han demostrado hasta la evidencia que la margarina tiene para el hombre el mismo grado de digestibilidad que la manteca. En 1911 en Alemania la margarina produjo muchos casos de intoxicación, seguidos de defunción, porque a algunas grandes partidas de margarina se había adicionado *aceite de cardamomo* (o *grasa de Marathy* de la India) que quizás contiene *ácido chaulmoógrico* $C_{18}H_{32}O_2$ que funde a 69° y es bastante venenoso, y quizás también *ácido idnocárpico* $C_{16}H_{28}O_2$ que funde a $60^\circ,4$, igualmente venenoso.

Estadística. El consumo de margarina, que cuesta poco más de la mitad de la manteca, va aumentando continuamente en todas las naciones. En Alemania existían en 1886, 55 fábricas; en 1895, 83 fábricas que daban ocupación a 1555 operarios y en 1899 se produjeron 91000 t, por más de 95 millones de pesetas, de margarina de primera y segunda calidad, empleando 55000 t de grasas animales, 23000 t de grasas y aceites vegetales, 53000 t de leche descremada y 4800 t de sal. En 1913 el consumo de margarina en Alemania era de unas 18000 t, pero las fábricas estaban sujetas a inspección (leyes de 1887 y 1897) por no estar permitido preparar mezclas de manteca y margarina, y esta última debía entregarse al comercio previa adición de 10 % de aceite de sésamo para poderla descubrir fácilmente en todo caso. En los locales en que se vende manteca no debe haber margarina. Alemania importó 28500 t de oleomargarina en 1906 y unas 23000 t en 1909, y exportó 297 t de manteca artificial en 1906 y 525 t en 1909. En el norte de Alemania se usa margarina de primera calidad y en el sud margarina sin manteca y sin leche.

En Noruega existían en 1907, 31 fábricas de margarina que fabricaban 22000 t de margarina. Los Estados Unidos de América tenían en 1886, 37 fábricas de margarina y la producción, que en 1902 no llegaba a 6000 t, se elevó a 45000 t en 1908 y a 70000 t en 1913 (de ella el 61 % en Chicago, casi toda sin teñir); la producción de manteca artificial que en 1902 había alcanzado 55000 t, se redujo en 1904 a causa de las restricciones fiscales, a sólo 21000 t.

Los Estados Unidos exportan especialmente oleoöl (es decir el 1^{er} jus); en 1910 exportaron: 50000 t oleoöl por 60000000 ptas., 1700 t oleomargarina por 2000000; en 1911 exportaron 77000 t oleoöl por 78000000 ptas. y 18000 t de oleomargarina por 2100000 ptas. Suecia en 1907 produjo 15 millones de Kg. En Holanda existen también más de 100 fábricas. La producción total en los Países Bajos fué en 1910 de 65000 t por valor de 90 millones de pesetas; unas 48000 t fueron exportadas. En Holanda hay la tendencia cada vez más marcada a substituir la margarina americana obtenida del sebo por la de grasas vegetales, especialmente de copra y de palmisto. En 1907 importó de los Estados Unidos más de 40000 t de oleomargarina y exportó a Alemania unas 24000 t, además de 43000 t de manteca artificial que envió en gran parte a Inglaterra.

Dinamarca en 1910 con 22 fábricas produjo 34300 t de margarina e importó 1100 t.

Francia en 1901 produjo 25000 t de margarina, exportó 5000 t e importó 30 t.

Bélgica en 1910 tenía 16 fábricas de margarina, con una producción de 10000 t.

Inglaterra en 1909 exportó 1600 t, en 1910 unas 4000 t de margarina por valor de 5 millones de pesetas.

Austria producía en 1910 unas 15000 t de manteca artificial.

La *Argentina* en 1909 exportó por 3700000 ptas. de oleomargarina. En *Italia*, la primera fábrica, Regondi y Chierichetti, se fundó en Milán en 1874, con sucursales en Roma y en Toscana; ya en 1888 producían casi 400000 Kg de margarina y hoy día, convertida en sociedad anónima (Chierichetti y Torriani) conserva el primer lugar. Esta industria se vió libre de muchas desconfianzas después de un notable informe emitido para la R. Sociedad Ital. de Higiene, en 1888, por los Proff. *Körner* y *Gabba*, y en 1911 el consumo en Italia (en gran parte para sofisticar la manteca) se elevó a 8000 t; la importación de manteca artificial fué de 121 t en 1908, de 64 t en 1910, de 49 t en 1914, de 119 t en 1916 y de unas 500 t en 1919 y en 1920, mientras la exportación se elevó a 216 t en 1908, a 258 t en 1910, a 286 t en 1911, a 806 t en 1914, bajó a 47 t en 1915 y a 5 t en 1919. No se puede saber cuánta margarina importa Italia, porque en los datos de aduanas está comprendida junto con otras grasas (lo mismo que en España).

En estos últimos años, por el alza del precio del sebo, se ha tratado de preparar margarina con adición de manteca de coco en el amasijo, una vez eliminada completamente el agua (para no dar ocasión al enranciamiento). Y hoy día, con el nombre de *cunerol* (o *kunerol*) se encuentra en el comercio margarina preparada exclusivamente con manteca de coco amasada y trabajada con una solución salina de yema de huevo (en vez de leche).

Manteca. Es la grasa que se obtiene de la *leche* (1), en la cual se

(1) La *leche* es un líquido segregado por las hembras de los mamíferos después del parto y está destinado por la economía natural a la primera nutrición de la prole. Pero el de algunos animales (vacas, cabras, etc.) desde tiempos antiquísimos ha sido destinado, por la economía social, a la nutrición de niños y adultos y a la preparación de queso, caseína, azúcar de leche, etc. El consumo medio diario de leche de vaca por habitante es de unos 200 gr en *Inglaterra*, 450 en *Canadá*, 600 en *Holanda*, 260 en *París*, 600 en *Munich*, 150 en *Londres*. El suministro de leche a las grandes ciudades constituye un problema importante, porque, p. ej., *Génova* consume diariamente 500 Hl, *Turín* 700 Hl, *Milán* 1300 Hl, *Berlín* 8000 Hl, *París* 9000 Hl, y *New York* 16000 Hl. Los *Estados Unidos* en 1908 exportaron *leche condensada*, por valor de 80 millones de pesetas, a *China*, *Japón*, *Filipinas*, *Corea*, *Rusia*, *Africa*, *México*. En *Francia* existían en 1909 7336000 vacas, que produjeron 132 millones de hectolitros de leche. *Hungría* en 1909 produjo 26 millones de Hl de leche. En 1903, en *Australia*, con 1300000 vacas, se obtuvieron unos 16 millones de Hl de leche, unos 500000 quintales de manteca, de los cuales fueron exportados $\frac{1}{3}$, y 60000 quintales de queso, de los cuales se exportaron aproximadamente $\frac{1}{5}$. En *Inglaterra*, 4 millones de vacas produjeron en 1909 unos 72 millones de hectolitros de leche. *Noruega* en 1910 produjo 10 millones Hl de leche y exportó 156000 quintales de leche condensada por valor de 12 millones de pesetas.

En *Dinamarca* la industria lechera ha alcanzado un elevado grado de perfección y en 1909 se contaban 1150 lecherías cooperativas que elaboraban el 77%, de la producción total de la leche; fueron importantes las mejoras en la selección de las vacas de leche y en su alimentación, y así mientras en 1884 la produc-

encuentra emulsionada en gotículas que se separan en la superficie por el reposo o mejor por centrifugación en *separadores* especiales tipo *Laval* (fig. 214).

ción media de una vaca era de 1400 Kg de leche, en 1888 llegaba a 1750 Kg, en 1898 era de casi 2000 Kg y en 1912 excedía de 2 600 Kg. En 1881 en Dinamarca existían 900000 vacas y en 1912 unas 1030000.

En *Italia* en 1910 existían casi 3 millones de vacas que daban una producción total de unos 20 millones de Hl de leche, y por lo tanto la producción media era algo baja. Unos 14 millones de Hl de esta leche sirve directamente para la alimentación humana y de los becerros, y unos 16 millones de Hl se destinan a la industria quesera. De 8 millones de ovejas y 1500000 cabras se obtienen otros 7500000 Hl para la industria y unos 5 millones de Hl para la alimentación humana y animal.

Italia ha exportado las siguientes cantidades de:

	1909	1910	1911	1912	1913	1914	1916	1918	1919
Leche fresca (esteriliz.) Q.	3000	6577	11858	28248	22637	27667	14734	2123	3815
Leche condensada . . .	15521	30000	30000	32622	26000	45400	31300	723	1270

En 1919 *Italia* importó de los Estados Unidos de América, 132789 quintales de leche condensada por valor de 34 934 875 liras.

Francia en 1910 exportó 9540 quintales de leche condensada.

Alemania en 1917 contaba con 10 millones de vacas.

La *composición media* de la leche resultante del ordeño completo, según millares de análisis, es la siguiente: agua 87,22 %, grasa 3,62 %, substancias nitrogenadas (caseína y un poco de albúmina) 3,66 %, azúcar de leche 4,82 %, substancias minerales 0,68 %. La *caseína* forma una especie de solución coloidal que tiene emulsionadas o en suspensión las gotículas de grasa de diversos tamaños (diámetro 0,01 a 0,0016 mm). La *caseína* en la leche se encuentra precisamente en estado de hidrosol no reversible (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 153) y su coagulación, por los ácidos o por el calor, puede ser retardada o evitada por la presencia de un coluido reversible (*coloides protectores* como la gelatina y la goma). En la *leche de vaca* la razón entre caseína (no reversible) y albúmina (reversible) es de 3,02 a 0,53, mientras que en la *leche de mujer* dicha relación es de 0,75 : 1,00; es decir, en la leche de mujer abundan las albúminas (reversibles) y por lo tanto tiene una facilidad de coagulación 8 veces menor que la leche de vaca, lo cual explica el diverso efecto alimenticio de esas dos leches en los niños.

La *leche hervida* puede distinguirse de la cruda en que la primera no contiene la reductasa y la catalasa (pág. 203), o bien oxidando el suero con un poco de H₂O₂ y tratando luego con piramidón a 60°: el suero de la leche cruda se colora en violeta y el de la hervida no se colora. El azúcar y en parte las sales se encuentran en la solución acuosa que constituye el suero. La leche tiene reacción alcalina y ácida simultáneamente (*reacción anfótera*) por la presencia de fosfatos primarios (ácidos) y secundarios (alcalinos). La acidez natural de la leche no es debida al ácido láctico, sino a los fosfatos primarios, al anhídrido carbónico, al ácido cítrico, etc.

La leche ensayada con heliantina tiene reacción alcalina y con fenoltaleína la tiene ácida; el ácido láctico no actúa sobre la heliantina hasta haber precipitado la caseína y transformado el fosfato bicálcico en monocálcico (*Bordas y Touplais* 1911). También la urea, la diciandiamida, los aminoácidos, los polipéptidos, el uretano, las albumosas, las bases xánticas, los albuminoides, etc., tienen reacción anfótera.

La leche se altera con grandísima facilidad y especialmente en verano se agria y coagula en pocas horas. Puede prolongarse la *conservación de la leche*,

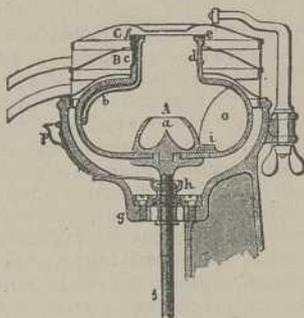


Fig. 214.

La leche una vez filtrada a través de algodón en rama, o mejor, después de breve centrifugación para librarla de las impurezas en suspensión,

ya enfiándola (algunos la expiden a distancia haciéndola congelar), ya hirviéndola, ya esterilizándola o pasteurizándola y conservándola después en recipientes herméticamente cerrados; en este último caso, para impedir que la grasa se separe de la leche, se hace pasar ésta previamente a través de orificios capilares a fuerte presión con objeto de romper las células de la grasa. Algunos han propuesto *esterilizar* la leche con ozono, pero esto no es posible porque el ozono obra cuantitativamente sobre la grasa para dar ozonuros, que fácilmente se descomponen formando ácidos grasos libres. También la esterilización con rayos ultravioletas es incompleta y altera un poco la composición y el sabor de la leche.

De la leche descremada (*leche magra* con menos de 0,3 % de grasa) se separa por centrifugación la caseína para el queso o para usos industriales por simple adición del *cuajo* (obtenido de la mucosa del cuarto estómago de los terneros jóvenes) en virtud de la pepsina (enzima) que contiene y que provoca la coagulación; ésta se produce también espontáneamente en 24-28 horas por formación de ácido láctico (pasando de 3 a 15° de acidez) por adición de un ácido diluido a la temperatura de 55 a 60°, porque estando probablemente la caseína en forma de sal de calcio (1,55 % de CaO), los ácidos la descomponen, aumentando así la cantidad de sales de calcio solubles que provocan la separación de la caseína. Esta, separada en caliente, después de diversas manipulaciones y después de haberse pasado a moldes a presión, sufre con el tiempo un proceso de fermentación transformándose en *queso*, el cual se llama *graso* si se obtiene directamente de la leche no descremada, y *magro* cuando se ha preparado con leche descremada, pero también en este caso se pueden obtener quesos grasos (aunque de menor valor) si se emulsiona con la leche magra la cantidad requerida de margarina (*quesos margarinados*). Los recipientes de cobre producen el enverdecimiento del queso cuando está expuesto al aire, y para evitarlo se hacen todas las manipulaciones en recipientes de madera, de zinc o de hierro estañado (*Besana*), pero según *Fascetti*, vestigios de cobre disueltos dan mejor queso, porque retrasan la fermentación láctica; y el mismo autor propone la adición de un poco de agua oxigenada que presenta todas las ventajas del cobre y no sus desventajas. Para evitar fermentaciones secundarias durante la maduración y prevenir el hinchamiento y el estropeo del queso, se usan hoy día ciertos fermentos seleccionados agregados desde el principio en condiciones convenientes (*Gorini*, 1905); o bien se tiene en cuenta, como demostró *E. Soucini* (1910), el *ambiente químico* en que el fenómeno de la maduración del queso se completa.

Italia en 1906 produjo 300000 quintales de *queso parmesano* o de «grana», 55000 quintales de Gorgonzola, fontina, etc., 25000 quintales de «caciocavallo», 190000 quintales de queso ovejuno, 9000 de queso de búfala, 75000 de queso mixto de oveja y cabra, 100000 quintales de queso estilo Emmenthal, o sea conjuntamente unos 850000 quintales, que en 1914 se elevaron a casi 1900000 quintales, de los cuales eran 950000 quintales de quesos de leche de vacas, 850000 quintales de quesos ovejunos y 100000 quintales de quesos de leche de cabra.

Italia en 1876 exportaba 18450 quintales de queso y en 1914 la exportación llegó a ser de 322000. La *exportación* de los diversos tipos de queso viene dada por las siguientes cifras:

	1908	1910	1912	1914	1916	1918	1919
Grana (parmesano, lodigiano, reggiano):							
Q.	60666	75358	99054	82020	31130	169	2777
L.	16773160	19593080	24763500	21325200	8716400	121050	1249650
Ementhal y gruyère:							
Q.	5358	12188	9933	14107	617	796	34
L.	1125180	2559480	2085930	2962470	145000	98000	17000
Ovejuno:							
Q.	51347	66326	77228	74117	79213	3193	4184
L.	11296340	14591720	18534720	17788080	20595380	1596500	2092000

llega tibia al recipiente de la centrífuga A sostenida por el árbol s movido por debajo por una polea no representada en la figura y que da algunos

	1908	1910	1912	1914	1916	1918	1919
Caciocavallo:							
Q.	4238	10125	17110	24078	18165	77	51
L.	847600	2025000	3593100	4815600	3996300	34650	22950
Otros quesos pasta dura:							
Q.	9403	16489	12445	17951	7661	500	108
L.	2256720	3957360	2986800	4308240	1915250	—	—
Gorgonzola, stracchino, fontina:							
Q.	66493	78863	89747	84777	40895	18	1086
L.	12633670	14983970	17051930	15683745	8587950	7290	439830
Otros quesos pasta blanda:							
Q.	767	1183	685	2343	687	3	22
<i>Importación:</i>							
Ementhal, gruyère, sbrinz y un poco de pasta blanda:							
Q.	76899	66955	45671	44624	1144	3372	49992
L.	16412490	14477090	10260220	9829520	260385	1416240	20996640

En 1906 existían en Italia 3835 lecherías y queserías, que daban ocupación a 15000 obreros.

Holanda en 1906 produjo 790000 quintales de queso. *Hungria* importó en 1909 unos 13000 quintales de queso. *Inglaterra* en 1911 importó quesos por 150 millones de pesetas, correspondiendo 125 millones al Canadá. *España* exportó en 1909, 25227 Kg de queso por 37841 ptas.; en 1910, 14168 Kg por 21252 ptas., en 1911, 24696 Kg por 35290 ptas., en 1912, 27938 Kg y en 1913, 27215 Kg por 40826 ptas. En el último trienio la exportación fué de 77977 Kg en 1917, 63834 Kg en 1918 y 319967 Kg en 1919 por 479950 ptas., dirigido especialmente a Grecia y Cuba. La *importación española* en el trienio anterior a la guerra europea fué: 2235892 Kg en 1911, 2349762 Kg en 1912, 2703950 Kg en 1913 por 5813495 ptas.; y después: 176211 Kg en 1917, 106276 Kg en 1918, 240151 Kg en 1919 por 516325 ptas., proveniente en especial de Holanda.

Una vez separado el queso, de la leche magra, por ulterior cocción y coagulación, se puede separar la albúmina disuelta (*recocida*) y por último queda el *suero* usado para alimento de los terneros o de los cerdos, o bien usado en la fabricación del *azúcar de leche*. La *leche magra* se usa directamente en algunas naciones para la preparación de pan económico y muy nutritivo, o también para obtener el *kefir* (pág. 289) y en estos últimos años para obtener el *polvo de leche*, haciéndolo evaporar rápidamente en delgada capa sobre un gran cilindro metálico giratorio y calentado al vapor, situado si conviene en una cámara en que se hace el vacío. Un cuchillo rascador desprende el polvo seco y éste se encierra en cajas (método *Hatmaker*). Se puede también concentrar en parte la leche en el vacío y después pulverizar con aire caliente a 150° (método *Merrel Soule*) o bien se pasa en película delgada sobre dos cilindros giratorios calentados internamente con agua caliente a 48°, rascando las costras secas, desecándolas en el vacío y pulverizándolas (método *Ekenberg*). Algunos separan el agua de la leche por congelación agitando continuamente y desecan después el residuo. Estando éste privado de grasa no se enrancia y si se le adiciona un poco de sacarato de calcio, cuando se deslie en agua se disuelve y regenera la leche magra. El polvo de leche es usado también por los pasteleros. Cuando se separa la *caseína* para usos industriales, se obtiene pura tratando la leche magra a 50-60° con una corriente gaseosa de anhídrido sulfuroso (*Soncini y Todtenhaupt* D. R. P. 184300); se deseca en corriente de aire caliente, o bien en el vacío, para obtenerla más soluble, y si se desea muy pura se disuelve en álcalis y se precipita con ácido nítrico (entonces la composición es la siguiente: C = 52,96%; H = 7,30%; N = 15,60%; O = 22,54%; azufre = 0,76%; fósforo = 0,84%). Además de disolverse en los álcalis y en el bórax, la caseína se disuelve también en soluciones concentradas de KI, de sulfocianuro sódico, de fosfato sódico, etc. Cuando está seca y molida se puede adoptar para preparar ciertos productos alimenticios concentrados (*plasmón, nutrosa,*

miles de revoluciones por minuto (6000-7000). De esta suerte la leche

tropón, *sanatígeno*, *somatose*, etc.), en competencia o en substitución de los extractos de carne y de las peptonas; estos alimentos concentrados se obtienen calentando al baño maría la caseína pulverizada, con soluciones alcalinas o con ácido clorhídrico, neutralizando al fin este último con carbonato sódico, filtrando y concentrando al vacío. La caseína sirve también para el apresto de tejidos, para papel patinado (solubilizándola con carbonato o borato sódico) y aun para construir objetos semejantes a los de hueso o de celuloide, comprimiéndola en caliente y endureciéndola con aldehído fórmico. La *galalita* y la *lactita* se han obtenido precisamente disolviendo la caseína de leche magra, en polvo, con sosa cáustica o carbonato sódico, después precipitando con ácidos, recogiendo sobre filtro, lavando y exprimiendo y formando planchas por presión. Éstas se desecan lentamente en algunas semanas, se sumergen en una solución de aldehído fórmico y luego se desecan; así se obtienen placas ligeramente amarillentas, translúcidas y de consistencia córnea, de p. esp. 1,32-1,35; la coloración se lleva a cabo sobre la caseína precipitada, antes de formar la placa.

Alemania en 1909 importó 28 400 quintales de caseína y exportó 3 950.

Argentina produjo 2 000 t de caseína en 1910 y 2 600 t en 1911; en 1909 exportó por 2 700 000 ptas.

Italia tuvo las siguientes importaciones (especialmente de Francia) y exportaciones de caseína:

		1908	1910	1912	1914	1916	1918	1919
Exportaciones	Q.	—	1967	1	—	400	—	748
	L.	—	236 040	120	—	52 000	—	299 200
Importaciones	Q.	1478	1536	3183	2307	5720	10 140	4557
	L.	140 410	—	381 960	—	743 600	4 056 000	1 823 000

Francia produce unos 20 000 Q. de caseína.

Análisis de la leche. Siendo la leche un alimento precioso para el hombre y siendo fáciles las adulteraciones y las sofisticaciones, se recurre comúnmente al análisis químico para establecer su pureza. Los componentes de la leche de vaca de diversas razas y de diversas regiones oscilan entre límites relativamente estrechos, pero en los casos dudosos de sofisticación se debe también realizar el análisis de la leche tomada directamente en el establo de donde procede la muestra sospechosa, y mezclando la leche de todas las vacas, completamente ordeñadas. El *peso específico* se determina con los aerómetros o con la balanza de Westphal a 15° (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 107); para la leche natural oscila entre 1,0295 y 1,0335; para la leche descremada varía entre 1,033 y 1,036 y para la leche muy aguada es inferior a 1,0295. No basta la determinación del peso específico para probar la adición de agua, porque algunos astutos sofisticadores hacen que no varíe el peso específico descremando y aguando simultáneamente. En tal caso puede ser útil la determinación del *peso específico del suero*, que para la leche pura nunca es inferior a 1,027. Sirve muy bien, para reconocer la adición de agua, aunque sólo sea de 5%, el método crioscópico, verificado en 1898 por *G. Cornalba* luego por *U. Pratonlongo*, por *L. Stöcklin* (1911) y *Bordas* (1912) (en las leches no ácidas, privadas de antisépticos y frescas, el punto crioscópico oscila entre 0,54 y 0,56) y la observación del suero con el butirrefractómetro de Zeiss (pág. 581), como propuso *Ackermann*, quien prepara rápidamente el suero coagulando 30 cm³ de leche con 0,25 cm³ de solución de cloruro de calcio de densidad 1,1375 y calentando durante 15 minutos en baño maría; una vez enfriado a 17°,5 y separado el suero por decantación, éste da una refracción en la escala de Zeiss de 38,8 a 40 para la leche pura, de 37,7 para la leche con 5% de agua, de 36,7 para la leche con 10% de agua; de 34,8 para la leche con 20%, de 33,3 para la leche con 30%, de 32 para la leche de 40% de agua, etc. *G. Cornalba* (1908) sostiene que una leche pura contiene por lo menos 6% de *substancias solubles* (es decir, residuo seco menos grasa y caseína), y cada 0,2% en menos equivale a 5% de agua adicionada. No conteniendo la leche natural nitratos, y conteniéndolos casi todas las aguas, puede con frecuencia descubrirse la adición de agua por el reconocimiento de los nitratos, de manera semejante a como hemos hecho

magra es proyectada hacia la periferia y conducida por el tubo *b* al plato colector *Bc*, mientras la crema más ligera se descarga por *e* en el plato colector *Cf*. Estos separadores elaboran fácilmente 10 Hl de leche por hora. De la crema que se obtiene, se separa aglomerada en pequeñas masas la

para el vino (v. VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*, tomo II). La leche aguada se presenta ligerísimamente azulada, comparada con la leche entera.

E. Comanducci y F. Frontera (1912) reconocen el aguado de la leche por el poder rotatorio del suero en un tubo de 10 cm a 15°: la leche pura da 2°,38 a 2°,48; con 10 % de agua da 2°,31, con 30 % da 1°,50, con 60 % da 0°,58 etc.

El residuo total y las cenizas se determinan evaporando 5 gr de leche en cápsula de platino, previa adición de una gota de ácido acético; se deseca en estufa a 105°, se pesa, y restando la tara, se tiene el residuo seco; éste se calcina hasta incineración completa, y se pesa: en las cenizas se pueden buscar las posibles adiciones de bórax o de bicarbonato sódico.

Una leche genuina tiene un residuo seco no inferior a 12 %, y un residuo no inferior a 9 %, restando el % de grasa. Conociendo el peso específico (*s*) y el % de grasa (*g*) se puede también deducir el valor del residuo seco (*r*) por la fórmula de *Fleischmann*:

$$r = 1,2 g + 2,665 \frac{100 s - 100}{s}$$

Determinación de la grasa. Ordinariamente se lleva a cabo en el *butirómetro Gerber* (fig. 215). En una vasija especial de cuello largo, delgado, graduado y con boca ancha, se introduce con la pipeta 10 cm³ de ácido sulfúrico concentrado (peso específico 1,825), 1 cm³ de alcohol amílico y 11 cm³ de leche, haciéndola deslizar lentamente por las

paredes; se cierra bien la boca con un tapón de goma, se envuelve en un trapo y se agita fuerte y rápidamente; la vasija con el líquido rosado o rojo se pone durante 6 a 7 minutos en baño maría a 65-70°, luego se centrifuga sobre un plato horizontal movido por correa, disponiendo el tubo radialmente, en estuches adecuados, y con la boca hacia la periferia. Al cabo de unos pocos minutos de centrifugación, la grasa queda separada de la solución ácida de caseína y se lee el % de grasa en peso sobre el cuello graduado de la vasija, después de haberla dejado en reposo durante algunos minutos en baño maría.

El método oficial italiano, rara vez usado (sólo en caso de réplicas), para determinar la grasa es el de Soxhlet, basado en la densidad de la solución etérea de la grasa extraída de la leche alcalinizada.

En Lombardía y en casi todas las naciones se ha establecido que una leche natural, obtenida de varias vacas por ordeño completo, no contiene menos de 3 % de grasa, rara vez 2,9 % y frecuentemente más de 3,5 %.

Conociendo el peso específico (*s*) y el residuo seco (*r*) de una leche, se puede deducir la grasa (*g*) que debe contener, por la siguiente fórmula de *Fleischmann*:

$$g = 0,833 r - 2,22 \frac{100 s - 100}{s}$$

Y para calcular el residuo seco *r* de una leche entera, se puede usar la nueva fórmula de *Fleischmann* corregida:

$$r = 1,2 G + 2,665 \frac{100 s - 100}{s}$$

y para el residuo seco *r'* de una leche magra:

$$r' = 0,2 G + 2,665 \frac{100 s - 100}{s}$$

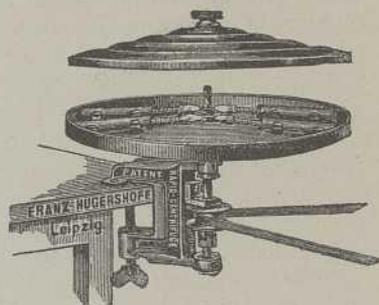


Fig. 215.

manteca, agitándola en una mantquera (p. ej. la de la figura 211) y luego amasándola, etc., de la misma manera que para la margarina. Pero para obtener una manteca conservable, se somete la crema al proceso de pasteurización y acidificación (nota de la página 595) usando para trabajar la manteca agua esterilizada, p. ej. con ozono o con rayos ultravioletas. El aroma de la manteca, que se creía debido a la eterificación de los ácidos grasos, parece que resulta provenir de la fermentación de la lactosa y de la formación de aldehidos.

Los ácidos grasos que entran en la composición de los glicéridos de la manteca deben estar entre sí en las siguientes proporciones: ácido esteárico 7-11 %, ácido palmítico 14-18 %, ácido mirístico 11 y más %, ácido laurínico 14-16 %, ácido oleico 25-30 % y ácidos no saturados más elevados 4-5,7 %; además existen los siguientes ácidos grasos volátiles: butírico, caprónico, caprilico y caprínico; también existen pequeñas cantidades de ácido acético, ácido aráquico, oxiácidos, colesteroína, fitosterina, lecitina y una materia colorante amarilla; la manteca de invierno es menos amarilla que la de verano (alimentación verde de las vacas). En la manteca, a diferencia de las otras grasas, existe un glicérido mixto, palmito-oleo-butírico: $C_3H_5 \cdot (C_{16}H_{31}O_2) \cdot (C_{18}H_{33}O_2) \cdot (C_4H_7O_2)$.

Con respecto a las demás grasas, la manteca contiene también una mayor cantidad de ácidos volátiles solubles en agua. La composición media de la manteca natural es la siguiente: 15 % agua, 83 % sustancias grasas, 0,5 % lactosa, 0,7 % sustancias albuminoides, 0,5 % de sales minerales. La manteca comercial no debe contener más de 18 % de agua (o 16 % más 2 % de sal) y debe contener por lo menos 82 % de grasa pura.

Para conocer la pureza de la manteca se procede al análisis de la *grasa de manteca* obtenida calentando la manteca a unos 50° y dejada así en reposo para que se clarifique y abandone el agua, las sales, etc. A esta grasa de manteca se refieren las constantes reunidas en la tabla de la página 587 y cuanto se ha dicho en las páginas 578 y 581 respecto a los ácidos volátiles solubles y al butirorretractómetro, por el cual se han establecido los siguientes límites a diversas temperaturas: a 45°-41,5, a 43°-43,6, a 41°-43,7, a 39°-44,7, a 37°-45,9, a 35°-47, a 33°-48,1, a 31°-49,2, a 29°-50,3, a 27°-51,4 y a 25°-52,5 partes de la escala refractométrica.

Para descubrir la sofisticación con *grasa de coco*, el método más seguro es el de la determinación de los ácidos grasos volátiles *insolubles en agua* (número de Polenske) y para las otras adulteraciones se procede a diversos ensayos (v. VILLAVICCHIA, *Química analít. aplic.*, tomo II) (1). El *grado de rancidez* se determina como se ha dicho en las páginas 580 y 582.

Para impedir el enranciamiento de la manteca, se debe conservar en hielo y expedirse en vagones o buques frigoríficos. La manteca se puede teñir de amarillo con azafrán, con cúrcuma, y más comúnmente con el

(1) Polenske (1904) ha demostrado que la *grasa de coco* tiene una cantidad elevada y constante de ácidos grasos volátiles *insolubles en agua*, mientras que la manteca los contiene en escasa proporción. Expresando el número de Polenske (o nuevo número de la manteca) en cm^3 de $KOH \frac{1}{10}$ normal necesarios para saturar los ácidos volátiles insolubles contenidos en 5 gr de grasa, se encuentra que el número de Polenske en la *grasa de coco* es de 16,8 a 17,8 y para la manteca pura es de 1,5 a 3. Se puede en una sola operación determinar el número de Reichert-Meissl-Wollny y el de Polenske, saponificando la manteca, según

achiote o *anate* (así llamado en Méjico, donde se le dan también los nombres de *atola* y *machiote*; en Cuba se llama *achotillo*, *bija* y *caciento*; en Perú y en Chile *achote* y en Filipinas *achuete*) o extracto de la fruta *Bixa orellana* amasado con un aceite; pero está prohibido teñir la manteca con derivados de alquitrán, especialmente con amarillo Martius, a. Victoria y a. metanilo.

El precio de la manteca varía bastante de uno a otro año y de una a otra estación, oscilando (en la anteguerra) entre 2,50 ptas. y 3,50 ptas. el Kg.

Italia produjo en 1906 unos 220000 quintales de manteca y en 1914 más de 250000 quintales y siempre ha exportado esa nación gran cantidad de este producto, pero la competencia de otras naciones (Rusia, Dinamarca, etc.), y el rigor con el cual especialmente Inglaterra ha atacado a

Leffmann Beam, del siguiente modo: 5 gr de manteca filtrada se tratan con 20 gr de glicerina y 2 cm³ de solución de sosa cáustica (100 NaOH en 100 de agua) en un matraz de unos 300 cm³ y se calienta a fuego desnudo. A los 5 a 8 minutos de ebullición, el agua está evaporada, desaparece la espuma y la mezcla se vuelve transparente; se calienta durante algunos minutos todavía, luego se deja enfriar a 80-90°, se agregan 90 cm³ de agua a 80° y se obtiene así una solución clara y casi incolora del jabón formado; a la solución casi hirviente se agregan 50 cm³ de ácido sulfúrico diluido (25 cm³ de ácido concentrado en 1 litro de agua), se agrega medio gramo de pómez en polvo y se destilan los ácidos volátiles de manera que se obtengan los 110 cm³ en 19-21 minutos en un aparato enteramente igual al representado en la figura 203 (pág. 578).

El matraz de 110 cm³ se enfría en agua a 15°, se invierte dos o tres veces porque así se reúnen mejor las gotitas de ácidos grasos insolubles, se filtra y 100 cm³ del líquido filtrado se valoran con KOH $\frac{1}{10}$ normal para obtener el número de Reichert-Meißl-Wollny; después se lava tres veces, con 15 cm³ de agua cada vez, el tubo del refrigerante y el matraz de 110 cm³, pasando el agua al filtro; se lava el matraz otras tres veces con 15 cm³ de alcohol neutralizado al 90%; todo el líquido filtrado, alcohólico, se valora con KOH $\frac{1}{10}$ normal y así se obtiene el número de *Polenske*, que permite descubrir hasta 10% de grasa de coco en la manteca. Algunos afirman que el resultado es inseguro si las vacas han sido alimentadas con tortas (turtó) de coco.

La sofisticación con *margarina* se puede descubrir rápidamente por la observación de cristales amontonados, al microscopio, con luz polarizada o mejor haciendo pasar antes la luz por una placa de selenita; la manteca fresca, pero no fundida, no da cristales; la vieja y rancia o fundida da cristales y entonces esa prueba no es válida.

La determinación del agua, de la grasa, de la no grasa (caseína, lactosa y sales minerales), según *Fahrion* (1906) se puede hacer del modo siguiente: en un crisol de platino tarado junto con una varilla de vidrio, se pesan de 2,5 a 3 gr de manteca, se calienta sobre una pequeña llama, agitando, hasta que la manteca fundida aparece clara; se reposa y se obtiene el contenido en agua. Disuélvese entonces con éter de petróleo, se filtra la solución sobre filtro tarado, y se lava bien con el disolvente; lo filtrado se destila en un matracito tarado, la grasa se deseca por una hora en la estufa a 100-102° y se pesa. El filtro se deseca a 100° y se pesa, y restando la tara se obtiene la no grasa; quemando el filtro en el crisol de platino, incinerando y pesando se obtiene la sal (NaCl) o las sustancias minerales.

No está permitida la adición de ninguna substancia antiséptica para la conservación de la manteca; el ácido bórico y el salicílico se reconocen de modo semejante al indicado para la cerveza (v. *VILLAVECCHIA, Química analítica aplicada*, tomo II). La adición del aldehído fórmico se puede descubrir destilando 25 cm³ de agua en corriente de vapor de un matraz que contenga 50 gr de manteca y 50 cm³ de agua hirviente; en el destilado se ensaya la reacción de Rimini (pág. 199). Está tolerada la adición no superior a 0,2% de borato sódico.

La adición de materias colorantes artificiales amarillas se reconoce por la fuerte coloración que toma el alcohol absoluto agitado con la manteca fundida.

las mantecas italianas alteradas, han determinado el decrecimiento de la exportación italiana, la cual, siendo en 1905 de 60000 quintales (de ellos la mitad a Inglaterra), se redujo en 1906 a 50000 y en 1907 a 35000. Después se tuvo la siguiente importación y exportación:

	1908	1910	1912	1914	1916	1918	1919
Importación Q.	1067	1565	4079	880	616	362	8530
por L.	—	309375	—	—	—	—	6000000
Exportación Q.	39000	37600	40100	42200	3600	493	231
por L.	10730000	10350000	11800000	—	1100000	—	172000

En 1920 Italia importó 12000 Q. de manteca de leche por 12000000 L. y 5000 Q. de manteca artificial por 2400000 L.

Rusia en 1906 exportó 432323 quintales de manteca, en 1907 llegó a 547000 quintales y en 1910 a unos 600000 quintales; sólo de Siberia parten 260000 quintales. Inglaterra en 1904 importó manteca por 525 millones de pesetas y en 1910 por 200 millones, procediendo 80 millones de Rusia y 120 millones de las Colonias australianas. Los Estados Unidos de América en 1902, además de la margarina y la manteca ordinaria, produjeron 6 millones de libras de manteca regenerada (1). Alemania con 10 millones de vacas debería producir 25 millones de toneladas de leche; supuesto que 10 millones se destinan al consumo directo y a queso, quedan 15 millones de toneladas de leche con 3,3 % por término medio de grasa, que pueden dar en números redondos unos 5 millones de quintales de manteca, insuficientes para el consumo germánico, y en efecto, Alemania importó las siguientes cantidades de manteca (en gran parte de Holanda y de Rusia):

95800 quintales en 1898	414000 quintales en 1910
157160 " en 1900	542500 " en 1913
360000 " en 1905	

Hungría en 1909 produjo 200000 quintales de manteca. Holanda en 1906 produjo 600000 quintales. Dinamarca en 1910 exportó unas 100000 toneladas. La exportación española de manteca de vaca fué de 140987 Kg en 1909 por 352468 ptas., 114252 Kg en 1910 por 285630 ptas., 119918 Kg en 1911 por 299792 ptas., 101626 Kg en 1912 y 108977 Kg en 1913 por 272455 ptas., 172095 Kg en 1917, 250284 Kg en 1918, 292780 Kg en 1919 por 731050 ptas. (dirigida especialmente a Cuba); y la importación española de manteca de vacas, margarina, oleomargarina y cocoína o vegetalina fué de 383033 Kg en 1911, 434059 Kg en 1912, 477740 Kg en 1913 por 1294676 ptas., 254303 Kg en 1917, 135968 Kg en 1918, 115059 Kg en 1919 por 311810 ptas. (proveniente especialmente de Dinamarca, Holanda y Francia).

Grasa de huesos. Obiténesse especialmente en las fábricas de cola y se extrae de los huesos haciéndolos hervir con agua después de haberlos

(1) La manteca regenerada (*Renovated-B*) se obtiene en América de la manteca rancia, ésta se amasa con una solución de bicarbonato sódico (p. ej. con la amasadera Werner-Pfleiderer, fig. 213, pág. 596) y luego se lava con agua ligeramente templada en la amasadera de plato giratorio (fig. 212, pág. 596) hasta que deja de dar reacción alcalina; se amasa de nuevo, en la primera máquina, con leche, se enfría con un chorro de agua muy fría, y luego se trata como la manteca común, en la segunda máquina.

Distínguese de la manteca natural en que ésta, fundida a temperatura moderada, da una masa transparente y la regenerada da una masa turbia.

triturado (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 210) y separando la grasa que se recoge en la superficie, o extrayendo directamente la grasa de los huesos con bencina o sulfuro de carbono en un aparato extractor. En el primer caso se obtiene 3 a 4 % de grasa; en el segundo 7 a 9 %, pero de calidad inferior, oscura y fétida, que se puede refinar con ácido sulfúrico diluido o ácido sulfúrico y bicromato, o también con peróxido de bario (*v. Sebo*). Las constantes para el análisis figuran en la tabla de la página 587.

Úsase en las fábricas de jabones, especialmente para los jabones resinados, en las fábricas de bujías y de untos para carruajes.

Grasa de cerdo (*manteca de cerdo*). Se obtiene fundiendo las porciones grasas del cerdo, de manera semejante a como se obtiene el sebo. En Alemania y en España se consumen grandísimas cantidades para uso culinario y también en Italia se consume casi todo el producido, en substitución de la manteca y del aceite, por las clases pobres. Consúmela en gran cantidad las fábricas de jabones y velas. Alemania en 1891 importó de los Estados Unidos 750000 quintales, pero como había sido preparado con todos los despojos de las reses vacunas y de cerda y aun con restos de animales enfermos, y aun se habían agregado grandes cantidades de aceite de algodón, blanqueándolo por adición de estearina de lardo, perdió mucho valor como alimento. Alemania en 1906 importó en junto 1231152 quintales de manteca de cerdo por valor de 115 millones de pesetas.—La tabla que figura en la nota (1) da idea de las enormes cantidades que de grasas y aceites importaba Alemania antes de la guerra.

(1) COMERCIO DE LOS DIVERSOS ACRITES Y GRASAS EN ALEMANIA:

	1910		1911		1912		1913	
	import.	expor.	import.	expor.	import.	expor.	import.	expor.
Manteca de cerdo. Q.	588379		965235		1061216		1078869	
Oleomargarina >	231681		266250		245548		264288	
Premier jus >	125489		107747		196244		203219	
Sebo de buey y carnero . . . >	221711		218331		214291		268239	2 356
Grasa de huesos >	25664		35076		27408		43157	80 228
Aceite de hígado de bacalao, de foca, de ballena. >	285341		313258		440635		511000	
Aceite de linaza >	19069	45307	28648		31017		31648	
» de habichuelas (Soya) >	—		180459		133078		31300	
Aceite de oliva (Baumöl?) >	47392		25711		43165		22850	
» al sulfuro >	65830		34681		58323		24826	
» de semillas de algodón >	184348		217421		323205		162778	
Aceite de madera (del japon) >	59762		86781		68176		47675	
Aceite de ricino >	86080		95113		102898		95267	
» de grasa de palma. >	160335		129346		141827		150717	
» de palmisto >	—	441099	—	388588	—	323105	—	289544
Grasa de coco >	89062		23922	89969	3963	183189	5944	248777
Sebo vegetal, alim. >	52845		—	176562	—	425315	797	631221
Oleína (ác. oleico) >	162039		145524		137985		121298	20 437
Semillas de colza (nabina) >	1873024		1344798		1256836		1534269	
» de adormidera y girasol >	197590		267132		164033		205858	
Semillas de lino >	3205224		2763431		3300928		5603232	
» de palma >	2424537		2506639		2614048		2359169	
Copra >	1559885		1480664		1832582		1964491	

NB. Por estas enormes cantidades de substancias grasas y aceitosas importadas, se comprende la importancia del problema que Alemania tuvo que resolver durante la guerra europea, cuando toda importación había cesado.

En los *Estados Unidos*, la producción de manteca de cerdo va continuamente en aumento: en 1902 se sacrificaron 21 millones de cerdos y en 1905, 25 millones y medio. En 1911 los Estados Unidos exportaron 250000 t de grasa de cerdo por valor de 270 millones de pesetas. *Italia* importó 9934 quintales de manteca de cerdo en 1906; 17520 en 1907; 21700 en 1908; 23849 en 1909; 10564 en 1910, por 1585000 liras; 28570 quintales en 1911, 44700 en 1913, 27800 en 1914, 11745 en 1916, 23800 en 1917, 62000 en 1918 y 66870 en 1919.

La tabla de la pág. 587 da las constantes para el análisis. La adición de aceite de algodón se reconoce por el ensayo de Halphen (pág. 592). La exportación española de tocino y manteca de cerdo fué de 63196 Kg en 1909 por 107438 ptas., 147374 Kg en 1910 por 250536 ptas., 94159 Kg en 1911 por 159070 ptas., 66212 Kg en 1912, 41910 Kg en 1913 por 71248 ptas., 281583 Kg en 1917, 405430 Kg en 1918, 332866 Kg en 1919 por 505872 ptas.

Aceites de pescado, de cetáceos y de hígado de bacalao. La grasa de ballena, de foca y de delfines se extrae de una especie de lardo de las membranas de los sesos y del dorso; pero se trabaja de un modo primitivo dejándola fundir y pudrir en barriles expuestos al sol. Separado así el aceite, se hace hervir el residuo con agua para extraer el sebo. Calentando el aceite con agua pierde algo de su mal olor.

De la cabeza de algunos cetáceos, especialmente del *Physeter macrocephalus* (cachalote), y de otras partes del cuerpo se obtiene un aceite ya separado y distinto del de lardo, que se solidifica a la temperatura ordinaria y forma el llamado **espermaceti** (o *aceite de espermaceti* o *esperma de ballena* o *blanco de ballena*), que una vez filtrado y prensado, para separar la estearina o cera sólida, se hierve con agua y un poco de sosa cáustica y se lava repetidamente con agua, formando una grasa o aceite muy apreciado en farmacia, en perfumería y para fabricar velas de lujo.

El *aceite de hígado de bacalao* (del hígado fresco de *gadus morrhua*, pescado en gran cantidad en Noruega y en otras partes) tan ventajosamente usado como reconstituyente por las pequeñas cantidades de yodo químicamente combinado que contiene y aun más por los abundantes ácidos grasos fácilmente emulsionables con él combinados, se obtiene hoy con sabor y olor menos desagradables porque se comienza a preparar por procedimientos más racionales, fundiéndolo en recipientes cerrados y con agua caliente o con vapor directo y mejor todavía fuera del contacto del aire, en una atmósfera de hidrógeno o de anhídrido carbónico, o también en el vacío (patente inglesa 25683 del 1906).

De los bacalao frescos se extraen los hígados, pónense éstos en número de 2000 a 3000 en grandes tinas, y al cabo de 36 a 48 horas se da salida a la mayor parte del aceite separado, se filtra y se pasa a barriles, en los refrigerantes, donde se mantiene a la temperatura de 15°, con lo que se separa algo de estearina; el aceite así refinado se entrega al comercio en latas, para uso medicinal. El residuo de los hígados en las tinas se pasa a calderas, se calienta con vapor de agua y así se separa todavía aceite medicinal de 2.ª calidad. El residuo se calienta ulteriormente y luego se calienta en prensas para extraer de él aceites y grasas oscuros para la industria. En 1913 produjéronse en Noruega 72000 Hl de aceite de

hígado de bacalao medicinal y 50000 Hl del bruto industrial. La masa carnosa y ósea que queda en las prensas aún puede volverse a tratar con vapor si se quiere extraer un poco de grasa todavía, por ulterior expresión, o bien se deseca, se pulveriza y se vende como abono fosfatado nitrogenado (*guano de pescado*).

Distínguese el aceite de hígado de bacalao natural preparado por el antiguo procedimiento del preparado por los métodos modernos, por el fuerte grado de acidez del primero (número de ácido 8 a 25) con respecto al segundo (0,7 a 1,4).

ESTADÍSTICA. La producción del aceite de hígado de bacalao en Noruega va en continuo aumento, pero oscila mucho de año a otro año, según la abundancia o escasez de la pesca de bacalao y varía de 20000 a 100000 t anuales, de las cuales aproximadamente la mitad corresponden a aceite elaborado racionalmente. *Italia* ha importado 31170 quintales de aceite de pescado en 1906; 61323 en 1910, por 3067150 liras, 45000 en 1914, 65000 en 1916, 21750 en 1918 y 33700 en 1919. *Alemania* en 1909 importó 213400 quintales y en 1913, 510000. *Francia* importó en 1913, 100000 quintales de aceite de pescado, de ballena y otros; en 1914, 75325, y en 1915, 89800 quintales. *Inglaterra* importó 26221 quintales en 1909 y 46100 quintales en 1910.

Las sofisticaciones se reconocen por el análisis, teniendo presente las constantes de la tabla de la página 587.

Los *desechos de aceites de pescado* son abundantísimos en el comercio y constituyen aceites de baja calidad, de olor y sabor muy desagradable, por lo que tienen un valor comercial muy bajo. El olor nauseabundo es debido especialmente a la presencia de un compuesto no saturado, *ácido clupanodónico* $C_{18}H_{28}O_2$, que adicionando 8H da ácido esteárico $C_{18}H_{36}O_2$ no fétido. Estos desechos de aceites de pescado se emplean en el curtido de pieles y para preparar el **degrás** (1) también usado en las tenerías, o

(1) El **degrás** (en inglés, *sodoil*) se obtiene en las operaciones de agamuzado (separación de la grasa de las pieles después de haber servido para untarlas durante el curtido) y sirve nuevamente para el curtido de otras pieles. Está constituido esencialmente por 30 a 40 % de agua, de aceite de pescado enranciado, de substancias resinosas (*dégragene* 14 a 20 %) procedentes de la oxidación del aceite, de substancias minerales (aproximadamente 2 %, entre cal, sosa, sulfatos), de residuos de pieles, membranas, pelos, etc. (aproximadamente 5 %); tiene un número de acidez de 25 a 35, un número de yodo de 34 a 36, un número de saponificación de 144 a 145, substancias insaponificables 1 a 3 %, y un número de acetilo de 32 a 44. Su color es amarillo obscuro, su olor de aceite de pescado y con agua da fácilmente una emulsión muy persistente. El *dégragene* es el componente característico y, a diferencia de las otras resinas, es insoluble en el éter de petróleo.

Su valor para el curtido estriba en la propiedad de penetrar fácil y abundantemente en las pieles *semihúmedas*, distribuyéndose uniformemente en los poros de las mismas y comunicándoles una morbidez muy apreciada, junto con una gran conservabilidad.

La utilidad del **degrás** en el curtimiento fué reconocida desde hace muchos años y el uso fué aumentando tan rápidamente, que no se pudo atender a la demanda y se hicieron necesarias las fábricas de *degrás artificial*. Este se prepara amasando y pasando por el batán, desechos y retazos de pieles con aceite de pescado, exponiéndolo luego al aire para la oxidación y exprimiendo después el

bien para preparar ácidos grasos para las jabonerías; estos ácidos grasos se *desodorizan* tratándolos con 15 a 20 % de ácido sulfúrico concentrado a la temperatura de 30 a 40° y lavándolos y destilándolos con vapor recalentado.

Pero hoy día estos aceites de pescado son muy buscados para desodorarlos y endurecerlos mediante hidrogenación (v. pág. 612). La substancia fétida de estos aceites, o ácido clupanodónico, que se oxida dando gases fétidos, fué descubierta por el químico japonés *Tsujimodo*.

En Noruega en 1913 una sola fábrica trataba diariamente 150 toneladas de tales aceites con 4500 m³ de hidrógeno electrolítico.

Grasa de lana (*lanolina*). Plinio señala ya su uso medical y como tal se empleó en el siglo XVII; *Chevreul* en 1856 reconoció su riqueza en colesantina que justificaba su clasificación entre las ceras; y *Vohl*, en 1867, propuso separarla de las aguas de lavaje de la lana. En el lavaje con agua tibia, jabón y un poco de carbonato potásico o amónico, ciertas lanas sucias (de Australia) pierden hasta 40 y 50 % de su peso, cediendo tierra, ácidos grasos, substancias jabonosas potásicas y grasa, secreción de las células superficiales de la piel. La lana de algunas ovejas puede contener de 7 a 35 % de verdadera grasa (si las pécoras no se lavan antes del esquila).

En algunas fábricas la grasa de lana se extrae de la lana desecada con sulfuro de carbono, pero mejor con bencina (en Verviers—Bélgica—un gran establecimiento lava desde hace algunos años con bencina todas las lanas que consumen las fábricas de la ciudad) y así resulta más fácil y económico el siguiente lavaje con agua y jabón; la *grasa bruta* así obtenida, una vez destilado el disolvente, está casi privada de agua, poco colorada y pronta para ser entregada al comercio. Pero generalmente la lana sucia se lava en la máquina *leviatán* y entonces las aguas de lavaje jabono-

degrás artificial, llamado *moellón*: sobre los residuos se repite varias veces la operación con nuevas porciones de aceite de pescado, hasta que casi no queda nada de ellos. Se ha tratado también de obtener el *moellón* pulverizando simplemente aceite de pescado al aire y a la temperatura de 120° y emulsionándolo después con agua. Actualmente, en el comercio, se entiende por *degrás* una substancia compleja para untar las pieles en el curtimiento, y formada por una mezcla de *moellón* y grasa de lana, sebo y otras grasas sólidas; mientras que se entiende por *moellón* la solución acuosa de aceite de pescado oxidado. Al *degrás* natural se prefiere hoy día el artificial, porque se pueden preparar varios tipos para los diversos trabajos, siendo tales tipos de composición más constante y por lo tanto de más seguridad para los efectos deseados. Un buen *degrás* artificial contiene ordinariamente 15 % o más de *déragene* y menos de 20 % de agua. Cuando estos *degrás* contienen más de 1 a 2 % de substancias no saponificables, no derivan de aceite de pescado, sino de grasa de lana, aceite de resina, aceite mineral, etc.—Los *degrás* franceses contienen a veces 1 a 2 % de jabón y hasta 5 a 6 % de filamentos de pieles; en general, deben contener menos de 0,05 % de hierro y no deben desecarse como barniz cuando se extienden en delgada capa sobre un cristal y se mantienen 10 horas en estufas a 100°, sino que sólo deben tomar consistencia córnea. Extendiendo el *degrás* sobre un cartón humedecido, pero bien exprimido, debe quedar absorbido en una hora, sin dejar más que un residuo muy pequeño.

El *degrás* genuino se vendía en la anteguerra a unas 70 pesetas el quintal; el artificial de 1.^a a 50 pesetas, y el francés (*moellón*) a unas 85 pesetas.

sas, grasas, se dejan primero posar para separar la tierra y se tratan con lechada de cal diluída o mejor con solución de cloruro de calcio ligeramente acidulada con HCl; los jabones y los ácidos grasos (palmítico, cerótico, un poco de caprónico y oleico y vestigios de esteárico, isovaleriánico, butírico, mirístico, carnaubico y lanocerínico) precipitan como sales de calcio y arrastran la grasa de lana, poco saponificable por su gran riqueza (55-60 %) en colesteroína e isocolesteroína, alcohol cerílico, alcohol lanolínico ($C_{12}H_{24}O$) y alcohol carnaubílico ($C_{24}H_{50}O$) que no contienen glicéridos; las aguas de lavaje así tratadas se dejan posar, o bien se filtran toscamente para separar la porción pastosa; algunos separan el agua del jabón de calcio y de la grasa centrifugando en un separador como el empleado para la leche (fig. 214, pág. 599). La masa así obtenida se *deseca* al sol o en estufas, formando panes con serrín de madera o zuros molidos, de los cuales se extrae con sulfuro de carbono, o mejor con bencina, la *grasa de lana bruta*, de color algo oscuro; el residuo de los panes tratado con ácido sulfúrico diluído puede dar también algunas veces ácidos grasos, y la emulsión acuosa resultante, filtrada toscamente para retener las substancias sólidas, abandona después los ácidos grasos en caliente.

La grasa de lana así obtenida es de color amarillo sucio, transparente, muy pegadiza (también se puede obtener de color amarillo claro puro, por diversos procedimientos especiales de refinación), funde a 35-40°, el número de saponificación es de 85 a 105, el de yodo de 13 a 17, el de ácido de 0,5 a 1,3, el de Hehner de 85 a 95, el de Reichert-Meissl 6 a 7, la proporción de agua 0,5 a 1 %, y el poder rotatorio en grados sacarimétricos varía entre + 10,2 y + 11,2. La lanolina comercial no contiene más de 30 % de agua.

La grasa de lana se presta mejor que cualquier otra y que la vaselina a mezclarse con los medicamentos y tiene además una gran potencia de penetración a través de la piel, por todo lo cual es muy usada en farmacia para preparar ungüentos medicamentosos. Se mezcla fácilmente con grandes cantidades de agua (hasta 105 %), y se separa en caliente; si se mezcla con 20 % de aceite de olivas puede absorber hasta 320 % de agua.

En algunos casos, la grasa de lana bruta se destila con vapor de agua recalentado y así se obtiene por un lado un *aceite u oleína de lana* que contiene 40 a 50 % de ácidos grasos, 35 a 45 % de hidrocarburos y 5 a 10 % de alcoholes y se separa en la porción destilada una *estearina de lana* que funde a 42-55°, tiene un número de yodo de 37, un número de saponificación de 170, contiene colesteroína y 73-88 % de ácidos grasos libres sólidos.

Alemania en 1905 exportó 1340 quintales (1300 quintales en 1903) de lanolina, por valor de 250 000 pesetas.

Aceite de crisálidas. Cuando se elaboran los capullos del gusano de seda, una vez obtenida la baba sedaña queda la crisálida muerta del gusano (v. la fig. en el tomo II, cap. de la seda). Las crisálidas contienen de 25 a 27 % de aceite, que se puede obtener por expresión o también por extracción con disolventes. El aceite es de olor bastante desagradable, de color pardo-rojizo; por el reposo, a la temperatura ordinaria, abandona algo de estearina, a 0° se cuaja en una masa mantecosa. Su número de

yodo oscila entre 112 y 118; el número de saponificación es de 190-195; los ácidos grasos funden a 32-36° y se solidifican a 28-30°. El aceite contiene hasta 30 % de ácidos grasos libres. El aceite se puede decolorar con tierra de batán. Tiempo atrás se usaban las crisálidas directamente como abono nitrogenado (con 7-8 % de nitrógeno), pero hoy se extrae de ellas primero el aceite, y el residuo se emplea como abono, porque contiene 10-12 % de nitrógeno orgánico. El aceite bruto era en parte utilizado para fabricar jabones malos, fétidos, y para obtener ácidos grasos sólidos; los destilados al vacío dan ácidos grasos blancos, duros e inodoros (*Molinari y Fanchini* 1907).

M. Tsujimoti (1914) desodora y decolora el aceite de crisálidas tratándolo y sacudiéndolo por una hora con 6-8 % de ácido sulfúrico diluido (al 50 %) a la temperatura de 100°, luego lava bien con agua y trata a 130° con 15-20 % de tierra *Kambara* (del Japón, semejante y mejor que la tierra de la Florida: v. *Quim. inorg.*, tomo II, pág. 335). Este aceite así decolorado y desodorado se presta muy bien a la producción de grasas consistentes por el proceso de hidrogenación.

En Italia, con una producción de unas 50000 t de capullos frescos se obtienen unas 15000 t de crisálidas desecadas al aire, de las cuales se podrían obtener por lo menos 3000-5000 t de aceite bruto y la crisálida privada de grasa (unas 12000 t) podría servir como buen abono orgánico nitrogenado.

La industria del endurecimiento de los aceites con hidrógeno

Los glicéridos de los ácidos grasos no saturados (ác. oleico, ác. linólico y linoleico, etc.) son los constituyentes preponderantes de los aceites y grasas líquidas comunes; los glicéridos de los ácidos grasos saturados (ác. esteárico, palmítico, etc.) son los componentes principales de las grasas sólidas comunes, que tienen más amplio empleo industrial, ya como grasas alimenticias, ya para bujías y jabones, y por esto se ha tratado de utilizar la excedencia o los desechos de ciertos aceites o algunas clases de aceites poco utilizables por ellas mismas, para transformarlas en grasas sólidas más fácilmente utilizables y de más alto valor (v. en la nota de la pág. 448 la transformación del ácido oleico líquido en ácido esteárico sólido y en el isómero elaidínico sólido).

Consiste el problema en conseguir transformar de modo económico y práctico los compuestos no saturados en compuestos saturados, es decir, en adicionar hidrógeno para saturar el doble enlace de los ácidos grasos no saturados, usando convenientes catalizadores (níquel, paladio, platino, etc.).

Aun cuando ya eran conocidos en los laboratorios diversos procesos de hidrogenación, no se intentó ninguna aplicación industrial al endurecimiento de los aceites hasta después de los bellísimos estudios de *Sabatier* y *Senderens* de 1897-1900 (v. págs. 50, 98, 189) sobre la hidrogenación de los compuestos orgánicos en general. Basándose en estos estudios, *W. Normann* (D. R. P. 141029 de 1902) aplicó por primera vez el sistema de hidrogenación a los ácidos grasos y a los glicéridos no saturados (aceites). Pero semejante proceso no tuvo inmediatamente aplicación industrial en Alemania, y fué en cambio explotado primeramente en Inglaterra por *J. Cros-*

field and Sons, en Warrington, y en Holanda, y sólo en 1911 fué también aplicado en Alemania, en Emmerich y en otras dos fábricas, donde antes de la guerra se elaboraban 100 t diarias de aceite usando como catalizador el níquel finamente dividido.

Mejores resultados, incluso por poderse trabajar a sólo 80-90°, se pueden obtener con *paladio* finamente dividido (*Paal* en 1908 usó paladio coloidal a temperatura casi ordinaria), pero aunque se pueda recuperar gran parte del paladio (que además sirve largo tiempo, y no es tan sensible como el níquel a los venenos, como azufre, H₂S, CS₂, Cl, tioderivados orgánicos, hidrocarburos, etc.), todavía resulta demasiado caro. Menos caro es el cloruro de paladio, propuesto más tarde por *Skita*, a 2-3 atmósferas; trabajando a 100°, una parte de paladio basta por cien mil partes de aceite.

El catalizador de níquel se prepara por reducción del óxido, obtenido calcinando el nitrato, o del sulfato, precipitando primero el óxido con un álcali y haciéndolo depositar sobre soportes inactivos y porosos, como la pómez, el cok, el amianto, etc., y reduciéndolo luego con hidrógeno a una temperatura de casi 300° para obtener un níquel muy activo, muy subdividido, casi porfirizado, que permite la completa hidrogenación de los aceites aun a temperatura inferior a 150°. Níquel extremadamente dividido y muy activo se obtiene descomponiendo el níquel-tetracarbonilo (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 501).

Cuando se debe usar este catalizador se amasa íntimamente con aceite y luego se hace una emulsión. Si se prepara el catalizador mezclando directamente el óxido metálico con aceite, redúcese entonces el óxido con hidrógeno calentando el aceite a 230-240° por un par de horas en autoclave especial de dobles paredes, y así el catalizador emulsionado queda dispuesto para mezclarlo con el aceite a reducir y endurecer, pero entonces en esta última operación basta una temperatura de 120-160°.

Bedford y *Erdmann* (D. R. P. 292649, concedida en 1916 a pesar de la oposición de *Normann*), basándose en los trabajos científicos de *W. Ipatieff* en 1907 y 1909, de *Wilbuschewitsch* en 1910 (el cual obtenía hidrogenaciones catalíticas de sustancias orgánicas con óxido de níquel en caliente, bajo fuertes presiones, 8-10 atm.), aplicaron el mismo proceso a los ácidos grasos no saturados. Calentando, en efecto, el aceite con $\frac{1}{2}$ -1 % de óxido de níquel a > 255° hasta que ha adquirido un aspecto negruzco por la formación de un compuesto de níquel coloidal (Ni₂O o Ni o compuesto orgánico de níquel), luego obra como catalizador reduciendo y endureciendo la grasa a 180-200°; el catalizador así preparado está muy finamente dividido y no es muy sensible a los venenos sulfurados u oxigenados contenidos en los gases reductores. *Erdmann* trabaja en aparatos de cobre o de aluminio, que no obstante pueden influir en el sabor o en el olor. *Wimmer-Higgins* usan como catalizador lactato, o acetato, o formiato de níquel (obtenido de sulfato de níquel y formiato sódico), cuya acción se mejora con adición de carbón. También se emplea el borato de níquel. El óxido de níquel tiene una acción más lenta y endurece los aceites a temperatura superior a 200-240°, causando el obscurecimiento del aceite a endurecer. *Erdmann* explica la acción catalítica por la alternativa formación de óxido y subóxido de níquel, pero muchos sostienen que los óxidos se reducen a níquel

con el hidrógeno y que la verdadera acción catalítica es debida al níquel.

La figura 216 representa un esquema del aparato propuesto por el ruso Wilbuschewitsch (pat. ingl. 30014, 10 diciembre 1910) para preparar los catalizadores y para endurecer los aceites. El catalizador activísimo de níquel se obtiene embebiendo arcilla cocida con ácido sulfúrico y después con una solución de sulfato de níquel; tratando luego con una solución de sosa, el sulfato se transforma en carbonato, que con el encandecimiento da óxido, y éste con hidrógeno deja el níquel en libertad. La masa finamente pulverizada es fácilmente oxidable y se conserva emulsionándola directamente con aceite. En *R* se pone el aceite a tratar, en *O* el catalizador (una especie de emulsión aceitosa), de uno y de otro recipiente dos

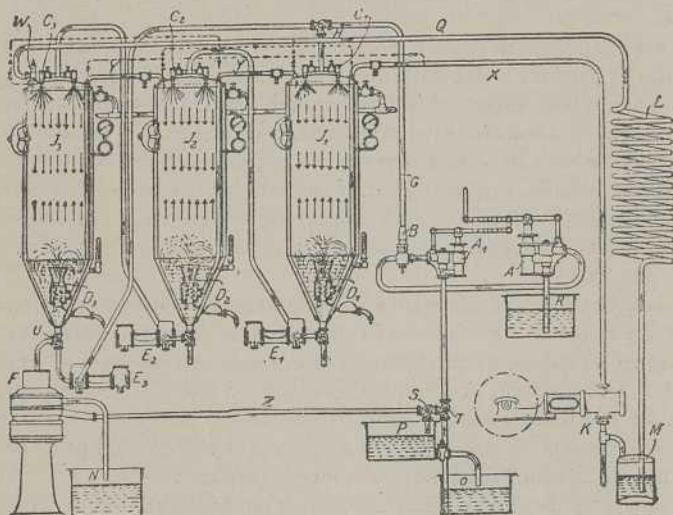


Fig. 216.

bombas diferenciales *A* y *A'* aspiran en la debida proporción los dos líquidos que se emulsionan en *B* y la mezcla íntima sube por el tubo *G*, y mediante la válvula *H* y los pulverizadores *C* es distribuida en el primer autoclave *J*₁ de fondo cónico y de dobles paredes. El hidrógeno para la reducción se inyecta de un compresor *K* a 9 atmósferas a lo largo del tubo *X* y hasta el fondo del autoclave, donde se subdivide finamente a través de los distribuidores *D*₁, *D*₂, *D*₃. El autoclave se calienta primero a 100-160° según el tipo de aceite, y a medida que la reacción se verifica, el aceite en parte reducido por el hidrógeno se recoge abajo, en la parte cónica del autoclave *J*₁, donde es aspirado por la bomba *E* e inyectado en el segundo autoclave *J*₂ mientras el hidrógeno que sale de *J*₁ pasa a *J*₂ a lo largo del tubo *Y* y el aceite casi reducido, emulsionado con el catalizador, pasa a su vez al autoclave *J*₃ por medio de la bomba *E*₂. Por cada paso de uno a otro autoclave, el punto de fusión del aceite aumenta hasta en 15° y se va ensayando hasta alcanzar el punto de fusión requerido, y entonces se descarga por el grifo *U* en el separador centrífugo *F*, con lo que el aceite, reducido, se descarga en *N*, donde se separa luego el aceite

solidificado, mientras que el aceite que contiene el catalizador, separado por centrifugación, sale por el tubo *Z* y a través de las llaves *S* y *T* reingresa en circulación en los autoclaves. A medida que el catalizador se agota, se aumenta la dosis (del catalizador fresco basta 1 %) y cuando está completamente agotado se descarga en el recipiente *P*. Por otra parte, el hidrógeno que no es absorbido en el último autoclave *J*₃, sale por la válvula *W* y a lo largo del tubo *Q* llega al serpentín refrigerante *L*, burbujea en el lavador con sosa *M* y así purificado vuelve al ciclo a través del compresor *K*. Como el proceso catalítico de reducción va acompañado de desprendimiento de calor, a veces es preciso regular la temperatura del autoclave con circulación de agua fría en la doble camisa.

Para el endurecimiento de los aceites se requieren cantidades variables de hidrógeno según la naturaleza del aceite y según el grado de hidrogenación que se quiere alcanzar. De ordinario bastan 8 a 12 m³ de hidrógeno por 100 Kg de aceite, y como son precisas grandes y costosas instalaciones para producir hidrógeno puro a buen precio (v. *Quím. inorg.*, tomo I, pág. 199), se comprende fácilmente que las instalaciones industriales para producir aceites endurecidos sólo las pueden realizar las grandes fábricas. El hidrógeno obtenido del gas de agua debe contener, una vez purificado, menos de 0,2 % CO y menos de 0,1 % de H₂S. Cuanto más puro es el hidrógeno, más rápida es la reacción y mayor es la duración del catalizador.

El número de yodo de todos estos aceites endurecidos es enormemente bajo (5-25). Las colesterinas y las fitosterinas no son alteradas en estos tratamientos, y así en el producto final es posible reconocer si hay mezcla de grasas vegetales y grasas animales buscando las fitosterinas o las colesterinas.

En la práctica, la reducción con hidrógeno fué aplicada a los aceites de mala calidad (olivas, algodón, aceite de pescados) para obtener grasas consistentes alimenticias (como la margarina, muy poco para bujías). También los aceites de olor y sabor desagradables son de tal modo mejorados porque el ácido *clupanodónico* C₁₈H₃₂O₂ no saturado y fétido, fija 8 H y da ácido esteárico (v. pág. 436), pero al fin se eliminan los productos volátiles en corriente de vapor de agua directo. En general, cualquier aceite elaborado por este procedimiento pierde su propio olor primitivo y todos toman el olor del sebo.

En Alemania ya en 1913 se producían unos 2000 quintales diarios de estos aceites endurecidos para margarina, y durante la guerra europea esa fabricación adquirió una importancia enorme.

Entre Europa y América se contaban antes de la guerra europea más de 20 grandes fábricas de aceites endurecidos, de ellas 7 en Alemania, 2 en Austria, 1 en Holanda, 1 en Basilea, 2 en Rusia, 2 en los Estados Unidos de América, 3 en Inglaterra, etc.

En Italia proyectóse en 1913 una gran fábrica en Mira (capital 1300000 liras, que se podía elevar a 3 millones) para endurecer los aceites de pescado, y estaba ya en construcción cuando estalló la guerra europea; entonces se suspendieron los trabajos.

En Francia hay dos fábricas, una en Marsella y una en Lyon, que producen al año 20000 t de aceites endurecidos.

El *gasto* total de hidrogenación se calculaba antes de la guerra en unas 15-20 ptas. por 100 Kg de aceite.

Estos aceites endurecidos se hallan en el comercio bajo diversos nombres (*talgol, talguina, candelita, crutoletna*, etc.), funden entre 38° y 50°, su número de ácido es 3,5-4, su número de yodo 20-60, su número de saponificación 189-192, las substancias no saponificables 0,3-0,5. Dan jabones con mayor rendimiento, pero forman menos espuma y lavan más lentamente. El índice de refracción está ligeramente rebajado y las diversas reacciones cromáticas están atenuadas o anuladas.

Casi todos los aceites endurecidos con hidrógeno llevan vestigios mínimos del catalizador y el níquel se puede descubrir en las cenizas por la reacción de la dimetilglioxima (v. pág. 506).

Aceites vegetales

En las plantas, los aceites se acumulan especialmente en las semillas y en la parte carnosa de los frutos y rara vez en las raíces. La composición de estas partes oleaginosas de las diversas plantas varía algo con las localidades en que se cultivaron y con el carácter de las estaciones en los diversos años (1).

(1) COMPOSICIÓN MEDIA DE LAS SEMILLAS Y FRUTOS OLEAGINOSOS (el máximo y el mínimo son en 10-15 % superiores e inferiores al promedio):

Composición media de semillas y frutos oleaginosos	Agua	Cenizas	Aceite	Substancia orgánica privada de aceite	Albuminoides contenidos en 100 p. de subst. orgánica	Tortas después de la expresión	
						grasa %	subst. proteíc. %
<i>Oliva</i> : pulpa	24,22	2,68	56,40	16,70	1,10	5-15	4-8
cáscara	4,20	4,16	5,75	86,89	2,50		
semilla	6,20	2,16	12,26	79,38	2,16		
<i>Linaza</i> : invernal	8,65	3,15	35,20	53,00	22,10	6-8	30-38
estival	7,80	3,20	31,60	57,40	24,00		
<i>Ricino</i> (semilla): italiano	8,00	2,93	52,62	36,45	25,50	7-10	28-31
indico	7,26	3,40	55,23	34,11	24,26		
<i>Sésamo</i> (semillas): oscuras de Levante	5,90	7,52	55,63	30,95	21,42	10-15	35-40
amarillas indicas	7,06	6,85	50,84	35,25	22,30		
<i>Algodón</i> (semillas): Egipto	7,54	8,60	23,95	59,91	27,20	12-16	36-48
América	8,12	9,44	20,58	61,86	28,12		
<i>Colza</i> (semillas)	6,00	4,30	38,00	51,70	20,00	8-10	29-32
<i>Nabina</i> : fresca	9,10	4,80	36,80	49,30	2,50		
de dos años	5,25	4,86	39,25	51,14	4,20	7-10	29-32
<i>Cacahuates</i> (descascados): frescos	7,37	2,48	37,84	52,36	27,25	6-9	44-50
viejos	2,75	2,50	41,63	53,12	27,85		
<i>Cañamones</i>	8,65	3,45	33,60	54,30	15,95	8-12	28-33
<i>Mostaza</i> : negra	6,78	4,21	22,20	66,81	20,52	—	—
blanca	7,00	4,45	29,30	59,25	28,20	—	—
<i>Adormidera</i> : blanca	8,85	3,42	55,62	32,11	16,89	9-11	33-37
negra	9,50	4,00	51,36	35,14	17,50		
<i>Almendras dulces</i>	9,53	2,86	51,42	38,19	22,50	—	—
<i>Mais</i>	—	—	6,10	—	—	—	—
gérmenes	—	—	44,46	—	—	6-10	14-18
<i>Palma</i>	—	—	65,72	—	—	—	—
<i>Palmisto</i>	—	—	45,50	—	—	7-9	14-17
<i>Coco</i>	—	—	45,63	—	—	10-14	18-22

ACEITES VEGETALES Y SEMILLAS OLEAGINOSAS IMPORTADOS POR ITALIA

	1905	1910	1914	1917	1919
Colza y nabina . . . semillas Q.	—	22800	219800	21576	41690
Oliva aceite <i>imp.</i> »	140359	58456	154220	99974	68836
	355000	416000	244000	84000	85000
	2200	3825	7500	26700	38000
Lino aceite »	360000	367660	323800	225645	131838
	—	177	244	7119	29265
Ricino semillas »	104000	129600	97100	72000	10903
	—	50800	27790	24	3579
Cacahuete aceite »	180000	385900	288627	160000	87286
Cacahuete y sésamo semillas »	119800	35800	23882	2416	37245
Algodón aceite »	—	81900	69774	77705	83961
Palma aceite »	15750	20000	38782	14210	48634
Coco aceite »	—	344	31077	39744	133786
Coco y copra nueces »	950	121575	164690	7059	6956
Varios aceites finos »	4419	5392	14332	7762	532
Varias semillas oleaginosas . . . »					

N. B. En tiempo ordinario un tercio del aceite de oliva exportado es al sulfuro industrial.

Francia en 1908 importó 7830400 quintales de semillas oleaginosas (4650500 quintales por Marsella) y 324000 quintales de aceite de oliva. En 1910, sólo en Marsella se importaron 6656790 quintales de semillas oleaginosas, de los cuales fueron 348000 de cacahuetes, 171423 t de copra y 91000 t de sésamo, además de 11665 t de semillas de algodón.

Alemania importa cantidades elevadísimas de aceites, grasas y semillas oleaginosas (v. tabla de la pág. 607).

Inglaterra en 1910 exportó 39000 t de aceites de semillas y aproximadamente otro tanto de otros diversos aceites.

España importó las siguientes cantidades de semillas oleaginosas:

	1911	1912	1913	1917	1918	1919
Aceites de coco y palma, demás aceites sólidos y oleína . Kg.	1029147	1161009	1000606	652427	259900	669536 por 535629 pta s. (a)
Los demás aceites vegetales excepto el de oliva . . Kg.	417238	331168	470959	175453	467674	1400433 por 1302403 ptas. (b)
Similientes oleaginosas . Kg.	81587828	57938286	69939518	35089946	16041395	24709485 por 11119268 pts. (c)

(a) Proveniente especialmente de Gran Bretaña, Francia y Posesiones inglesas de Africa.—(b) Id. de Gran Bretaña, Argentina y Bélgica.—(c) Id. de Argentina, Posesiones portuguesas de Africa, Posesiones holandesas de Ocea-nía, Brasil, Filipinas y Posesiones inglesas de Asia.

La exportación española de aceites vegetales, excepto el de oliva, fué la siguiente: 39702 Kg en 1911, 136579 Kg en 1912, 28110 en 1913 por 37498 ptas.; 1176272 Kg en 1917, 1645116 Kg en 1918 y excepto el de oliva y el de cacahuete 1321251 Kg en 1919 por 1325554 ptas. dirigido especialmente a Suiza y Francia.

El aceite se extrae por dos procedimientos: por *prensadura* o por medio de *disolventes*. Los aceites comestibles se obtienen siempre por el primer

sistema, y en gran parte también los otros; reservándose los disolventes para extraer el aceite remanente en los residuos prensados (*tortas* u *hogaças*) cuando éstos no se usan como alimento del ganado.

Según la potencia y perfección de los medios de prensadura queda en los residuos la cuarta o sólo la séptima parte del aceite total; en cambio, extrayendo con disolventes las mismas substancias oleaginosas, convertidas en polvo, los residuos contienen menos de la quinceava parte del aceite total (en ellos queda 1 a 2 % de aceite en lugar de 10 a 12 %).

Nunca se trabaja con semillas frescas, recién recolectadas, sino con las almacenadas, aireadas y continuamente removidas en los graneros o en los silos. Antes de someterlas a la extracción del aceite, en las fábricas se limpian primero con cribas y ventiladores y se machacan en una suerte de cilindros laminadores (figs. 217 y 218) formados por 4 ó 6 cilindros apareados y superpuestos, de los cuales los dos superiores que reciben las semillas de la tolva alimentadora *T*, llevan estrías inclinadas que facilitan la primera rotura, mientras los cilindros subyacentes completan la

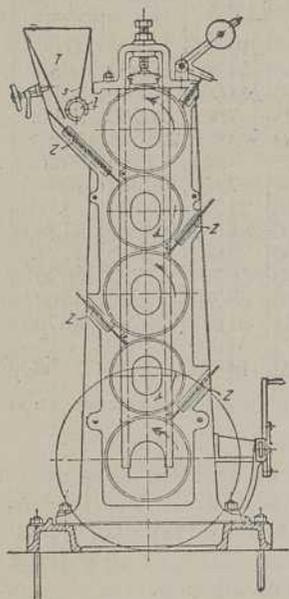


Fig. 217.

primera pulverización. En la figura 217, que representa la sección de esos cilindros, se puede ver cómo se desprende el polvo de las semillas que se adhiere a los cilindros, mediante las cuchillas *Z* inclinadas en dirección opuesta al sentido de rotación de los cilindros; así cae el polvo en los cilindros subyacentes para la ulterior pulverización. Luego se calienta el polvo en sartenes mezcladoras (v. más adelante) y se humedece después con agua (hasta 5-10 %) y se homogeneiza bajo muelas verticales de hierro fundido o de piedra semejantes a las representadas en el capítulo de Materias explosivas para la pulverización de las materias primas en la fabricación de la pólvora (tomo II). Las muelas, de 1,70 metros de diámetro, reducen en 25 minutos a harina unos 35 litros de linaza.

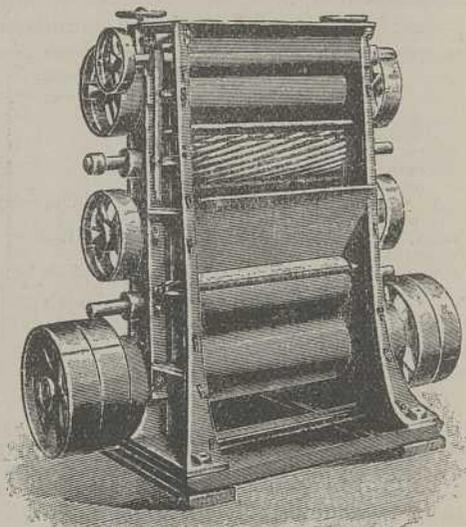


Fig. 218.

Para obtener el llamado *aceite virgen* comestible, se practica en seguida la prensadura en frío de la harina; pero comúnmente, para obtener mayor rendimiento, aunque en perjuicio de la calidad y del color, se verifica la expresión en caliente precalentando la harina con el aparato de costumbre (figura 219) provisto de bocas de descarga *a*, que pueden también medir la cantidad correspondiente a cada hogaza. El aparato está dividido en dos cámaras superpuestas *b* y *c*; en la superior se efectúa el caldeoamiento con vapor y en la inferior, bien revestida, se conserva la temperatura de la masa.

Hoy día, para el estrujado se emplean casi exclusivamente las prensas hidráulicas, de formas varias (1), y sólo

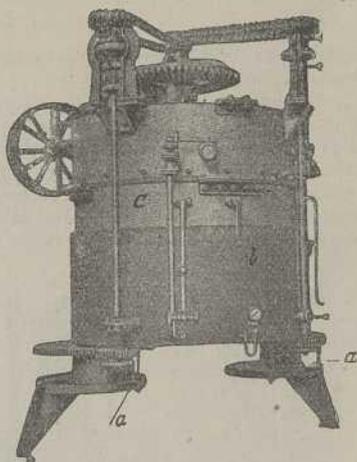


Fig. 219.

(1) **Prensa hidráulica.** Se funda en el principio de Pascal, según el cual la presión ejercida sobre un punto de una masa líquida se transmite con la misma intensidad en todas direcciones; y por lo tanto, si se ejerce la presión de 1 Kg mediante un émbolo de 1 cm² de sección sobre un líquido contenido en una rama de un recipiente en *U*, cerrado por la otra rama por un émbolo (fig. 220) cuya sección sea de 16 cm², este último requerirá 16 Kg de presión para equilibrar al primero, porque cada cm² recibirá la presión de 1 Kg; o, lo que es lo mismo, la presión transmitida a la placa de trabajo de la prensa es proporcional a la superficie que recibe la presión.

La prensa hidráulica está constituida por una bomba aspirante-impelente *P* (fig. 221) que aspira agua del recipiente *A* y la impele a través del robusto

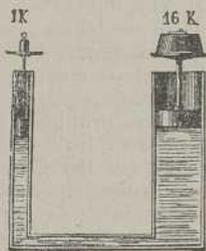


Fig. 220.

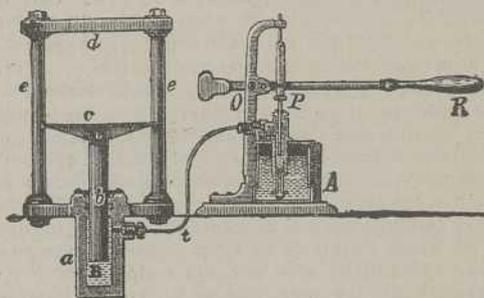


Fig. 221.

tubo de cobre *t* hacia la caja *B* de paredes gruesas, herméticamente cerrada en su parte superior por el gran pistón *b* que sostiene una plataforma *c* sobre la cual se coloca el material que debe someterse a compresión. La superficie que comprime es la de la base del émbolo menor de la bomba; la superficie que recibe la presión es la de la base del émbolo *b*, y la presión que recibe depende de la razón de las secciones de los émbolos y de la razón de los brazos *OP* y *OR* de la palanca de la bomba. Si el brazo *OR* es 10 veces mayor que el *PO* y si el esfuerzo ejercido en *R* es de 30 Kg, el émbolo de la bomba recibe la presión de 300 Kg (o sea 30×10) y si por otra parte la sección del émbolo *b* es 15 veces mayor que la de

en los más insignificantes molinos de aceite se usan todavía prensas de husillo, de madera o de metal.

émbolo pequeño, la presión recibida por el émbolo mayor resultará ser de 4500 Kg (es decir, 300×15).

El pistón *b*, al elevarse con la plataforma, comprime la substancia contra un techo *d* que está sujeto por tres o cuatro columnas *e*. Cuando se quiere que cese la presión, se descarga el agua del recipiente *B* y el émbolo descende. La bomba está provista de una válvula de seguridad que regula la presión máxima que se desea alcanzar. El ajuste perfecto del pistón mayor se logra rodeándolo en el punto *b* con un anillo de cuero acanalado (ideado por el inglés *Bramah*), o sea con una sección en forma de Ω , de suerte que si el agua tratase de escapar a lo

largo de las paredes del émbolo, penetraría en el anillo, separaría sus bordes y lo apretaría con tanta mayor fuerza contra las mismas paredes del pistón, cuanto mayor fuera la presión, de manera que el cierre es verdaderamente hermético.

Actualmente se usan también prensas hidráulicas horizontales, de las cuales se descarga más fácilmente el aceite y las hogazas, pero ocupan más espacio útil y al terminar la operación no baja el pistón automáticamente.

En la práctica, cuando se debe comprimir una substancia con la prensa hidráulica, se usan dos o más bombas, a saber, una para obtener el rápido ascenso del pistón y la plataforma, pues durante esta elevación la resistencia es pequeña y se puede trabajar con cierta velocidad, y otra menor

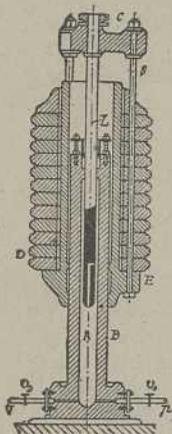


Fig. 222.

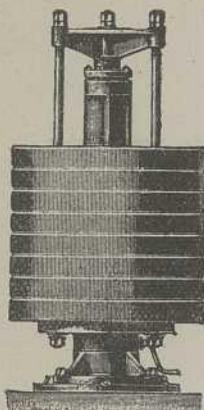


Fig. 223.

destinada a la compresión lenta, cuando la presión ya ha crecido.

En los grandes establecimientos en que se trabaja con varias prensas hidráulicas, para no tener que atender a un gran número de bombas y para disminuir las pérdidas de energía, se emplean los llamados *acumuladores hidráulicos* (*Armstrong* 1843) que permiten tener una reserva de agua bajo fuerte presión para alimentar varias prensas hidráulicas a la vez. Estos acumuladores están representados en las figuras 222 y 223. El émbolo *L* corre por el cilindro *B* como en una prensa hidráulica ordinaria y recibe la presión por debajo mediante el agua a presión que llega de una bomba, pasando por *p* y *v*₁; la parte superior del émbolo está fijada al centro de una placa *C*, que por medio de tres tirantes *S* sostiene la placa *E*, sobre la cual se cargan gruesos y pesadísimos anillos de fundición *D*. Cuando el émbolo es elevado por el agua a presión que entra en *A*, se eleva también todo el acumulador *EC*, con los discos *D*; cerrando después *v*₁ se tiene en *A* una provisión de agua a presión, que puede ejercer presión en varias prensas hidráulicas a la vez, abriendo la llave *v*₂ del tubo que comunica con dichas prensas, sin necesidad de hacer funcionar bombas. Para impedir que el émbolo *L* sea elevado demasiado por el agua de *A* y salte fuera del cilindro *B*, la parte inferior del émbolo lleva una acanaladura vertical con salida lateral, y cuando el pistón se eleva hasta lo alto de la caja *B*, el agua comprimida escapa por el tubito lateral, por haber traspasado su boca el extremo superior del cilindro; entonces cesa la presión y el émbolo descende. En los grandes establecimientos existen dos o más acumuladores, procurando que cuando el uno está bajo, el otro se encuentre elevado, y así, si las bombas en un momento dado dan demasiada agua a presión, se envía ésta al acumulador bajo, que entonces se eleva, y puede también utilizar la presión última de las prensas hidráulicas, antes de descargarlas, aprovechándose de esta manera fuerza que de otro modo quedaría perdida.

Una prensa hidráulica de uso ^{muy} difundido es la de anillos, representada en la figura 224, de Brink y Hübner de Mannheim. La harina de semillas se carga sobre anillos *a* cuyo fondo consiste en una placa de acero agujereada, movable, cubierta por un disco de tejido de lana o de crin de caballo: la harina se comprime a mano o con maquinillas especiales, y luego se cubre con otro disco de lana o de crin, se hace correr por las guías *b* y se conduce así a situarse entre dos placas *c* con la parte superior acanalada y la inferior lisa, que pueden penetrar exactamente en los anillos, superior e inferior, que contienen la harina. La parte acanalada de la placa lleva también una canal circular, periférica, encargada de recoger el aceite que sale del fondo agujereado de los anillos cuando la prensa está funcionando.

En uno o dos minutos se lleva a cabo la carga automática de los anillos; igual tiempo es preciso para descargarlos, y en 8 a 10 minutos la expresión es completa con presiones de 200 a 300 atmósferas. La expresión puede hacerse también en caliente, especialmente para el aceite de palma o de coco, empleando placas susceptibles de calefacción, y entonces se abrevia la duración y se obtiene más aceite. Algunos acostumbran practicar una primera prensadura con presión menos fuerte para obtener el aceite de calidad superior y después una segunda prensadura, con presión más fuerte, sobre las hogazas trituradas, p. ej., con un molino Excelsior (pág. 304) para obtener más aceite, pero de segunda calidad.

Las prensas hidráulicas más comúnmente usadas son las de campana, de cuatro o tres columnas (fig. 225, *t* planta); la campana *d* es una jaula cilíndrica formada por barras de acero duro verticales, fijadas en robustos anillos horizontales que los rodean (fig. 226), dejando las aberturas verticales por donde fluye el aceite; en la campana se cargan las hogazas que contienen 2-3 Kg de harina de semillas, caliente, bien envuelta en robustas telas de crin de caballo; cada hogaza superpuesta se separa de la prece-

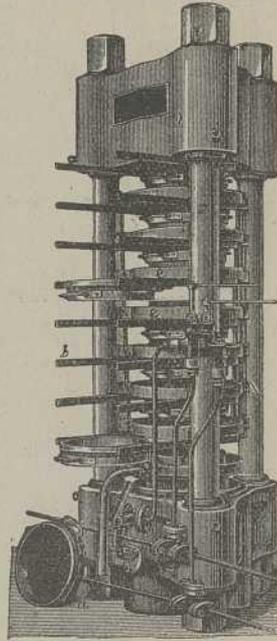


Fig. 224.

Así se obtiene también una presión constante y duradera sobre diversas prensas; pero no se ejerce esa presión progresivamente, sino instantáneamente, y esto en algunos casos constituye una desventaja, a menos de disponer de acumuladores a diversas presiones.

Los acumuladores de émbolo pequeño pueden dar hasta 400 atmósferas de presión.

En vez de los anillos de fundición, para formar el acumulador se emplea también un cilindro grande único lleno de trozos de hierro o de piedras.

En parte se puede regular gradualmente la presión de los acumuladores hidráulicos, uniéndolos a cámaras de aire comprimido (*acumuladores automáticos*). Como líquido para los acumuladores se emplea el agua, la glicerina o el aceite.

dente mediante una placa redonda de acero ligeramente acanalada. Cuando la campana está cargada, se da con el pistón de la prensa hidráulica

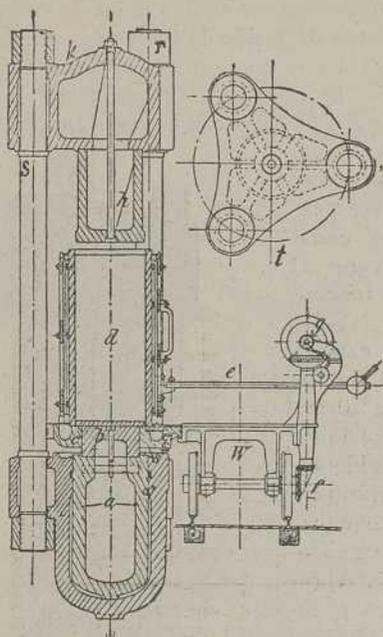


Fig. 225.

una primera compresión para poder cargar todavía algunas hogazas y después se procede a la compresión, elevándola gradualmente hasta llegar a 200 y aun a 300 atmósferas (según la cantidad de semillas a exprimir); cuando se tienen baterías de varias campanas, se hace uso a menudo de los acumuladores hidráulicos (v. figs. 222 y 223 y nota de la página 620).

En estas prensas hidráulicas la campana cargada *d* (fig. 225) es elevada por el plato *bc* de la prensa hidráulica y se enchufa lentamente en el pistón *h* fijado a la tapa superior, mantenida fija por las columnas *s* y los correspondientes grandes dados de tornillo *r*. Cuando el aceite ha dejado de fluir, se baja la campana y con un mecanismo de palanca *eg* se tira sobre una vagoneta, substituyéndola por otra campana previamente cargada y pronta a ser sometida a la compresión. La campana

que ya ha sufrido la compresión se lleva al extremo de la batería *ABCD* (figura 227), donde existe una pequeña prensa hidráulica *4* que permite descargar las hogazas mediante un pistón *5* recuperando los discos de acero para cargar con la misma prensa pequeña las nuevas hogazas (con o sin telas de crin, según la naturaleza de las semillas) y tomando la harina caliente de los calentadores superiores *6*.

Cuando el trabajo de presión puede realizarse rápidamente se prefieren las prensas hidráulicas de dos campanas giratorias alrededor de la columna común *s* (figura 228). Mientras en *A* se produce la expresión con la máxima presión, en *B* funciona el descargador que por medio del pistón *n* expulsa por arriba en *m* las hogazas agotadas de la campana *B*, la cual luego se recarga con nuevas hogazas por medio del pistón *p* y así queda pronta para volverla a *A* por simple rotación alrededor de la columna *s*, a la cual está fijada.

Mientras con las prensas hidráulicas se llega a extraer aproximadamente el 70 % de los aceites contenidos en las semillas y frutos oleaginosos, con disolventes adecuados se puede extraer el 98-99 % de la grasa (o aceite) contenida en los diversos productos industriales.

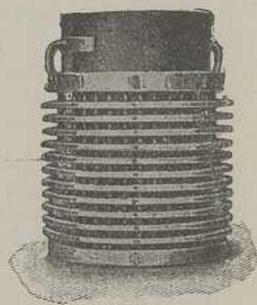


Fig. 226.

La extracción del aceite con disolventes, de las semillas machacadas o de las hogazas trituradas, se efectúa con sulfuro de carbono (la operación se efectuó por vez primera en 1856, en Inglaterra) que tiene un gran poder disolvente de las grasas, aun en frío (*Quím. inorg.* tomo I, pág. 703), pero arrastra también algo de clorofila; o con bencinas de petróleo, que desarrollan su máximo poder disolvente en caliente. En estos últimos tiempos se ha propuesto también el tetracloruro de carbono (*Quím. inorg.* tomo I, página 669) por no presentar el peligro de la inflamabilidad como aquellos

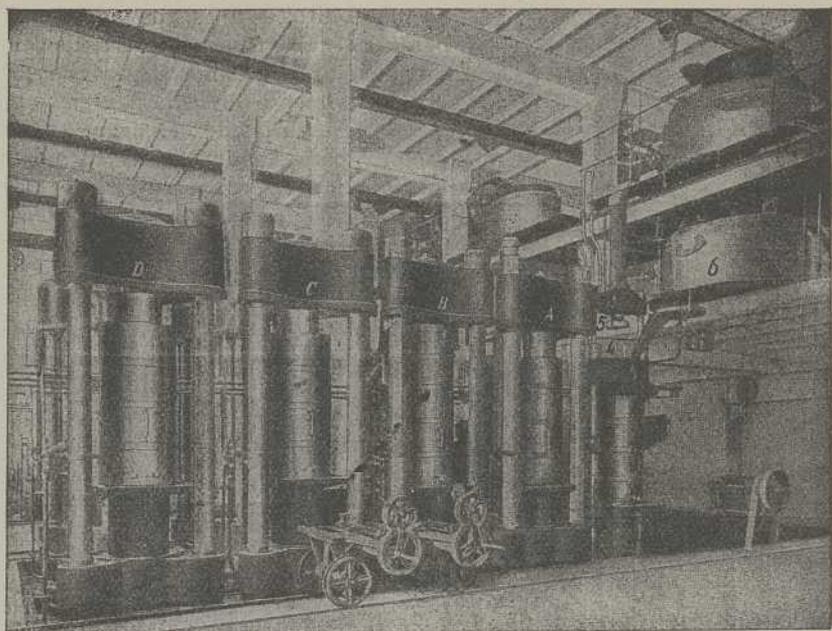


Fig. 227.

otros disolventes y permitir la extracción del aceite aun de materias húmedas.

La extracción se puede realizar por agotamiento directo o por agotamiento sistemático. En el primer caso se continúa haciendo llegar el disolvente puro sobre la substancia y se obtienen así grandes masas de solución diluida, que se deben concentrar; mientras que con el otro procedimiento se disponen diversos aparatos en serie de modo que el disolvente, atravesándolos sucesivamente, salga del último completamente saturado; mientras tanto, habiéndose agotado la substancia del primer recipiente se vacía para llenarlo de nuevo material, y pasa a ser el último recipiente (de modo análogo al lavado sistemático: *Quím. inorg.* tomo II, pág. 120; y al tratamiento de las remolachas en los difusores: v. *Azúcar*). De la solución saturada de aceite, se destila el disolvente con vapor indirecto y directo, siendo casi por completo recuperado, y la grasa bruta se refina si conviene.

Diversos aparatos se conocen que corresponden al primer tipo de

extractores y entre ellos mencionaremos el *extractor universal de Merz*, el

de *Pallenberg* y el bastante difundido de *Wegelin y Hubner* (fig. 229). En este último el material graso se coloca en el recipiente *A* y de *D* se hace llegar el disolvente por medio del tubo *r q*. El disolvente, saturado de grasa, se descarga en el destilador *C*, en el cual, por medio del vapor indirecto que llega al tubo *y*, se destila el disolvente, cuyos vapores suben por el tubo *i* para pasar a condensarse en el refrigerante *B* y para recogerse finalmente en *D*. La grasa que queda en *C* se puede descargar por la espita *x*, pero si retiene obstinadamente una porción del disolvente, antes de descargarla se calienta con una corriente de vapor directo y así se condensan en *B* el disolvente y agua, que después se separan, merced a su recíproca insolubilidad, en un separador especial instalado entre *B* y *D*, en el punto *w*, de manera que el agua se descargue hacia el exterior (1). Si en vez de hacer pasar el disolvente saturado de grasa por el tubo *u*, se

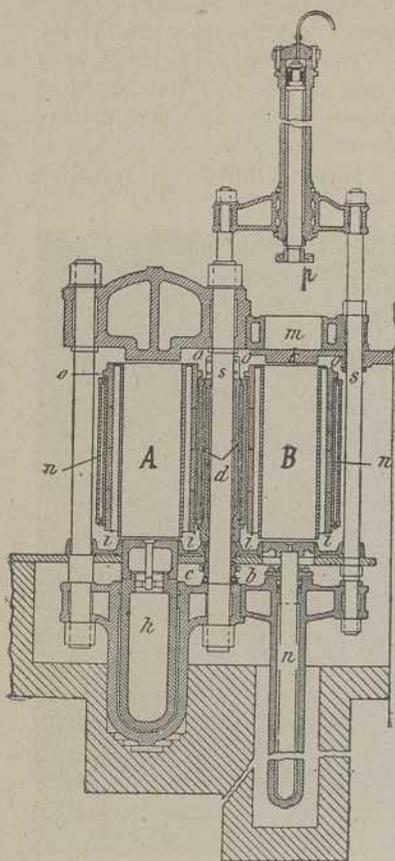


Fig. 228.

en ángulo recto y conduce al fondo la mezcla de disolvente y agua condensada en el serpentín que precede al separador, con lo que la bencina asciende y se va descargando por *D* recogiéndola en el recipiente *D* de la figura precedente, mientras el agua más densa, a medida que se separa de la bencina hacia abajo, se descarga por el tubo *W*¹. Por la espita *t* se introduce el agua en *U* al comenzar la operación, hasta que sale por *W*² y luego se empieza la destilación dejando siempre caer por *t* un ligerísimo chorro de agua. Si en cualquier instante en el separador se percibiesen golpes de presión o de aspiración debidos a irregularidades en la destilación del disolvente, el exceso de gas podría hallar salida por el tubo *s* venciendo una ligera columna de agua en *u*, y en el caso de aspiración sería absorbida por *s* una pequeña cantidad de agua que caería en el embudo *e* para ser conducida al fondo del separador, sin remezclar el estrato de bencina con el del agua. Cuando se emplea un disolvente más pesado que el agua (sulfuro de carbono, cloroformo, etc.), el tubo *W*¹ se pone en comunicación con el recipiente del disolvente y por el tubo *D* se descarga el agua, más ligera. Cuando la extracción es completa y todo el disolvente ha sido expulsado de la grasa y de la hogaza residual, no destila y no se condensa más que vapor de agua, como puede comprobarse tomando una muestra del líquido por el grifo *W*².

(1) Al **separador florentino** (fig. 230) le hemos dado una forma racional, que consiste en un cilindro de hierro *D'* unido por la parte inferior a un tubo doblado en cuello de cisne *C* y que en la parte superior lleva un tubo *D* ligeramente más alto que el extremo superior del tubo *W*¹ ($h = 2$ a 4 cm, según la diferencia de densidad de los dos líquidos que hay que separar, p. ej., agua y bencina). El tubo *B* penetra en el separador, se dobla

hace ascender hasta lo alto del tubo *l*, para caer en el tubo *v*, se puede realizar una extracción por circulación continua del disolvente hasta agotamiento de la masa que debe extraerse. Para separar y recuperar el disolvente de que queda impregnada la substancia que ha quedado en *A*, se envía a este recipiente una corriente directa de vapor de agua, el cual arrastra los vapores del disolvente a lo largo del tubo *k* y pasando por la válvula *n* la mezcla de vapores, va a condensarse en el serpentín *B* y antes de llegar al recipiente *D* se separa el agua en el separador *w*, no representado en la figura.

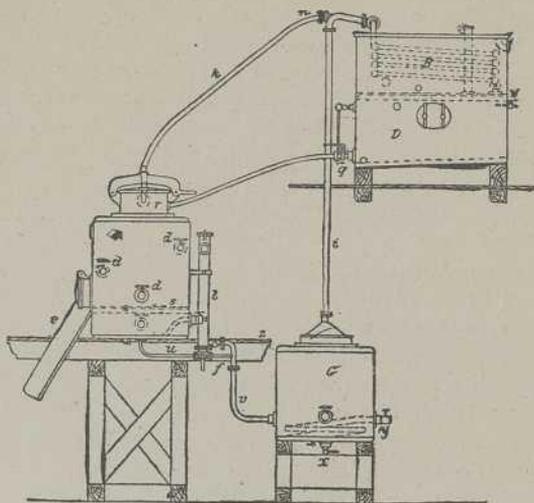


Fig. 229.

El aparato de extracción *Marx*, ligeramente modificado por *Fisher* (pat. ingl. N. 123-645), que describimos, se diferencia de los demás por el

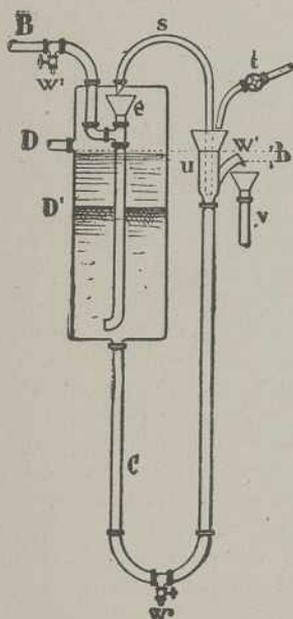


Fig. 230.

hecho de que con él la extracción puede efectuarse fácilmente en los dos sentidos, ya de arriba abajo, ya de abajo arriba, lo que constituye una ventaja desde el punto de vista de la eficacia de la extracción, porque haciendo pasar el disolvente sólo de arriba abajo, al cabo de cierto tiempo se forman huecos y canales a través de la masa, y el disolvente pasa por éstos sin cumplir su función extractora.

Además, como se dice más adelante, la extracción en este aparato puede ser hecha en caliente; y el extractor y el destilador constituyen un solo aparato (otra ventaja del lado térmico, porque los vapores del disolvente antes de llegar al condensador circulan y calientan la masa que se va a extraer).

La figura 231 muestra el aparato de frente, y la figura 232, el aparato después de un giro de 90°.

El material se carga por la boca *A* en el extractor, que está constituido por el cilindro interior de palastro *B* de fondo cerrado *C*; sobre este fondo hay una serie de serpentines cerrados *D* para

el caldeo indirecto y el serpentín horadado *E* para la admisión de vapor directo, que sirve al fin para expulsar de la masa extraída el disolvente de que queda impregnada.

El vapor penetra en los serpentines *F*, sobre los cuales hay una doble placa perforada que sostiene la masa a extraer; al nivel de esta placa hay una puerta rectangular *G* para la descarga del material agotado.

El disolvente proviene del recipiente por medio del tubo *H* y puede llegar a lo alto o debajo de la masa por medio de la llave de tres vías 2.—Cuando llega a lo alto penetra en *K*, sale de los orificios del tubo de anillo *J*, se calienta cayendo sobre el doble serpentín de vapor *I* y se distribuye sobre la masa.

El disolvente sigue atravesando la masa, y maniobrando la llave de tres vías 1, asciende por el tubo de cuello de cisne *L* para descargarse en el destilador subyacente (debajo

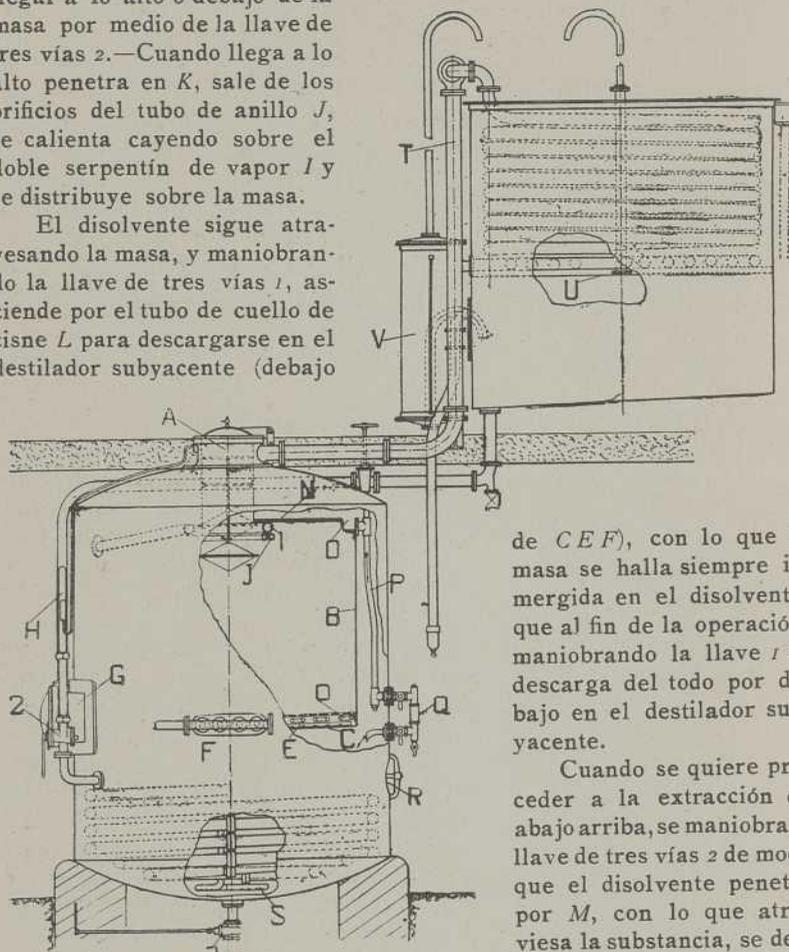


Fig. 231.

de *CEF*), con lo que la masa se halla siempre inmersa en el disolvente, que al fin de la operación, maniobrando la llave 1 se descarga del todo por debajo en el destilador subyacente.

Cuando se quiere proceder a la extracción de abajo arriba, se maniobra la llave de tres vías 2 de modo que el disolvente penetre por *M*, con lo que atraviesa la substancia, se desborda por la placa perforada superior *N*, se recoge

en el canal *O* y mediante el tubo *P* y después de haber atravesado la linterna de inspección *Q* se descarga en el destilador subyacente.

El destilador está provisto de serpentín de caldeoamiento desmontable y extraíble, para limpieza y reparaciones, por el paso de hombre *R*.

Hay también un serpentín *S* para la admisión del vapor directo, para expulsar del aceite los últimos vestigios de disolvente.

Los vapores calientes del disolvente envuelven el extractor, manteniendo caliente la masa a extraer, y salen por la parte superior del aparato para llegar a lo largo del tubo de fundición *T* a los serpentines refrigerantes y al condensador. Una vez evaporado todo el disolvente, también mediante vapor de agua directo, el aceite que queda en el destilador se descarga por el fondo mediante la válvula 3.

El condensador está separado del recipiente del disolvente por una placa *U*, y está constituido por tres serpentines de gran desarrollo en los cuales pasan los vapores del disolvente, mientras alrededor de éstos circula el agua de refrigeración.

El disolvente condensado, junto con el vapor de agua, pasa de los serpentines al separador florentino automático *V* (v. también fig. 230) y el disolvente purgado de agua sube por el tubo de linterna *Z* para descargarse en el recipiente de disolvente.

El aparato está provisto de manómetros, vacuómetros y niveles.

El vapor necesario para la extracción debe tenerse a la presión de 4-5 atmósferas, según el tipo de disolvente empleado, y debe ser vapor seco y, a ser posible, estar algo recalentado.

En las grandes fábricas se usan aparatos extractores de mucha más potencia, consistentes en baterías de extractores dispuestas en serie, semejantes, así en la forma como en el funcionamiento, a las baterías de difusores usadas para la extracción del azúcar de las remolachas.

La pérdida de disolvente en los buenos aparatos extractores no excede ordinariamente del medio por ciento del peso del aceite extraído y en todo caso es inferior a 1 % (1).

(1) Los disolventes más comúnmente usados para la extracción de las grasas o de los aceites destinados a fines industriales y no alimenticios, de los diversos productos industriales, son especialmente la bencina de petróleo, el sulfuro de

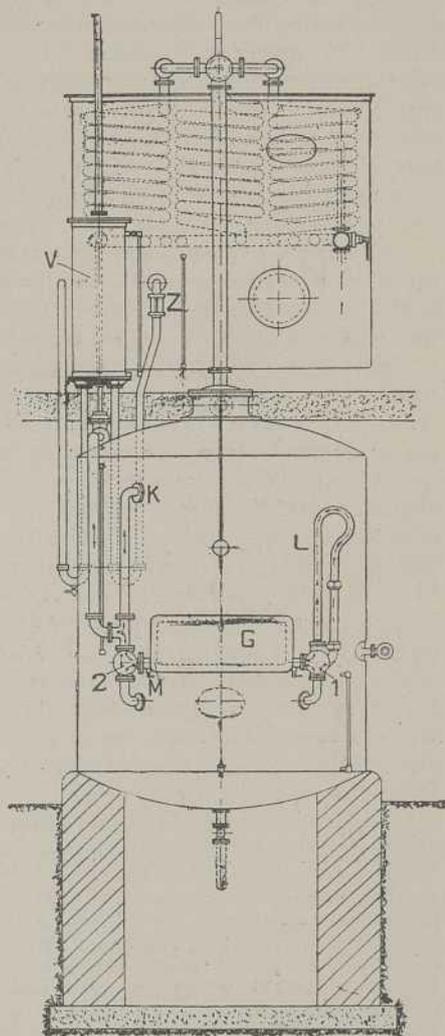


Fig. 232.

La **refinación** de los aceites para separar lo mejor posible las sustancias tánicas, los albuminoides y las materias colorantes tomadas a las semillas y frutos oleaginosos, se lleva a cabo ordinariamente con sustancias deshidratantes o con sustancias oxidantes (estas últimas atacan especialmente a las materias colorantes).

Para que el ácido sulfúrico no ataque a los glicéridos (formando éteres), y no caliente el aceite hasta carbonizarlo, debe usarse a la concentración de unos 60° Bé, y en pequeña cantidad (1-2 %) con aceite calentado a 50-60° o con aceite frío, porque entonces se carbonizan primero las escasas impurezas, y el aceite se tiñe, pero después de la filtración resulta más claro y más puro.

El cloruro de zinc da a menudo casi los mismos resultados que el ácido sulfúrico, y se agrega en solución concentrada (peso específico 1,85) y en la proporción hasta de 1,5 Kg por 100 de aceite; por el reposo o por filtración se separan luego los copos negros.

En ciertos casos, basta sencillamente dejar posar el aceite en grandes recipientes cerrados de hierro estañado y con fondo cónico provisto de espita para separar las impurezas que van sedimentándose; se puede agregar al aceite trocitos de carbón, de turba, de sauce, etc., que al posarse arrastran mejor las impurezas; para evitar un prolongado contacto con el aire se prefiere filtrar con filtros a presión (v. *Azúcar*) disponiendo el aceite en un piso superior al del filtro, o bien ejerciendo la presión con bombas especiales; así se pueden filtrar de 1000 a 2000 Kg de aceite en las 24 horas. Para la purificación con el ácido sulfúrico, se deja caer este ácido en delgado hilo en el aceite contenido en una tina forrada de plomo y mantenido en agitación; al cabo de 7 u 8 horas se han depositado pequeños grumos negros de impurezas carbonizadas; se decanta en otra tina, se lava dos o tres veces con agua a 40-60° (algunos agregan a la segunda agua una pequeña cantidad de carbonato sódico) agitando bien y emulsionando con aire mediante un inyector de Körting, dejando en reposo y luego decantando o si conviene filtrando.

Algunos producen la mezcla íntima del agua con el aceite que se debe

carbono, el benceno, el éter, etc., que son insolubles en agua, pero tienen el inconveniente de ser fácilmente inflamables y de producir vapores que mezclados con el aire dan mezclas explosivas; basta una llama o una chispa para producir incendios y desastres. La estadística de semejantes accidentes en Alemania en el año 1911 señala: 14 explosiones en tintorerías y lavanderías químicas con 12 personas gravemente heridas y 5 personas muertas; 18 explosiones en farmacias y droguerías con 18 heridos graves y 15 muertos; 46 incendios y explosiones con 42 heridos y 10 muertos en los transportes y varias manipulaciones en establecimientos; 3 explosiones con 7 personas gravemente heridas, en canales de descarga y alcantarillas; 65 explosiones con 38 heridos graves y 12 muertos por manipulación de bencina destinada a motores; 14 incendios y 10 heridos graves por bencina usada en el alumbrado; 44 desgracias con 57 heridos graves y 17 muertos en el uso doméstico de la bencina; 3 intoxicados y un muerto por acción narcótica de vapores de bencina. En total 206 accidentes con 187 heridos graves y 60 muertos.

Por estas razones esos disolventes van siendo cada día más substituídos por disolventes no inflamables, como el tetracloruro de carbono y los cloroderivados del acetileno (v. pág. 186), que además producen una economía en los gastos de seguros contra incendios.

lavar, con el llamado *emulsor centrífugo* (fig. 233), que consiste en dos platos metálicos superpuestos con la cara cóncava hacia dentro, montados sobre un árbol hueco que los hace girar con una velocidad de 8000 a 10000 vueltas por minuto, mientras que por una abertura central del plato superior, donde desembocan dos espitas fácilmente graduables, se hacen llegar el aceite y el agua en la proporción requerida; los dos platos se pueden aproximar más o menos, y con una abertura entre los bordes de 0,02 a 2 mm se obtiene la masa emulsionada más o menos íntimamente, que es proyectada fuera de los platos. Si por simple reposo no se separa después el aceite del agua, puede destruirse la emulsión agregando sulfato de sosa calcinado o carbonato sódico en polvo, porque éstos actúan como deshidratantes, o bien se bate la solución con negro animal o silicato de magnesio, que provocan la separación de los componentes de la emulsión; pero es mejor recurrir a los *separadores centrífugos*, como los de la leche (pág. 599), donde el agua y las impurezas son proyectadas hacia la periferia, mientras el aceite se descarga por la pared central. También el ácido puede mezclarse del mismo modo y se puede obtener un trabajo continuo mediante una

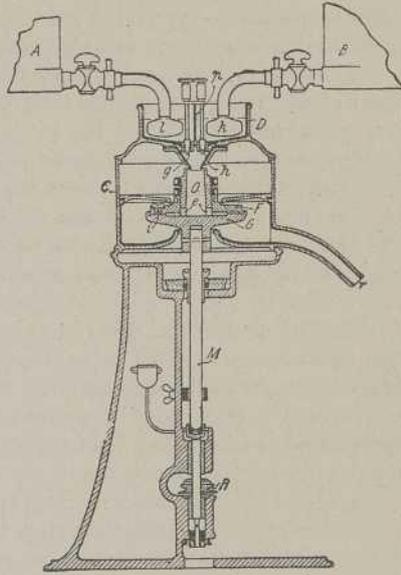


Fig. 233.

batería de emulsores y otra de separadores centrífugos. Estos últimos sirven también para separar las heces del aceite y las sustancias coloides y jabonosas de los aceites en general. Cuando la emulsión o el estado coloidal son debidos a goma o a cera, es preferible iniciar la congelación de los glicéridos, con lo cual se destruye la emulsión y se puede filtrar. A veces en la industria se requieren *emulsiones estables* de aceite y agua y éstas se obtienen vertiendo el aceite mezclado con anilida esteárica salificada en una mezcla hirviendo de agua y ácido amidoesteárico; una vez agitado, la emulsión densa es estable aun en frío (Kosters, 1907).

Para *desodorizar* los aceites, es útil hacerlos pasar por carbón de huesos y a veces por cortezas de olmo. Mejor se consigue la desodorización haciendo burbujear vapor de agua recalentado en el aceite o en la grasa calentada en el vacío a unos 200°. Algunos purifican los aceites, y en especial los muy rancios, *desacidificándolos* con una solución más o menos concentrada de sosa cáustica (para aceite de algodón 8 a 10° Bé y para aceite de oliva 36 a 38° Bé), en cantidad algo superior a la teórica (calculada por el número de ácido); pero fácilmente se forman emulsiones persistentes y ocurre pérdida de glicéridos, además de la de ácidos grasos. Estas emulsiones debidas a la presencia de jabón, se destruyen como antes hemos dicho, calentando previamente a 50-60°. Algunos evitan las emul-

siones usando como álcalis la cal o el amoníaco agregados en las cantidades calculadas para saturar la acidez libre y haciendo pasar luego una corriente de vapor de agua para completar la refinación. Si la acidez excede de 30 %, las pérdidas son tan elevadas que no conviene proceder a la desacidificación y entonces aquellos aceites (por ejemplo aceite de oliva al sulfuro, muy ácido) no pueden servir como lubricantes, ni para untar lana, y sólo pueden usarse para fabricar jabón; a menos de recurrir a la transformación de los ácidos grasos en glicéridos con glicerina, según el procedimiento señalado en la página 578.

El *blanqueo* con agua oxigenada, con bicromato o permanganato, es igual al descrito para el sebo (pág. 592), pero si el aceite se ha desacidificado previamente, bastan 100 gr de bicromato por quintal, en lugar de 1500 gr (aun para el aceite verde al sulfuro). Si es preciso eliminar hasta el último vestigio de jabón, se calienta el aceite con una solución hirviente de ácido sulfúrico al 5 %. Los aceites vegetales también se decoloran hoy frecuentemente con las llamadas tierras de la Florida (*Quim. inorg.*, tomo II, pág. 335) (1) o calentando con soluciones alcalinas de hidrosulfito sódico.

Aceite de olivas. Se obtiene por expresión de las olivas frescas, recogidas del olivo (*Olea europaea*) en los meses de octubre a diciembre (en Marruecos, en agosto-septiembre). El olivo crece abundante en Italia central, meridional, en la ribera liguria y en el lago de Garda; en Francia meridional, en España, Portugal, Dalmacia, Istria, Grecia, Marruecos, California e India Oriental.

La composición del fruto está indicada en el cuadro de la página 616.

No es recomendable extraer el aceite de olivas no frescas, o fermentadas, que dan el llamado *aceite turnante* rico en ácidos grasos, el cual, por agitación con una solución de sosa, da una emulsión persistente, y si se trata con ácido sulfúrico concentrado produce un *aceite de rojoturco* semejante al sulforricinato (pág. 495).

Si las olivas no se pueden elaborar en seguida, para impedir la fermentación se conservan en capa delgada en locales frescos, secos y bien aireados. La fermentación (según *Tolomei*) es debida a una enzima, la *oleasa*, que obra en presencia del aire; esta oleasa se encuentra en el aceite que se decolora por la acción de la luz, mientras que si se separa la oleasa lavando el aceite con agua, la luz no lo decolora.

G. Sani (1912) demostró que el aceite extraído de las mismas aceitunas

(1) Estas **tierras de la Florida** o *tierras de batán* (*Walkerde* o *Fullerverde* de los alemanes) habían sido muy usadas en el norte de África para aclarar el aceite de oliva; sábese que en Chicago eran usadas por algunos desde 1878, pero su empleo se generalizó a partir de 1890. Están constituidas por hidrosilicatos de aluminio y magnesio y se encuentran en yacimientos granulosos o pulverulentos, en Florida y también en Alemania (en Fraustadt, Silesia). La acción decolorante de estas tierras depende de su estado de hidratación; dan el máximo efecto si antes se tuestan ligeramente (a unos 200°) y dejan por completo de decolorar si se han tostado demasiado, hasta la pérdida completa del agua de hidratación. Se agregan en proporción de 1 a 3 % al aceite que se debe decolorar, se calienta la masa agitada, a temperatura variable con la naturaleza del aceite (60-100°) y por breve tiempo, luego se pasa a los filtros prensas, volviendo a filtrar las primeras porciones, que pasan turbias.

recogidas a mitad de noviembre y en parte molidas y exprimidas en seguida dieron un aceite con 1,02 de acidez; la parte elaborada al cabo de un mes dió un aceite con 9,2 de acidez; la elaborada a los dos meses dió una acidez de 21,3 y la elaborada a los tres meses dió un aceite de acidez 32. Si las aceitunas se conservan en frigoríferos o se hacen desecar en seguida, aun al cabo de tres meses dan un aceite de acidez inferior a 1,5. Para obtener un aceite mejor, Sani acelera la defecación sacudiendo el aceite acabado de exprimir con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio, y pasando luego la masa emulsionada a un separador centrífugo, tal como se hace para descremar la leche (pág. 598 y siguientes).

La extracción del aceite de las olivas se hace según procedimientos y con máquinas no siempre racionales, pero comúnmente se comienza por aplastar las aceitunas y convertirlas en papilla, mediante muelas verticales semejante a los empleados en la pulverización de las primeras materias para la fabricación de la pólvora (v. en el tomo II, Cap. Materias explosivas). Los molinos de aceite se llaman *almazaras*.

La papilla se pone en cofines o serijos de fibras vegetales tenaces o de lana, revestidos de crin, para ser exprimida con prensas de los tipos más variados, según la localidad. Se prestan muy bien las prensas hidráulicas de anillos (pág. 621, fig. 224) u otras más perfectas. En todo caso, se procede a una primera prensadura, a presión moderada, y se obtiene la primera calidad, más fina, de aceite de oliva (*aceite virgen*); los residuos se bañan en agua caliente y se someten a la segunda expresión, más enérgica que la anterior, y por fin, o se baña nuevamente la hogaza con agua caliente y se exprime por tercera vez enérgicamente, para obtener un aceite industrial, o se pone la hogaza en tinas, con agitadores, por donde corre el agua que se lleva una porción del aceite que aún contienen las hogazas, recojiéndolo en otra tina donde se lava reiteradamente con agua, obteniendo así el llamado *aceite lavado*.

Con el procedimiento *Kness-Funaro* (1902) se obtiene mejor rendimiento y una más fácil extracción, emulsionando cada vez con soluciones acuosas débilmente alcalinas (1).

(1) Un nuevo procedimiento de extracción del aceite de olivas, propuesto por *Acapulco* (1910-11) y ensayado con éxito favorable por la Aceitería experimental de la Escuela Superior de Agricultura de Portici, se funda en la diversa tensión superficial de los dos líquidos que se han de separar, contenidos en la pulpa de las aceitunas (aceite y agua de vegetación) y por consiguiente en su diverso comportamiento capilar respecto a los tejidos vegetales constitutivos de la pulpa. La tensión superficial del aceite es aproximadamente la mitad de la del agua de vegetación y por esto la separación de los dos líquidos se obtiene fácilmente, y se favorece la operación disminuyendo también un poco la presión atmosférica. La separación está facilitada por la depresión atmosférica y por la temperatura y además por el hecho de que el agua de vegetación tiene una constante capilar superior a la del aceite y queda por lo tanto más tenazmente adherida a los tejidos vegetales. La parte esencial de la maquinaria de este procedimiento, una vez separados los huesos de la pulpa, consiste en los llamados extractores filtrantes, formados por cilindros metálicos superpuestos en cuyo interior se encuentra una tela metálica filtrante, la cual deja un espacio anular, entre la pared y la tela, que comunica con la bomba de vacío. Un agitador de paletas remueve continuamente la masa de la pulpa contenida en el extractor, estratificándola en delgadas capas sobre la tela filtrante y así se

El residuo sólido se llama *borujo* o *burujo*, y una vez desecado contiene todavía 7-11 % de aceite, que hoy día se extrae, en grandes establecimientos, con sulfuro de carbono, obteniendo el llamado *aceite al sulfuro*, muy verde, consumido casi enteramente por las fábricas de jabón verde para la industria textil (1). Este jabón se llama a veces *jabón de Marsella*, y se usa para la purga de la seda bruta, pero en Francia y en parte también en Italia, se llama jabón de Marsella el blanco de óptima calidad, preparado generalmente con aceite de copra y de cacahuete. El buen jabón verde obtenido de aceite al sulfuro debe ser neutro y exento de resina para no atacar la seda y para no producir desigualdades en el tinte. Cuando el aceite de oliva al sulfuro proviene de borujos que han estado durante muchas semanas amontonados y por lo tanto oxidados y fermentados, resulta de un color menos verde y tanto más pardo cuanto más se han alterado las borujos, y esta alteración conduce a la formación de resinas, también solubles en sulfuro de carbono, y entonces también los jabones preparados con tales aceites (que contienen 2-10 % de resinas) resultan poco apropiados para teñir seda y son menos verdes; algunos tiñen el aceite de verde con colores artificiales, pero éstos no resisten a la acción de los álcalis durante la saponificación, mientras que el verde de la clorofila la resiste.

El aceite de oliva puro es amarillento y a veces casi incoloro, o verdoso. El sabor es poco marcado en las calidades más finas; el aceite de Apulia, recién exprimido, tiene un sabor amargo y desagradable (debido a canfenos, eugenol y otras substancias, estudiadas por *Cançoneri*), pero lo pierde por el reposo.

obtiene la separación de la porción líquida de la pulpa; por calefacción a vapor se puede realizar la extracción a cualquier temperatura, pero ya en frío se obtiene un agotamiento de la pulpa mayor del que se alcanzaba por los sistemas antiguos, mientras que en caliente se consigue un agotamiento superior al que se obtiene del borujo con las más poderosas prensas hidráulicas. Dicese que el procedimiento de Acapulco es más económico que los procedimientos antiguos y se presta a grandes producciones de aceites de tipo constante, puros y de poco color. Pero hasta ahora no se conocen ensayos industriales decisivos de ese procedimiento.

(1) Para distinguir el *aceite al sulfuro*, que tiene menor número de yodo (77 a 80), del de expresión, además del ensayo ordinario se puede practicar el de *Halphen* (1905). Se calientan 50 cm³ de aceite a 100°, se agregan 12 cm³ de potasa cáustica alcohólica diluída con igual cantidad de agua, se calienta 10 minutos a 110°, se enfría a 100, se añaden 200 cm³ de agua caliente, se deja enfriar y después se añaden 200 cm³ de una solución saturada de sulfato sódico; se agita y se agregan 20 cm³ de solución de sulfato de cobre (al 30 %) y se filtra. Si el líquido filtrado no es verde, se agrega otro poco de sulfato de cobre y si es preciso se vuelve a filtrar. Agrégase al líquido 5 cm³ de una solución de nitrato de plata (formada por 1 vol. de solución acuosa de nitrato de plata al 1 % y 5 vol. de ácido acético glacial), se hace hervir y se deja otra vez enfriar; se sobresatura de amoníaco, se filtra y se lava con amoníaco diluído. Si sobre el filtro queda sulfuro de plata, negro, queda demostrada la presencia de aceite al sulfuro (o aceite de crucíferas *impuro*, colza, mostaza, etc., reconocibles también por otros métodos).

Cusson (1909) practica en cambio un ensayo más sencillo: 200 gr de aceite se baten enérgicamente con 50 gr de alcohol al 90 % y después se destila en baño maría, recogiendo el producto destilado en un matraz bien enfriado, que contenga un poco de potasa alcohólica. En el caso de existir aún sólo vestigios de sulfuro de carbono, se forma xantogenato potásico, que da una coloración o un precipitado amarillo por adición de una solución alcohólica de acetato de cobre.

La composición del aceite de oliva varía con la localidad y las condiciones de expresión: contiene de 10 a 28 % de glicéridos sólidos (especialmente palmitina). Los glicéridos líquidos, hasta 70-90 %, se creía que estaban formados únicamente de trioleína, pero actualmente está demostrada la presencia del ácido linólico (hasta 6 % y esto explica lo elevado del número de yodo del aceite de oliva) y parece que exista también 1 1/2 % aproximadamente de un glicérido mixto y 0,2 a 1,5 % de ácidos volátiles, además de 0,7 a 1,6 % de sustancias no saponificables (fitosterina y según *Sani* también un aceite aún no definido). Contiene cantidades variables de ácidos grasos libres y cuando es impuro se enrancia con facilidad. Si el número de ácido es superior a 16 (o sea 8,1 % de ácidos calculados como ácido oleico) no se puede usar como aceite de máquinas, porque ataca a los metales.

El aceite de oliva puro se emplea como comestible; las calidades purísimas y más fluidas se usan como aceite para relojes y las restantes clases se consumen en grandes cantidades en las fábricas de jabones, de lubricantes, de aceites para arder y de aceite de rojoturco.

ENSAYOS. Para reconocer la pureza del aceite de olivas, se verifican diversos ensayos referentes a las constantes que figuran en la tabla de la página 587. Los aceites de olivas de ciertas procedencias dan constantes anormales; p. ej. los aceites de Argelia y de Marruecos tienen un número de yodo igual a 96 y se vuelven rojos con HNO_3 ; el aceite de oliva puro de Túnez, da la reacción del aceite de sésamo (ensayo *Villavecchia-Fabris*) y en cambio no da la de *Belliez* (ensayo del aceite de sésamo con solución saturada de resorcina en benceno y HNO_3); las sustancias extrañas del aceite de Túnez que dan la reacción *Villavecchia-Fabris* se pueden eliminar agitando el aceite con agua caliente. La investigación del aceite de sésamo a veces adicionado al aceite de oliva se efectúa por el ensayo de *Baudouin sobre los ácidos grasos* (pág. 596) según *Tortelli y Ruggeri*, o más rápidamente sobre el aceite, según *Villavecchia y Fabris*, cuidando de diluir 5 cm³ del líquido ácido rojo que resulta, con 4 veces su volumen de agua destilada, agitando en una probeta y observando cuánto tiempo tarda en desaparecer la coloración roja; dado caso de que para algún aceite de olivas se obtenga una coloración, ésta desaparece en 5 minutos, excepcionalmente en 8, mientras que si existe aceite de sésamo (aun sólo 3 %) la coloración sólo desaparece a los 30 minutos (*Zega y Todorovic*, 1909). La presencia del aceite de algodón se confirma por la reacción de *Halphen* (pág. 592) o por la de *Bechi*, modificada por *Tortelli y Ruggeri*, es decir, aplicada a los ácidos grasos líquidos de la manera siguiente: 20 cm³ del aceite sospechoso se saponifican con potasa alcohólica del modo ordinario (pág. 589), la solución acuosa del jabón se neutraliza con ácido acético y se precipita con acetato de plomo; se filtra, se agita el jabón de plomo con éter y la solución etérea filtrada se descompone en embudo de llave con ácido clorhídico diluido; se recoge la capa etérea filtrada, se evapora el éter, y a 5 cm³ del residuo (ácidos grasos líquidos) (1) se agregan 10 cm³

(1) Los ácidos grasos líquidos se pueden separar de los sólidos, si no cuantitativamente, en gran proporción, disolviendo la mezcla en éter de petróleo o mejor

de alcohol al 90 % y 1 cm³ de una solución acuosa de nitrato de plata al 5 %; calentando después por algún tiempo en baño maría a 60-70°, si existía aceite de algodón se forma un precipitado negro. En algunos casos especiales, la reacción Bechi por sí sola no es decisiva para poder afirmar con seguridad la presencia de aceite de algodón. Descúbranse vestigios de *aceites minerales* en los aceites vegetales, agregándoles una solución benzólica de ácido pícrico *comercial*; entonces aparece una coloración amarillorrojiza (*F. Schulz* 1903) (v. nota de la pág. 589). Para reconocer el *aceite de pescado* en el aceite vegetal, se tratan 100 gotas de aceite con una solución de 3 cm³ de cloroformo y 3 cm³ de ácido acético; se agrega luego bromo hasta que quede teñido en pardo de un modo permanente; al cabo de diez minutos de reposo se pone en agua hirviente; el aceite vegetal puro queda líquido y el aceite de pescado abandona compuestos de bromo insolubles. Para el aceite cocido se eliminan primero los metales. Si el aceite estuviese teñido de amarillo con *auramina*, se descubre ésta haciendo hervir y refluir 1 cm³ de aceite con 20 cm³ de potasa alcohólica al 8 % y un poco de polvo de zinc; después de enfriado se agregan 20 cm³ de benzol puro y 50 cm³ de agua; la solución benzólica se evapora y el residuo obtenido se trata con ácido acético glacial; si existe *auramina* se forma una coloración azul que en caliente se vuelve más oscura. El *aceite de borujo* extraído con sulfuro de carbono tiene un color verde subido y los correspondientes ácidos grasos tienen un número de yodo algo bajo (hasta 75) y un punto de fusión algo más elevado que de ordinario.

El *aceite de cacahuete* se puede descubrir en el aceite de olivas por el enyaso de *Renard, Tortelli y Ruggeri*, modificado por *Fachini y Dorta* (1910), como sigue: se saponifican 20 gr de aceite con potasa alcohólica, se elimina el alcohol, se disuelve el jabón en agua, y con ácido sulfúrico diluido en caliente se ponen en libertad los ácidos grasos, y éstos, fundidos y perfectamente claros, se recogen sobre filtro de papel húmedo; lávanse con agua caliente y se disuelven en 150 cm³ de acetona pura tibia; agrégase agua a gotas hasta que se forma un enturbiamiento; éste se hace desaparecer por último con algunas gotas de acetona, a la temperatura de 40-45°, y luego se deja cristalizar en reposo; en presencia del aceite de cacahuete, se separan a 15° cristales brillantes característicos, los cuales, al cabo de una hora, se recogen sobre filtro y se lavan con 10 cm³ de acetona diluida (32 vol. de agua y 68 vol. de acetona); sobre estos cristales se investigan el ácido aráquico y el lignocerínico mediante el ensayo *Tortelli-Ruggeri*, es decir, disolviendo una mitad en 100 cm³ de alcohol al 70 % y calentando ligeramente: si por enfriamiento se separan cristallitos, se puede asegurar la existencia de ácido aráquico (punto de fusión 75-76°).

en acetona y haciendo cristalizar casi todos los ácidos grasos sólidos por enfriamiento (hasta -20°) (*Fachini y Dorta* 1910). Según *Twitchell* (pat. amer. 918612 de 1909), se separan los ácidos grasos líquidos de los sólidos fundiéndolos con 1 % de sulfoácidos de la serie grasa, que vuelven solubles en agua los ácidos líquidos.

ESTADÍSTICA. El cultivo del olivo es extensísimo en Italia y en España, donde cubre las siguientes superficies:

		1907	1910	1914	1916
Italia	Ha	2099615	2331400	2298000	2310000
	producción aceite Q.	2605418	1246140	1605600	2062000
España	Ha	1353196	1416122	1464525	1487165
	producción aceite Q.	3064158	1085088	2077649	2071150

Pero durante la guerra europea, a causa del elevado precio del carbón, fueron extirpados viejos olivares para obtener leña.

Portugal produce anualmente unos 250000 quintales de aceite de oliva, Argelia unos 325000 y Túnez unos 360000 por término medio.

La producción y el precio del aceite oscilan bastante de uno a otro año, causando a veces gravísimas crisis agrícolas. La producción de Italia varía entre 2 y 3 millones de hectolitros, siendo 250000 a 350000 quintales de aceite al sulfuro; la distribución entre las diversas regiones italianas es muy desigual (1).

La exportación de Italia en 1898 fué de 412000 hectolitros; en 1899 de 506000 hectolitros; en 1900 de 290 000 hectolitros; en 1901, de 424350 hectolitros, dirigida especialmente a Francia (120000-140 000 hectolitros); a Rusia (hasta 100000 hectolitros); a América (50000 al Norte y 55000-80000 al Sud); a Inglaterra (60000-80000); a Austria-Hungría (42000-52000) de 1905 a 1919 la exportación está indicada ya en la pág. 617.

Los precios varían bastante con la cosecha en las diversas regiones y según la demanda del extranjero; unos años venden los productores a 100 pesetas y otros años a 60-70 pesetas el hectolitro. En 1908-09, a causa de la mala cosecha, especialmente debida a la sequía en las Pullas, los precios excedieron de 190 liras el quintal. Durante la guerra europea el precio se elevó a 350 liras el quintal, en 1919 a 550 liras y en 1920 a 800 (al detalle hasta a 1200-1600 liras). En 1907 la industria aceitera italiana produjo por más de 200 millones de liras (aceite y residuos) empleando 52000 pre-

(1) He aquí la producción de olivas en las diversas regiones de Italia:

		Media quinquenio años: 1909-1913	1913	1914	1915
Liguria	Q.	414000	547000	578000	267000
Lombardía	»	13000	10000	14000	15000
Véneto	»	20000	11000	12000	18000
Emilia	»	17000	22000	36000	31000
Toscana	»	789000	1064000	1909000	1338000
Marcas	»	69000	68000	60000	72000
Umbría	»	265000	267000	298000	470000
Lazio	»	443000	520000	863000	737000
Abruzos-Molise	»	673000	677000	855000	866000
Campania	»	804000	589000	1419000	980000
Pullas	»	2353000	1332000	2611000	1003000
Basilicata	»	252000	291000	203000	372000
Calabria	»	2628000	2577000	584000	790000
Sicilia	»	1767000	1548000	1317000	1931000
Cerdeña	»	260000	267000	121000	395000
Reino	Q.	10767000	9790000	10880000	9285000

sas distribuidas entre 18000 instalaciones, de las cuales sólo 2400 eran movidas por vapor; en los dos o tres meses de trabajo encuentran en ellas ocupación 70000 operarios. Cuéntanse 60 fábricas dedicadas a la extracción del aceite al sulfuro, con un consumo de fuerza de 780 caballos (casi todos motores de vapor) y con 1230 operarios. La exportación de aceite al sulfuro o lavado fué de 60000 quintales aproximadamente en 1900; de 100000 quintales aproximadamente en 1904; de 55660 en 1909; de 131400 quintales en 1910; 118000 quintales en 1911; 89000, en 1913; 147000 en 1915; 36000 en 1916, y 74700 en 1919. *Italia* importa aceite de oliva todos los años, especialmente de España y de Grecia (v. tabla de la pág. 617), pero de calidad inferior. La exportación fué de 340000 quintales en 1905; 190000 quintales en 1906; y unos 150000 quintales en 1907.

España (en especial Andalucía) da una producción que oscila entre 2 millones y 3 millones de hectolitros, de calidad muy varia. La producción del aceite de oliva en España fué en 1905 de 1492490 quintales y en 1906 de 1336659 quintales y la exportación fué de 340000 quintales en 1905; 190000 quintales en 1906 y unos 150000 quintales 1907.

En los siguientes años la *producción española* de aceite y aceituna fué la siguiente: en 1908, 827117 toneladas de aceituna y 151889 t de aceite; en 1909, 1398293 t de aceituna y 239772 t de aceite; en 1910, 624618 t de aceituna y 108508 t de aceite; en 1911, 2219516 t de aceituna y 421782 t de aceite, con 1443625 hectáreas de olivares; en 1912, 355331 t de aceituna y 63001 t de aceite, con 1447642 hectáreas de olivares; en 1913, 1432035 t de aceituna y 262078 t de aceite, con 1450692 hectáreas de olivares.

La *exportación española* de aceitunas verdes y en salmuera fué en 1909 de 9873380 Kg por 7405035 ptas.; en 1910 de 7267359 Kg por 5450519 ptas.; y en 1911 de 9936468 Kg por 7452346 ptas. La exportación de aceite de oliva por las regiones de Mediodía fué de 8899234 Kg en 1909 por 8899234 ptas.; de 17787862 Kg en 1910 por 17787862 ptas.; y de 20382677 Kg en 1911 por 20382677 ptas. La exportación de aceite de oliva por las regiones de Levante fué de 17093482 Kg en 1909 por 17093482 pesetas; de 20864161 Kg en 1910 por 20864161 ptas.; y de 16903161 Kg en 1911 por 16903161 ptas. La exportación de aceite de oliva por las demás provincias fué de 532883 Kg en 1909 por 532883 ptas.; de 659213 Kg en 1910 por 659213 pesetas; y de 3814036 Kg en 1911 por 3814036 ptas. La importación de aceite de oliva en el trienio anterior a la guerra europea fué: 30361 Kg en 1911, 6107 Kg en 1912, 8063 Kg en 1913 por 10884 ptas.; y después de la guerra: 159 Kg en 1918 y 3731 Kg en 1919 por 5037 ptas. La exportación fué: 38343333 Kg en 1911, 61697479 Kg en 1912, 30396352 Kg en 1913 por 30396352 pesetas; 81615950 Kg en 1917, 30799893 Kg en 1918, 112271874 Kg en 1919 por 112271874 ptas. (especialmente dirigido a Francia y Estados Unidos; en segundo lugar a Gran Bretaña, Argentina, etc.). La exportación de aceitunas verdes y en salmuera fué de 16742536 Kg en 1917, 11261474 Kg en 1918, 17308665 Kg en 1919 por 12981499 pesetas.

Francia, con unas 150000 hectáreas de olivares, produce aproximadamente 1 millón y medio de hectolitros. *Grecia* produce 550000 hectolitros (en 1907). *Turquía asiática* (con Creta), 2 millones de hectolitros, e importa de 350000 a 500000 hectolitros, especialmente de España, de Italia, de

Túnez y de Argelia; exporta de 200000 a 250000 hectolitros de calidad finísima. Túnez en 1906 produjo 243000 hectolitros, y en 1907 casi 400000.

Las naciones importadoras de aceite de oliva son especialmente las siguientes (promedios de 1907 a 1916):

	E. U. de A.	Argentina	Inglaterra	Francia	Canadá	Brasil	Alemania	Rumania	Rusia
Q.	200000	206000	118000	190000	88000	37000	37000	37000	48000
	Egipto	Chile	México	Bélgica	Bulgaria	Noruega	Suiza	Cuba	
Q.	23500	30000	6000	18000	18500	22000	20000	51000	

Aceite de ricino. Se extrae de las semillas del ricino (*Ricinus communis*), planta cultivada en la India, Indochina, Java, México, Argelia, Túnez, Paraguay, Argentina, Estados Unidos, España, Italia, California, Egipto y Grecia. Las semillas ovales, algo aplastadas, tienen de 10 a 15 mm de longitud y unos 6 mm de anchura; están cubiertas por una cáscara pardusca o jaspeada, brillante y frágil; cuando están descascadas contienen de 45 a 55 % aceite. El peso de 100 semillas es de 20 a 45 g, y el de 1 Hl poco más de 60 Kg, y da aprox. 25 % de pellejos. Las semillas contienen aproximadamente 19 % de substancias nitrogenadas y un fermento (enzima capaz de hidrolizar las grasas en ácidos libres y glicerina: v. más adelante jabón). Los pellejos de las semillas contienen substancias venenosas (*ricina*, *ricinina*), las cuales, sin embargo, no pasan al aceite, pero las hogazas de ricino que quedan después de la expresión no pueden servir como alimento del ganado y en cambio se usan como abono porque contienen aprox. 4 % de nitrógeno orgánico asimilable, aprox. 2 % de anhídrido fosfórico y aproximadamente 1,12 % de potasa.

El aceite se extraía antes por dos prensaduras en seco de las semillas trituradas y una prensadura de los residuos bañados en agua caliente. Hoy se obtiene en una sola operación con tres expresiones consecutivas de las semillas machacadas, calientes, con presiones crecientes, en prensas hidráulicas perfeccionadas; se obtiene un primer aceite claro y bastante puro, un segundo aceite menos puro, y finalmente un tercer aceite de color más subido, para usos industriales secundarios. De 100 Kg de semillas se obtienen 9 Kg de cáscaras, 43 Kg de turtó (con 8 % de aceite), 20-25 Kg de aceite de 1.^a, 6-8 Kg de 2.^a y 4-6 Kg de 3.^a expresión. El aceite se purifica tratándolo con un volumen igual de agua hirviente y así precipitan muchas substancias proteicas y mucilaginosas; se decolora con carbón de huesos o por los procedimientos ordinarios explicados para el sebo. El aceite medicinal puro se obtiene por una primera prensación en frío, y luego se filtra en el vacío para evitar el enranciamiento.

El aceite refinado es casi incoloro o algo amarillento; tiene peso específico elevado, fuerte viscosidad, olor y sabor especiales y desagradables, y se emplea en farmacia como excelente purgante; las calidades menos puras se emplean en las fábricas de *sulforricinato* (pág. 495) y jabones transparentes, capaces de retener grandes cantidades de agua. Su jabón, a diferencia de los demás jabones, no vuelve opalescente al agua. Su densidad oscila de ordinario entre 0,961 y 0,964, se congela entre -12° y -18° , es muy viscoso, aun a temperaturas elevadas, y por esto se usa como el mejor lubricante para motores a gran velocidad (aeroplanos etc.), incluso por su menor solubilidad en bencina y por el menor residuo sólido que deja en la combustión.

El aceite de ricino contiene varios glicéridos, pero no tripalmitina. La trirricinoleína es sólida, pero parece que existen glicéridos de un ácido ricinoleico y de un ácido ricinisoleico, y también de un ácido oxiesteárico (que funde a 141-143°) y de un ácido dioxiesteárico (lo cual explica el elevado número de acetilo característico del aceite de ricino).

Además del ácido ricinoleico, se han obtenido también del aceite de ricino ácidos más o menos polimerizados (p. ej. el ácido ricinisoleico)



Fig. 234.—*Ricinus communis*: ramo de flores, masculinas abajo, femeninas arriba. 1 parte de un estambre, 2 antera aumentada; 3 ovario con tres estigmas; 4 fruto de tamaño reducido a una mitad; 5 a 8 secciones del fruto; 9 a 12 semillas y sus secciones.

de carácter siempre menos ácido, que aumentan en cantidad al envejecerse el aceite.

El aceite de ricino es fuertemente dextrógiro (24-25° en el sacarímetro, en tubo de 20 mm). A diferencia de los otros aceites, es soluble en toda proporción en el alcohol absoluto y en el ácido acético glacial, se disuelve a 15° en 2 partes de alcohol al 90 % o en 4 partes al 84 %, y en cambio es insoluble en el éter de petróleo y en el aceite de parafina (disolventes de los demás aceites y grasas), de suerte que si un aceite de ricino es insoluble en éter de petróleo y da una solución clara con 5 volúmenes de alcohol al 90 %, se puede considerar como puro. Las relaciones de solubilidad quedan enteramente invertidas si se calienta a 300° y se destila 10-12 %; queda entonces un producto que se solidifica a -20°, y es insoluble en alcohol, soluble en todas proporciones en el aceite mineral y con 5 partes de agua produce emulsiones estables; un producto semejante se obtiene también calentando aceite de ricino a 200° en presencia de 1 %

de aldehído fórmico; también se densifica si se calienta con una solución de cloruro de zinc. La sal potásica del producto densificado da con agua y aldehído fórmico una solución desinfectante que produce los mismos efectos que el lisoformo y el ozoformo.

Para el análisis del aceite de ricino se hallarán las constantes en la tabla de la página 587.

Italia produce 20000 quintales de semillas de ricino, pero importa grandes cantidades; en cambio exporta aceite de ricino:

		1908	1910	1913	1916	1918	1919	1920
Semillas ricino imp.	Q.	124 491	129 572	110 639	102 363	21 730	13 903	32 000
Aceite	exp.	3 454	4 766	5 305	3 313	971	5 679	4 000
	imp.	—	—	190	405	22 254	29 265	11 000
	L.	—	—	—	—	233 670 000	307 280 000	8 000 000

Alemania en 1908 importó 62400 quintales de aceite de ricino, y en 1909, 85000 quintales; en 1912, 102900 quintales, y en 1913, 95267 quintales.

Francia importó en 1913, 2266 quintales, 2598 en 1914 y 6431 en 1915. Inglaterra importó 1350 t de aceite de ricino en 1910; en 1918 importó 80000 t de semillas de ricino, y en 1919, 15000 t.

Aceite de linaza. Es un aceite secante, por contener mucho ácido linólico y linolénico (pág. 454) y extendido en delgada capa sobre una placa de cristal, forma lentamente una película sólida (barniz), y más rápidamente si el aceite ha sido cocido.

El aceite de linaza se extrae de las semillas (con 35 % de aceite) del *linum usitatissimum*, convertidas en harina mediante las muelas verticales ordinarias y exprimidas mediante prensas hidráulicas susceptibles de ser calentadas.

El lino se cultiva especialmente en las provincias bálticas de Rusia, y también en Rusia meridional, en la India oriental, en los Estados Unidos, en la Argentina; no tanto en Egipto y en Bélgica, y un poco en España y en Italia.

El aceite de linaza extraído con disolventes contiene más ácidos no saturados y menos ácidos volátiles que el exprimido.

Según *Fahrion* (1903 y 1910), los ácidos grasos separados del aceite de linaza contienen 17,5 % de ácido oleico, 30 % de ácido linólico, 38 % entre ácido linolénico y ácido isolinolénico, 8 % de ácidos palmítico y esteárico combinados a 4,2 % de glicerina y 0,6 % de sustancias no saponificables.

Para reconocer la pureza del aceite de linaza puede procederse a la determinación de las constantes que figuran en la tabla de la página 587 y en especial del número de yodo y del índice de refracción, que en las diversas clases varía entre 1,484 y 1,488 a 15° (o entre 81° y 85° Zeiss a 25° ó 87 a 91° Zeiss a 15°), mientras el aceite de algodón no da más de 1,477 y el de maíz 1,4765 a 15°.

Gran parte del aceite de linaza se emplea en la práctica en estado de *aceite de linaza cocido*, porque por cocción adquiere propiedades secantes especialmente necesarias en los barnices que se preparan con dicho aceite.

La *potencia secante* se puede determinar por el método de *Livache*. Sobre un vidrio de reloj se esparce 1 gr de polvo de plomo (obtenido con una placa de zinc introducida en una solución de sal de plomo, lavando des-

pués con agua, luego con alcohol, por fin con éter, y desecando), y se deja caer sobre él, gota a gota, 0,6 a 0,7 gr de aceite, pesando el conjunto exactamente y dejándolo a una temperatura regular en local bien alumbrado. Al cabo de 18 horas, el peso comienza a aumentar y alcanza el máximo (12-15 %) al cabo de 2 ó como máximo de 3 días (después disminuye un poco), mientras que a los otros aceites secantes corresponden estos aumentos: *aceite de nuez*, 7,9 %; *aceite de adormidera*, 6,8 %; *aceite de algodón*, 5,9 %; *aceite de hígado*, 7,4 %, y los otros aceites no aumentan de peso hasta al cabo del 4.º o del 5.º día y llegan como máximo al 2,9 % en el 7.º día. La potencia secante se determina mejor y más rápidamente extendiendo en capa delgadísima un peso dado de aceite de linaza cocido, sobre una superficie de cristal (1 mg por cm²), y dejando a ésta en posición horizontal hasta que no se adhiere cuando se pasa por ella ligeramente un dedo (conviene en todo caso indicar la temperatura del ambiente). La potencia secante de un aceite se puede determinar también por el número de ozono (*Molinari y Scansetti*, 1910).

El aceite de linaza puro, en tubo de 20 cm del sacarímetro de Laurent, da a 15º una desviación de -0º,3, mientras los aceites de resina y de sésamo son dextrógiros.

El aceite de linaza se emplea en su mayor parte para fabricar *lacas* y *barnices* (1), *másticos* y *linoleum*. Este último, preparado por primera vez

(1) **Barnices y lacas al óleo.** Son líquidos que extendidos en capa delgada sobre los objetos, una vez desecados dejan una película sólida, brillante, insoluble en agua y en éter y casi impermeable. Las lacas y los barnices están preparados a base de aceite de linaza con frecuencia mezclado con materias colorantes minerales u orgánicas. Los barnices al óleo están formados por aceite de linaza vuelto secante por la adición de pequeñas cantidades de ciertos minerales disueltos en caliente. Las lacas al óleo se obtienen agregando al barniz al óleo casi hirviendo (exento de mucilagos) copal u otras resinas fundidas y diluyendo con aceite de trementina en el momento de usarlas; todos estos nuevos componentes contribuyen a aumentar la fijación del oxígeno.

La **copal** es una resina que proviene de diversas especies de plantas más o menos fosilizadas (especie *Vateria* de las dipterocarpos e *Hymenea* de las cesalpineas). Las copales de fósiles antiguos se hallan especialmente en Africa, a lo largo de la costa oriental (Zanzíbar, Mozambique y Madagascar) a pocos centímetros de la superficie del suelo, y se separan levigando la arena que las reviste: así quedan masas planas, redondeadas, de superficie arrugada, duras, inodoras, insípidas, amarillo-rojizas. Los copales de la costa occidental (Sierra Leona, Congo, Bengala, Camerón, etc.) son de baja calidad. Las copales asiáticas (Singapur, Manila, Borneo, y las de la Sonda y Filipinas) son de fractura concoidea vítrea, de olor y sabor balsámico, pero incluyen diversas impurezas. Las copales de América del Sud (Brasil, Colombia) son verdosas, menos duras y de olor especial. Las copales más duras funden hasta a 300º, las menos duras a 100º. A más de 300º destilan en parte, y otra porción se descompone y desprende un olor resinoso especial. El peso específico oscila entre 1,035 y 1,070. Las copales se disuelven sólo parcialmente en éter, alcohol, benzol, acetona, cloroformo; disuélvense casi completamente, pero lentamente, en una mezcla de alcohol y éter; son insolubles en el éter de petróleo, en los aceites grasos y en la esencia de trementina; son solubles en el aceite de caucho, en el aceite de copal (de la destilación de esta resina); para volverlas solubles en el aceite de linaza y otros aceites y en la esencia de trementina, hay que calentarlas por 6-10 horas a 300-320º, y mejor en presencia de ácidos grasos del aceite de linaza, o de ricino; o de ácido esteárico. La copal está compuesta de ácidos resinosos (*ácido traquilólico e isotraquilólico*), de *resenos* (copalresenos), de una substancia amarga y

por F. Walton en 1860 y perfeccionado por W. Parnacott y C. Taylor, se

de un aceite esencial. El número de acidez varía entre 80 y 150, el número de yodo entre 58 y 70 y el número de saponificación entre 100 y 165. Según las clases, la copal antes de la guerra europea se vendía a 80-250 ptas. el quintal. Del Congo belga se exportaron las siguientes cantidades de copal: 9540 quintales en 1905, 9123 en 1906, 10603 en 1907, 16189 en 1908, 8265 en 1909 y 9755 en 1910.

El aceite de linaza crudo requiere 4 a 5 días para secarse en capa delgada, pero la fijación del oxígeno, es decir, la secantez, puede ser notablemente acelerada por la presencia de pequeñas cantidades de metales en disolución, que actúan como catalizadores.

Se había preparado el *barniz al óleo (aceite de linaza cocido)* calentando el aceite a 220°-300° durante dos o tres horas en presencia de minio, o litargirio, o bióxido de manganeso (*secantes*). Así se obtenían barnices oscuros (*barnices cocidos*) y siempre con peligro de incendio, porque se calentaban a fuego directo en calderas abiertas de hierro o de fundición provistas de agitadores. Hoy día se consigue disolver el secante (del cual bastan 0,1-0,25 % de Mn o 0,5 % de Pb + 0,1 % de Mn) a temperaturas mucho más bajas (100°-200° y mejor en el vacío) durante 4 ó 5 horas (con vapor indirecto a 135°-150°) agregándolo, cuando el aceite ha dejado de formar espuma, en estado de borato de manganeso o mejor de linoleato o resinato de manganeso y agitando la masa con aire comprimido; y así se llega a los llamados *barnices en frío*. Obtiénense de esta manera barnices menos oscuros que secan en 6 u 8 horas, cuando los primeros emplean hasta 24 horas. Algunos han propuesto decolorar el aceite de linaza por los rayos ultravioletas. La acción secante es mucho más rápida en caliente que en frío. La cocción prolongada del aceite de linaza sin secante no aumenta mucho su potencia secante, pero sí la consistencia, a causa de la polimerización de algunos componentes del aceite, y disminuye también el número de yodo; estos *aceites densificados* a 295-340° llevan los nombres de *dicköl, standöl, barnices de litógrafos*.

La acción del oxígeno durante la desecación de los barnices parece que consiste en descomponer los glicéridos de los ácidos saturados y del ácido oleico con subsiguiente y completa oxidación de la glicerina y de los ácidos, mientras se formaría el oxilinoiglicérido insoluble en éter (*oxilinoletina*) con producción también de anhídridos y de substancias polimerizadas. Si a los barnices a base de aceite de linaza se agrega 2-3 % de piridina o de quinoleína (u otras bases orgánicas) no se forman grietas ni aun al cabo de algunos años (D. R. P. 239-289 de 1908).

En la fabricación de las *lacas*, la cuestión importante y difícil está en la fusión precisa de la resina copal, previamente preparada en trozos, en la caldera cilíndrica o ligeramente cónica de hierro esmaltado y mejor de aluminio, con fondo reforzado o preservado mediante un casquete de hierro o de cobre cuando se calienta a fuego directo y con una tapa con capitel para el desprendimiento de los gases y vapores fétidos, que se condensan y se queman con precaución. Continuamente se verifica la temperatura con un termómetro inmerso en la copal fundida (300-360°); hoy se prefiere calentar con agua caliente a presión (hasta 300°) que circula por serpentines dispuestos en la parte inferior de la caldera. La fusión completa y regular dura 3 ó 4 horas (con una pérdida de peso de 15-30 %) y después se agrega el aceite de linaza previamente calentado a unos 100° y al que ya se ha adicionado el secante; se mezcla, y si se presenta un enturbiamiento, se calienta hasta 300°. Después se deja enfriar a 150-220° y entonces se comienza a agregar el aceite de trementina, que disuelve la laca, y si es preciso también el secante. La laca así diluida se pasa a los filtros a presión y se descarga en recipientes más pequeños, en los cuales se deja enfriar por completo. La adición de sales de calcio de colofonia vuelve a las lacas más duras, pero más frágiles.

Los substitutivos de la copal son la colofonia y otras resinas, con la condición de que sean fácilmente saponificables; y aun una mezcla de aceite de madera del Japón con resina y un poco de cal da una buena laca.—El prolongado reposo en almacén (un año por lo menos) mejora las lacas.—Un aceite de linaza destinado a la fabricación de lacas debe estar libre de mucílago: de no estarlo éste se separa

obtiene oxidando (soplado) aceite de linaza caliente durante 18 a 20 horas con aire caliente, después de haber agregado el secante, hasta densificar el aceite en estado de linoxina, y agregando entonces aproximadamente 30 % de colofonia; y se amasa bien con una cantidad igual de harina de corcho a una temperatura de más de 100°. La masa se extiende y comprime en caliente sobre un tejido fuerte previamente barnizado para preservarlo de la humedad, y se pasa el conjunto repetidamente entre cilindros a presión calientes. Por último se deseca en cámaras especiales calientes, donde pierde el olor y adquiere elasticidad y densidad. Se tiñe de varias maneras durante la amasadura, con colores minerales.

La industria del linoleum está muy desarrollada en *Inglaterra* y en 1882 comenzó a desarrollarse en *Alemania*, donde en 1913 existían 7 fábricas que daban una producción de 36 millones de marcos, en parte exportada (en 1910 por 11 millones de marcos, en 1912 por 12 1/2 y en 1913 por 13 millones de marcos).

En *Italia*, en 1898 se constituyó en Milán, con capital de 800000 liras, la Sociedad italiana del linoleum, que utilizó y transformó el establecimiento de la goma de Narni (Umbría) e instaló otro importante en Suiza (en Giubiasco, elevando el capital a 3 millones) para producir linoleum y *lincrusta*.

Italia exporta e importa pequeñas cantidades de linoleum.

	1910	1912	1916	1917	1918	1919	1920
Importación Q.	293	320	48	3	2	17	800
Exportación »	3	7	768	1184	3266	1060	200

Úsase para artículos de tapicería, pero más especialmente para cubrir los pavimentos, porque se mantiene seco y con su superficie perfectamente lisa e impermeable, se conserva fácilmente limpio, no da polvo y según *Bitter* (1911) tiene una marcada acción microbicida.

Un producto análogo al linoleum, preparado más tarde por el mismo *F. Walton* (1875), es la *lincrusta*, que también se obtiene de la linoxina, es decir, del producto de oxidación del aceite de linaza a la temperatura

filtrándolo a través de las tierras de la Florida (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 335). Las lacas más blandas contienen más de 50 % de aceite de linaza: las más duras contienen menos de 50 %.

Italia ha tenido el siguiente movimiento comercial de barnices:

	1908	1910	1912	1913	1916	1918	1919
Barnices con alcohol imp. . . . Q.	217	189	146	140	32	126	450
exp. . . . »	12	40	173	46	20	9	15
» sin » imp. . . . »	20000	26400	29000	29400	14400	4580	11080
exp. . . . »	1908	1755	1460	2660	1725	2418	2060

La importación española de barnices con alcohol fué de 10793 Kg en 1917, 7855 Kg en 1918, 35410 Kg en 1919 por 95961 ptas. (provenientes en gran preponderancia de Gran Bretaña); la de barnices sin alcohol fué de 437379 Kg en 1917, 136439 Kg en 1918, 561245 Kg en 1919 por 1217902 ptas. (provenientes en especial de Gran Bretaña y Estados Unidos). La exportación española de barnices fué de 31183 Kg en 1917, 25843 Kg en 1918, 22996 Kg en 1919 por 57490 ptas.

Los *Estados Unidos de América* en 1911 importaron 12000 t de *copal* y de resina *dammar*.

de 100° mediante una corriente de aire por algunos días hasta formar una masa muy densa que se amasa con creta blanca y otros colores minerales y cemento, luego se extiende y comprime mediante cilindros calientes sobre tiras de papel, imprimiendo diversos dibujos en la superficie. Con la linoxina también se mezclan resinas y barnices y se obtienen así variados objetos de adorno, especialmente para tapicerías con dibujos y relieves artísticos, lavables y en competencia con las paredes de madera, de esmalte.

El aceite de linaza se emplea también para preparar jabones blandos transparentes (v. más adelante).

ESTADÍSTICA. La producción mundial de semillas de lino (*linaza*) está indicada en la tabla de la página 644.

América del Norte produce unas 200000 t de aceite de linaza y la exportación es mínima (1000 t contra 2500 t exportadas), pero exporta en cambio tortas u hogazas por 500000 t, de las 700000 t producidas.

Alemania en 1891 laboraba 142000 t de semillas de lino y en 1900 unas 250000 t y en 1903 más de 331000; y mientras en 1890 importaba 35700 t de aceite de linaza, en 1905 la importación se redujo a 3350 t y en 1909 a 2059 t; pero la importación de tortas oleaginosas en Alemania, en preponderancia de linaza, se acercó a medio millón de toneladas (exportación 180000 toneladas).

Francia importó 23034 quintales en 1913, 14189 en 1914 y 51781 quintales de aceite de linaza en 1915.

Holanda importaba antes de la guerra unas 200000 t de tortas de linaza y exportaba unas 25000 t de aceite.

Inglaterra importó en 1900 unas 310000 t de linaza y en 1904 casi 506000 t; en 1918, 100000 t de la Argentina; en 1919, 400000 t; de las Indias inglesas 220000 t en 1918, 400000 t en 1919, y del Canadá 2500 t en 1918, 75000 t en 1919. En 1910 Inglaterra importó 38500 t de aceite de linaza y exportó aprox. 20000 t.

Dinamarca en 1919 importó 18000 t de linaza.

Italia ha tenido el siguiente movimiento comercial de aceite y semillas de lino:

	1908	1910	1913	1916	1918	1919	1920
Aceite de lino cocido imp. Q.	2138	3011	2708	9629	4641	7511	10000
" " " " exp. "	851	628	649	2025	1641	1759	1600
" " " " crudo imp. "	1331	816	1761	8700	8014	30306	30000
" " " " exp. "	156	183	201	152	48	13786	150
Linaza imp. "	—	—	(v. tab.)	268000	35761	131838	190000

La exportación española de tortas de linaza fué de 1070094 Kg en 1909 por 160514 ptas.; 504905 Kg en 1910 por 75736 ptas. y 1160890 Kg en 1911 por 174133 ptas.; 1793029 Kg en 1917, 4693590 Kg en 1918, 5124108 Kg en 1919 por 768616 ptas. (dirigida especialmente a Francia).

Otras noticias respecto al cultivo del lino y estadísticas acerca de su producción se encontrarán en el segundo tomo de esta obra, capítulo Fibras textiles.

SUPERFICIE CULTIVADA CON LINO, Y PRODUCCIÓN, IMPORTACIÓN
Y EXPORTACIÓN DE SRMILLAS

PAISES		1907	1910	1913	Media anual de 1907 a 1916
<i>Alemania</i>	imp. Q.	4398597	3205224	5604279	4046478
	exp. >	59313	115600	42317	69532
<i>Austria-Hungría</i>	Ha	82250	54600	49500	59700
	prod. Q.	382500	215500	210000	245000
<i>Bélgica</i>	Ha	22672	18311	23133	19442
	prod. Q.	—	—	98236	—
	imp. >	2058041	2000446	2591046	2259482
	exp. >	1100429	1394623	1518986	1434919
<i>España</i>	Ha	3762	5180	768	—
	prod. Q.	16134	—	5875	—
<i>Francaia</i>	Ha	23832	21700	28632	24218
	prod. Q.	155622	105656	76260	123714
	imp. >	1890000	1353627	2374064	1367815
	exp. >	54749	41223	10362	26118
<i>Holanda</i>	Ha	16818	11748	14650	12982
	prod. Q.	96600	78004	82757	86366
	imp. >	2523009	1914843	2860348	2427659
	exp. >	872954	478038	863752	588226
<i>Inglaterra</i>	imp. >	3908860	2789386	6177959	3934331
	exp. >	78863	315245	54540	119065
<i>Canadá</i>	Ha	56372	235656	628387	351171
	prod. Q.	380761	1078162	4455081	2444890
	exp. >	3364	713206	5829313	1323788
<i>Estados Unidos</i>	Ha	1159032	998370	927145	925491
	prod. Q.	6566413	3230499	4534841	4933656
	imp. >	20723	2326471	1671425	1770448
	exp. >	1236306	1086	71919	169311
<i>India británica</i>	Ha	1514850	1289980	1669250	1398505
	prod. Q.	4320232	4346649	5472429	4378248
	exp. >	3390903	3632233	3730217	3311254
<i>Rumanía</i>	Ha	12825	13402	27299	15886
	prod. Q.	37495	85695	134447	82671
<i>Rusia</i>	Ha	1530500	1442500	1687781	1550000
	prod. Q.	5700000	5120000	7099780	5843000
	exp. >	861000	1468858	1089390	1139968
<i>Argentina</i>	Ha	1391467	1503820	1779350	1566869
	prod. Q.	11007100	5952520	9950000	8299519
	exp. >	7637360	6048770	10167320	7695117
<i>Uruguay</i>	Ha	26180	38336	51894	35850
	prod. Q.	143227	167758	244515	169063
<i>Japón</i>	Ha	7908	3096	7530	8531
	prod. Q.	38000	10365	34000	44400
<i>Italia</i>	Ha	6000	6000	9700	8660
	prod. Q.	75000	69500	103000	94200
	imp. >	416240	367664	454287	385473
<i>Producción mundial de linaza</i>	Q.	29579273	20434265	32281830	27501060

Aceite de nuez. Es un aceite secante como el de linaza. Las nueces frescas, apenas recogidas, se despellejan, se dejan secar en capas de 8 10 cm en locales secos, removiéndolas cada dos o tres días; al cabo de algunas semanas se recogen en montones o en cajas, donde quedan por tres o cuatro meses y así aumenta el rendimiento en aceite y desaparece el zumo lechoso de las nueces frescas, que difícilmente se separaría del aceite.

100 Kg de nueces así desecadas, una vez cascadas y separadas de las cáscaras dan 25 a 30 Kg de fruto, el cual una vez triturado da 30-35 % aprox. de aceite virgen, claro-oscuro, mediante una primera expresión

en sacos en frío, y otros 15-20 % de aceite verdoso con una segunda expresión en caliente de la torta restante, desmenuzada y bañada con agua caliente.

El aceite virgen fresco se emplea a veces como comestible, pero se enrancia rápidamente y tiene un sabor marcado. Emplease más comúnmente para el alumbrado y mejor como aceite secante para pinturas y barnices.

Contiene los glicéridos de los ácidos oleico, linoleico, linolénico, laurínico y mirístico. Tiene las siguientes constantes: densidad 0,925, número de yodo 142-152, número de saponificación 186-197, termoleómetro Tortelli 104°, butirorretractómetro de Zeiss 64-68 a 40°, punto de fusión de los ácidos grasos 16-20°.

Los Estados Unidos de América en 1911 importaron 1100 t de aceite de nueces por valor de 6 millones de ptas.

Aceite de palma. Se extrae de los frutos de algunas variedades de palmas (*Elaeis guineensis*, *Elaeis melanococca*, que crecen en el África occidental y central y en América, y *Astrocaryum acaule* y *Astrocaryum vulgare*, que crecen en la Guayana). Los frutos, de color pardo anaranjado y del tamaño de nueces, cuelgan en racimos de la planta. La pulpa forma, según las variedades, el 25 a 75 % del fruto, que contiene un hueso oscuro, aplastado, con tres orificios, de uno de los cuales sale el germen. El hueso contiene una semilla blanca, de la cual se obtiene también un aceite (*aceite de palmisto* o de *nuez de palma*, fig. 235).

La extracción del aceite en el lugar de la recolección se practica de una manera irracional, amontonando los frutos hasta putrefacción y exprimiendo después el aceite, o acumulándolos y comprimiéndolos en tosas excavadas en terreno arcilloso y dejándolos pudrir hasta que se separa el aceite en la superficie; en otras localidades los frutos fermentados durante un mes, se escaldan con agua y así la pulpa se separa del hueso y se puede exprimir y escaldar nuevamente con agua hasta que el aceite se separa fundido en la superficie y se puede decantar. Así se pierde más de la mitad del aceite, y por esto se empiezan a introducir máquinas para separar y cortar la pulpa, y para extraer mejor de ella la grasa por expresión racional.

Recién exprimido tiene consistencia mantecosa, está intensamente teñido en amarillo anaranjado y presenta un ligero olor a violetas; el color y el olor persisten también en el jabón que con él se prepara. Se decolora la grasa de palma exponiéndola caliente a la luz y al aire, o mejor y más rápidamente fundiéndola y calentándola hasta que ha perdido el agua que conservaba de posibles lavados en caliente a que antes puede haberse sometido para purgarla de muchas impurezas; las restantes se separan de la masa fundida al cabo de 24 horas de reposo. Después se introduce en una tina o en un cilindro metálico (fig. 236) provisto de tapa con tubo de escape para los gases que deben conducirse a la chimenea; se calienta la grasa con un serpentín de vapor indirecto VP hasta 120-130°, y por un tubo agujereado, situado en el fondo, se envía una intensa corriente de aire, que bien subdividida burbujea a través del aceite. En tres o cuatro horas la decoloración es completa y la grasa conserva su grato olor, mientras que

éste se pierde cuando la decoloración se produce por simple calefacción a 220°.

A menudo se recurre a la decoloración química, tratando en una caldera p. ej. 1000 Kg de aceite de palma ya purificado por fusión con agua, como arriba hemos dicho, y cuando posee la temperatura de 50° se agregan 30 a 50 Kg de ácido clorhídrico comercial y 8 a 10 Kg de bicromato potásico disueltos en 18 a 20 litros de agua hirviendo, se agita bien y al cabo de 15 ó 20 minutos aún se agrega a veces 1 ó 2 Kg de ácido sulfúrico, continuando la agitación hasta que el aceite queda completamente clarificado; entonces se deja de agitar, se vierten sobre el aceite 70 a 80 Kg de

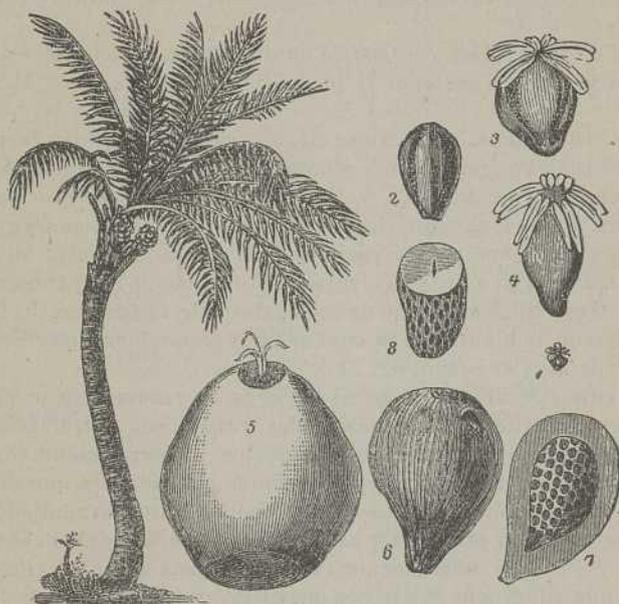


Fig. 235.—Palma de aceite (*Elaeis guineensis*)

1, flores masculinas; 2 y 3 flores masculinas aumentadas; 4, estambres; 5, fruto con tres estigmas; 6, núcleo del fruto con tres orificios en la parte superior; 7, sección del núcleo con la semilla interna; 8, sección transversal de la semilla.

agua hirviendo para lavarlo, y se deja en reposo durante la noche. Se decanta el agua y el ácido separados en la parte inferior y se lava definitivamente el aceite una o varias veces escaldándolo con agua hirviendo.

Aun recién exprimido, contiene ya 12% de ácidos grasos libres y al envejecer se desdobra con gran facilidad espontáneamente separando ácidos grasos (hasta 55%) y glicerina que se puede extraer con agua. Además del ácido palmítico libre, los componentes principales son los glicéridos de los ácidos oleico y palmítico, hasta 1% de ácido esteárico, un poco de ácido linólico y aproximadamente 1% de ácido eptadecílico. $C_{17}H_{34}O_2$.

La materia colorante del aceite de palma permite realizar varias reacciones cromáticas características: con ácido sulfúrico se tiñe de verde azulado; con nitrato de mercurio se tiñe primero de amarillo de canario, después de verde claro y por fin de amarillo pajizo.

El aceite de palma se usa en gran cantidad en las fábricas de jabón y de bujías, y entonces su valor está relacionado con el punto de fusión de sus ácidos grasos. Cálculase que el aceite de palma entregado al comercio (excluida por lo tanto la gran cantidad consumida en el mismo punto de producción) es de 70000 a 80000 t anuales. Alemania importa grandes cantidades de aceite de palma (v. tabla de la pág. 607).

Francia importó mucho aceite de palma, elaborado especialmente en Marsella; en 1913 importó 171526 quintales; en 1914, 131034 quintales; en 1915, 209472 quintales.

Italia importó: 70201 quintales en 1909, 86531 quintales en 1911, 54038 quintales en 1913, 132600 en 1916, 53540 en 1918, 83960 en 1919 y 170000 quintales en 1920.

Los Estados Unidos de América en 1910 importaron 435000 quintales y en 1911, 225000 quintales de aceite de palma.

Austria-Hungría importaba anualmente de 3000 a 5000 t.

Inglaterra en 1913 importó 100000 t. El precio variaba, según las cosechas, entre 50 y 65 pesetas el quintal antes de la guerra europea.

España ha importado las siguientes cantidades de aceite de coco y palma: 1029147 Kg en 1911, 1161009 Kg en 1912, 1000606 Kg en 1913 por 720436 pesetas; 652427 Kg en 1917, 259900 Kg en 1918, 669536 Kg en 1919 por 535629 pesetas (especialmente procedente de Gran Bretaña, Francia y Posesiones inglesas de Africa).

Las mejores clases de aceite de palma son: la Lagos, la Old Calabar, sigue la Benín y la Acora, y entre las más impuras se cuentan la Gabón, la Liberia y la Camerón.

El aceite de palmisto (*aceite de nuez de palma*) se obtiene aplastando y exprimiendo con prensas hidráulicas y extrayendo con disolventes las nueces o huesos contenidos en los frutos de palma del Africa Occidental (*Elaeis guineensis*); la semilla sin la cáscara forma aproximadamente 9 a 25 % del peso del fruto y contiene 43 a 55 % de grasa, que una vez extraída es blanca o pajiza y exenta de ácidos libres cuando está recién preparada, pero se enrancia al aire bastante fácilmente y funde entre 26° y 30°.

Está formada por 15 a 25 % de trioleína, 33 % de triglicéridos de los ácidos esteárico, palmítico y mirístico y de 45 a 55 % de triglicéridos de los ácidos laurínico (predominantemente), caprílico, caprílico y caprílico.

Tiene gran semejanza con el aceite de coco, incluso por la propiedad de sus jabones de incorporarse con muchísima agua, hasta 600 % (el jabón de coco hasta 1200 %) y de ser algo soluble en las soluciones de sal.

La cantidad de nueces de palma comerciadas en el mundo oscila alrededor de 1125000 t. Alemania importaba en la anteguerra unas 200000 t entre nueces de palma y copra, y 152350 quintales de aceite de palma (en 1909); Austria 30000 t; Francia importó 3856 t en 1913, 1588 t en

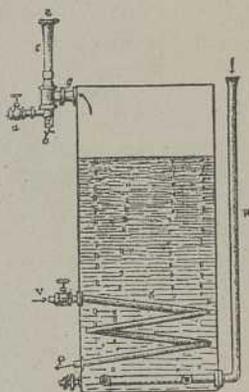


Fig. 236.

1914 y 354 t en 1915; *Inglaterra* unas 60000 t de aceite, y en 1919, 304000 t de semillas de palma. Los *Estados Unidos de América* importaron 5500 t en 1910. *Dinamarca* en 1919 importó 9292 t de nueces de palma. La importación española está comprendida en la del aceite de palma.

Aceite de coco (o manteca de coco). Se obtiene del contenido de las nueces de coco producidas hasta dos veces al año por la palma *Cocos nucifera*.

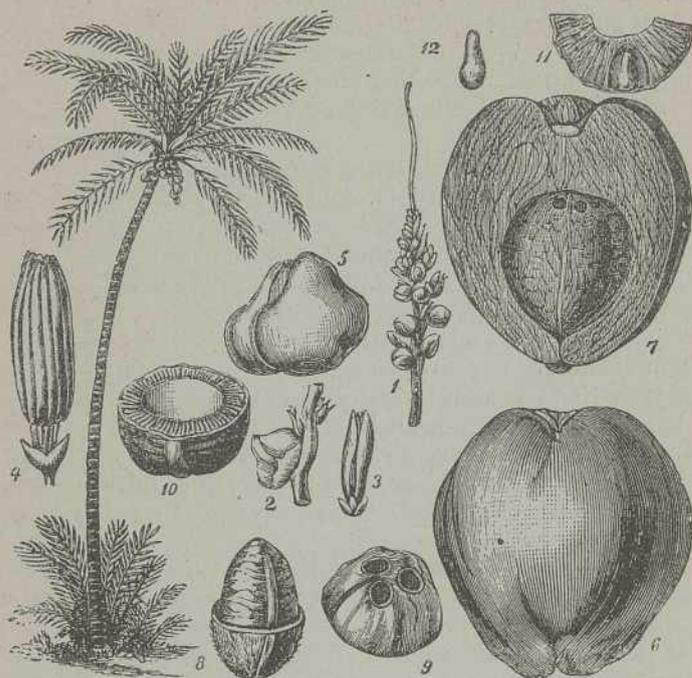


Fig. 237.—*Cocos nucifera*.

1, Corimbo de flores; 2, una flor femenina redonda y dos flores masculinas; 3, una flor masculina; 4, flor masculina aumentada y separada de los pétalos y del cáliz; 5, la flor femenina aumentada y separada de los pétalos y del cáliz; 6, fruto; 7, el mismo en sección longitudinal con la semilla ósea envuelta por un estrato fibroso; 8, la semilla ósea abierta con la semilla interna y cámara interna llena de látex; 9, la semilla ósea con los tres orificios; 10, sección de la semilla interna y cámara interna llena de látex; 11, la porción inferior de la semilla con el germen; 12, el germen.

fera y por la *Cocos butyracea* (cocoteros), que crecen en abundancia en África, Ceylán, Cochinchina e Indias.

La nuez de coco, de forma oval, de 20 a 25 cm de longitud, y 12 a 16 cm de anchura aproximadamente, está cubierta por una masa fibrosa, utilizada para fabricar esteras, cuerdas, cestos, etc., y por una corteza durísima, leñosa, de 8 a 12 mm de espesor; en cierto momento antes de la maduración contiene un líquido acuoso, dulzaino (*leche de coco*), que más tarde desaparece dejando en su lugar una pulpa blanda, comestible, la cual expuesta al aire se endurece y con el nombre de **copra** (con 60 a 70 % de aceite) se comercia para la extracción del aceite, y éste se obtiene

rompiendo la pulpa seca, bañándola con agua hirviendo y exprimiendo en las prensas ordinarias en frío primero y en caliente después, en las fábricas europeas, y de un modo primitivo en los mismos lugares de producción.

Hoy día se purifica y decolora con carbón de huesos o con las tierras decolorantes (hidrosilicatos de magnesio) y una vez blanco se emplea también como comestible (*manteca de coco*; v. *Margarina*), después de haberlo purgado de ácidos libres con soluciones de sosa cáustica y de haberlo librado de las substancias olorosas, pudiendo tratarse también con vapor recalentado. El mejor para alimento es el más blando, casi líquido, de primera presión en frío. Su digestibilidad es igual a la de la margarina y de la manteca.

El aceite o manteca de coco que contiene más de 2 % de ácidos grasos libres (expresados en ácido oleico) no puede servir para la alimentación y se emplea en las fábricas de jabón como aceite de coco industrial.

La composición del aceite de coco es variable y de los ácidos no saturados contiene sólo el oleico (aproximadamente 10 %), abundando los glicéridos del ácido mirístico y laurínico, y conteniendo además de 2 a 3 % de glicéridos de los ácidos caprónico, caprílico y caprínico.

La grasa pura no contiene ácidos grasos libres o sólo contiene vestigios de los mismos. Ya hemos dicho que da un jabón separable de las soluciones sólo mediante grandes cantidades de sal; pero es capaz de absorber hasta 10 ó 12 veces su propio peso de agua y por esto es muy apreciado por los fabricantes de jabón. Se destina también a usos culinarios, a mezclarlo con la margarina y a adulterar la manteca de cacao.

Las constantes físicas y químicas de la tabla de la página 587 sirven de orientación en el análisis.

ESTADÍSTICA.—Dada la gran extensión de los cocotales (aproximadamente 1,4 millones de hectáreas), con buenas cosechas pueden dar 960000 t de aceite de coco; en 1905 se entregaron al comercio unas 300000 t de copra, y en 1906 sólo 200000 al precio de unas 475 pesetas la tonelada.

Inglaterra importa por término medio unas 34000 t de copra y en 1910, 270000 quintales de aceite de coco bruto por 25 millones de pesetas, y 250000 quintales del refinado; en 1918 importó 7930 t de copra y en 1919, 71500 t. *Francia* importa 100000 t aprox. por valor de 35 millones de francos (la exportación es de 10700 t); para *Alemania* v. aceite de palmisto y pág. 607.

Italia importó 344 quintales de nueces de coco en 1910 y 20225 quintales de aceite de coco por 1658450 liras (13840 quintales en 1908), 39932 quintales en 1913, 29117 quintales en 1916, 19072 quintales en 1918 y 48634 quintales en 1919. Los *Estados Unidos de América* importaron en 1911, 240000 quintales de aceite de coco. Las *Filipinas* en 1910 exportaron 115130 quintales de copra por valor de 46 millones de ptas. En 1911 las *Filipinas* produjeron 965 millones de nueces sobre una superficie de 267000 Ha; 155 millones de nueces y la correspondiente leche sirvieron como alimento y 744 millones para obtener 118323 toneladas de copra y 6600 t de aceite. *Dinamarca* en 1919 importó 51483 t de copra. La estadística española del aceite de coco va englobada con la del aceite de palma y la de copra con la de semillas oleaginosas.

Sebo vegetal (sebo chino). Se obtiene por expresión de los frutos (separados de las semillas y gruesos como avellanas) de la *stillingia sebifera* que crece en China (*árbol del sebo*), en Indochina, etc. En cambio, exprimiendo las semillas (3 en cada fruto) se obtiene el *aceite de stillingia* que es en parte secante (tiene un número de yodo de más de 135); el sebo sirve para fabricar jabones y tiene un número de yodo de 30 aproximadamente, pero oscila algo por la cantidad variable de aceite de *stillingia* que contiene. El sebo funde a 35-44° y se comercia en panes de 40 y 50 Kg envueltos en paja.

Aceite de algodón. Se obtiene por expresión de las semillas descascadas y limpias de las plantas de algodón (*Gossypium herbaceum* y *barbadeuse*, cultivados en América del Norte y *G. religiosum*, *hirsutum* y *arboreum* cultivados en Egipto, India, China, Siam, etc.). Las semillas de algodón enteras, no descortezadas, están constituidas por 7-10 % de agua, 15-20 % de sustancias nitrogenadas, 18-22 % de aceite, 15-23 % de celulosa, 24-30 % de sustancias extractivas no nitrogenadas y 3,5-4,5 % de cenizas. Las semillas descortezadas contienen 28-38 % de aceite. Las cortezas forman hasta 45 % del peso de la semilla, de la cual se separa primero la pelusa de algodón que lleva adherida (aprox. 1 %) para hacer algodón (linters), uata, papel y nitrocelulosa.

Las semillas enteras o descortezadas se muelen, y la harina, calentada a 100°, se exprime con las prensas hidráulicas ordinarias, en dos o tres fases (aceite de 1.^a, de 2.^a y de 3.^a presión). Las tortas restantes; prensadas, se emplean como forraje o como abono (también tienen el mismo empleo las cortezas de las semillas) y contienen 3-9 % de aceite las semillas no descortezadas, o 8-20 las semillas descortezadas; 15-30 % de sustancias nitrogenadas las primeras y 25-50 % las segundas.

El aceite bruto es pardo rojizo (con ácido sulfúrico se vuelve rojo) y se decolora agitándolo con 6-10 % de una solución de sosa cáustica a 10-15° Bé y una fuerte corriente de aire, primero en frío (40 a 50 minutos), después calentando con vapor indirecto hasta 50-55° e inyectando aire sin cesar; se deja luego sedimentar, se eliminan los últimos vestigios de jabón lavándolo con 10 % de agua salada (a 10° Bé), se decanta y se pasa a través del filtro prensa para obtenerlo transparente y de un hermoso color amarillo pajizo. También se blanquea calentándolo a 70° con 10 % de tierra de batán y 1 % de sal. Los ácidos grasos separados de los glicéridos del aceite de algodón están formados por 26 % aproximadamente de ácido oleico, 47 % de ácido linólico (y por esto es en parte secante el aceite de algodón) y 24 % aproximadamente de ácidos grasos saturados (ácido palmítico y hasta 3 % de un oxiácido), y contiene además una pequeña cantidad de una sustancia aldehídica (que produce la reacción de Bechi). Contiene también 1,5 % de una sustancia sulfurada no saponificable y parece que también existe en él una sustancia clorurada.

Los ensayos para descubrir el aceite de algodón en otros aceites ya fueron descritos antes (pág. 633) y el análisis se refiere a la determinación de las constantes que figuran en la tabla de la pág. 587.

Casi dos tercios de todo el aceite de algodón se usan directa o indirectamente (como sofisticante) como comestible; el resto (segunda y tercera

clase) sirve para hacer jabones blancos, junto con aceite de palma y de coco, pero a veces produce con el tiempo manchas amarillentas.

La producción mundial de semillas de algodón debería ser aproximadamente doble del peso del algodón producido. Los Estados Unidos de América en 1911 produjeron 6977000 t de semillas, y en 1912, 6104000 t, de las cuales se elaboraron los $\frac{4}{5}$ para obtener aceite y tortas. El aceite de algodón producido en los Estados Unidos fué de 153000 t en 1890, 325000 t en 1900, 502000 t en 1905, 358000 t en 1907, 800000 t en 1911 y 750000 t en 1912, además de unos 2 millones de toneladas de tortas y 1500000 t de cortezas de semilla y unas 550000 balas de fibra de algodón (linters) de unos 225 Kg cada una. Toda esta cantidad de semillas es elaborada en 850 aceiterías. Casi los $\frac{6}{10}$ de la producción mundial de semillas de algodón es debida a los Estados Unidos, los cuales exportan al menos $\frac{1}{4}$ del aceite producido.

Inglaterra en 1905 produjo unas 70000 t de aceite de algodón, importó 18000 t y exportó unas 18000 t; en 1910 importó 16000 t; en 1918 importó además de Egipto 330000 t de semillas de algodón; en 1919, 250000 t; de las Indias inglesas 170000 t en 1919 y 40000 t de otras partes. Francia en 1906 importó más de 220000 t de semillas y 46-50000 t de aceite de algodón; en 1913, 2472 t de aceite de algodón; en 1914, 427 t y en 1915, 5240 quintales, además de 61650 quintales de aceite de algodón para jabón. Alemania importó en 1904 unas 17000 t de semillas y unas 55000 t de aceite de algodón (de 1910 a 1913 v. tabla de la pág. 607). Austria en 1906 importó 20500 t de aceite de algodón. Italia importó en 1907, 31328 quintales; en 1908, 108117 quintales; en 1909, 306259 quintales; en 1910, 35801 quintales por 2935680 liras; en 1913, 134629 quintales; en 1916, 4936 quintales; en 1918, 150 quintales, en 1919, 37245 quintales; y en 1920, 130000 quintales. Los aranceles españoles comprenden en una sola partida los aceites vegetales, excepto los de oliva, palma (y palmisto) y coco; la exportación de tales aceites era antes de la guerra: 417238 Kg en 1911, 331168 Kg en 1912, 470959 Kg en 1913 por 456832 ptas.; y últimamente 175453 Kg en 1917, 467674 Kilogramos en 1918, 1400433 Kg en 1919 por 1302403 ptas. (provenientes en especial de Gran Bretaña, Argentina y Bélgica). La ley española obliga a inutilizar (desnaturalizar) en las aduanas los aceites de algodón o de nabina mezclándoles 1,5 % de alquitrán de madera o de petróleo.

Aceite de kapok. Obtiénese por expresión de las semillas de *kapok* contenidas en cápsulas pardas de 10-12 cm divididas en 5 cámaras en las cuales se hallan encerradas las semillas envueltas por una pelusa que se utiliza como fibra textil o más comúnmente como relleno de colchones, cobertores, almohadas, etc. El árbol que da esas semillas es el *Eriodendrum anfractuosum* (*Ceiba pentandra* Linn.) de la familia de las malváceas, que crece en Java, en el África oriental, en las Antillas y en la América central. Las semillas se elaboran como las de algodón y contienen hasta 25 % de aceite ligeramente secante: dens. 0,920, número de yodo 95-115, número de saponificación 180-195; con el reactivo de Bechi da coloración rojo-parda muy intensa; con el reactivo de Halphen se tiñe de rojo-claro. El aceite bruto tiene olor acre y sabor desagradable; el refinado es insípido e inodoro y sirve especialmente para jabones.

Aceite de maíz. Obtiénese en grande en América y en Italia de los gérmenes de las semillas de maíz, que se separan durante la trituration. Dichos gérmenes contienen 40-50 % de aceite y una vez exprimidos en caliente mediante prensas hidráulicas dejan una excelente torta para alimento del ganado (a 12-14 pesetas el quintal). El aceite, denso, tiene un hermoso color amarillo dorado, un ligero olor a maíz y sirve muy bien en la fabricación del jabón y para sofisticar los aceites comestibles y el aceite de linaza. El obtenido extrayendo los residuos secos de las fábricas de alcohol (pág. 273) es de color rojo oscuro y se usa para arder o como lubricante cuando está mezclado con aceite de oliva o aceites minerales, pero no solo, porque tiende a resinificarse. Como aceite secante no tiene gran valor.

Los ácidos grasos que entran en la composición de los glicéridos del aceite de maíz son: ácidos esteárico y palmítico (4-25 %), ácido oleico (aproximadamente 40 %), ácidos linólico y linoléico (aproximadamente 45 % y por esto es en parte secante), además de pequeñas cantidades de ácidos aráquico, hipogeico, caprónico, caprilico, caprinico, aproximadamente 1 a 2 % de lecitina y 1,4 % de sustancias no saponificables, principalmente colessterina y más especialmente *sitosterina* igual a la del trigo y a la del centeno.

Con que la América del Norte (Illinois) extrajera el aceite de los gérmenes de todo el maíz que produce (unos 6 millones de t, siendo de 7 millones y medio la producción mundial, y de ellas 900000 producidas en Italia y 600000 en España), produciría más de 250000 t de aceite de maíz, pero en realidad no produce actualmente más que 40000 t aproximadamente, de las cuales exporta casi la mitad (p. ej. 14000 t en 1911).

Aceite de sésamo. Se obtiene de las semillas del *Sesamum indicum*. La planta, llamada comúnmente *ajonjolí* o *alegría*, tiene 1,5 m de altura y hojas lanceoladas ovales. Es anual y lleva flores dispuestas en espiga, de color blanquecino con tendencia al violeta, manchado de rojo púrpura o de amarillo. Produce frutos de cápsulas cuadrangulares puntiagudas, de 2 cm de longitud, 5 mm de anchura, que contienen unas 60 semillas divididas en 4 rangos.

Las semillas son parduscas, ovales aplastadas, de longitud 4 mm, anchura 2 mm y espesor 1 mm (fig. 238). Las del *Sesamum orientale* (de color pardo violáceo hasta negruzco), dan hasta 50 % de aceite con una expresión en frío y dos en caliente. El primer aceite exprimido sirve como comestible para 250 millones de habitantes de la India, donde la superficie destinada al cultivo del sésamo excede de 10 millones de acres o sea más de 40 millones de hectáreas, oscilando la exportación de semillas de sésamo alrededor de 1200000 quintales anuales, dirigidos casi totalmente al mercado de Marsella, en el cual se proveen las otras naciones. El oriente europeo produce aproximadamente la décima parte que la India y también producen un poco África, China y el Japón. En Francia la industria del aceite de sésamo está más bien en decadencia por el obstinado empirismo de los antiguos aceiteros y por los aranceles casi prohibitivos de varias naciones; pero todavía exporta anualmente más de 1000 vagones de aceite de sésamo; Alemania importaba en 1890 sólo 140000 quintales de semillas,

pero en 1903 importó 615000 quintales y en 1905 casi 465000 quintales. *Austria-Hungría* importaba por término medio 150000 quintales anuales. *Italia* importa mucha semilla de sésamo (v. tab. pág. 617); en 1919, 87286 quintales y en 1920, 300000 quintales por 75000000 de liras. *Inglaterra* en 1919 importó 13691 t.

Las tortas de sésamo (obscuras o claras), tan usadas para alimentación del ganado, tienen la siguiente composición: agua 10-12 %, sustancias proteicas 37-39 %, grasa 9-10,5 %, cenizas 9,5 %.

El aceite de sésamo tiene un color amarillo dorado, más claro en el levantino; está formado por glicéridos de los ácidos esteárico, palmítico, oleico y linólico; 78 % de los ácidos grasos son líquidos, con un número de yodo de 140. Las constantes físicas y químicas de este aceite figuran en la página 587 y las reacciones características para reconocerlo cuando está

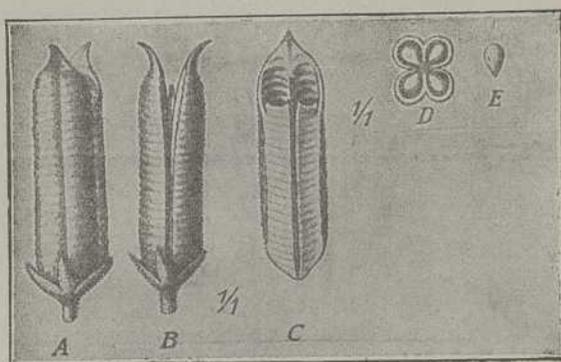


Fig. 238.—*Sesamum indicum* de semillas blancas

A y B, fruto maduro visto de frente y de lado; C, interior de la mitad de un fruto; D, sección transversal de un fruto y de las 4 filas de semillas; E, semilla. Todo de tamaño natural.

mezclado con otros aceites se encuentran en la página 633. Desvía el plano de polarización de la luz hacia la derecha (+0,8° a +2,4°).

Las reacciones características, en especial las colorimétricas, son debidas a componentes especiales, como la *sesamina*, un alcohol levógiro $C_{26}H_{44}O$, $\frac{1}{2}H_2O$, el *sesamol* que da la reacción de Baudouin (pág. 596) y es el éter metilénico de la oxihidroquinona $C_7H_8O_3$.

El aceite de sésamo sirve para la fabricación de la oleomargarina y del jabón, y para arder.

Aceite de cacahuete. Obtiénese de las semillas del *Arachis hypogaea* que se cultiva como planta herbácea anua especialmente en África (mucho en Senegambia, menos en el Congo, Guinea, Nyam-Nyam, Mozambique, Sudán egipcio, Zanzíbar, Madagascar, Egipto, Argelia, etc.), y más todavía en India, algo en los Estados Unidos de América (Virginia, Tennessee, Georgia, Carolina del Norte), en Java, Sumatra, Filipinas, Japón, Formosa, en el Plata, en China meridional y en Indochina; cultívase algo en España (Valencia) y muy poco en Francia meridional y en Italia.

El fruto se desarrolla en el suelo, junto a las raíces, y está compuesto de una corteza fibrosa, amarillo-pajiza, rayada, de 3 a 4 cm de longitud, algo estrangulado en medio, señalando así la separación de las dos grandes semillas que contiene, cubiertas de película rojo-pardusca que mantiene unidas las dos mitades de cada semilla (de diámetro aprox. de 1 cm, figura 239).

En el Senegal se recolectan 2500 Kg de cacahuetes con la cáscara por cada Ha, y 1 Kg de estos frutos, con la cáscara, pesa de 30 a 35 Kg; cada semilla descortezada pesa aprox. 1 gr; 100 Kg de frutos dan casi 76 Kg de



Fig. 239.—*Arachis hypogaea*

A, planta entera ($\frac{1}{3}$ del natural) con frutos; B, fruto ($\frac{3}{4}$ del natural); C, fruto abierto con una semilla seccionada; D, flor (doble del natural).

semillas descortezadas y contienen aprox. 14 % de agua, 48 % de aceite, 25 % de sustancias nitrogenadas, 3 % de celulosa y 2 % de cenizas. Las semillas africanas contienen hasta 50 % de aceite, las indianas 44 y las americanas 42 %.

Los frutos de cacahuete tostados se consumen en la alimentación y las semillas sirven para extraer el aceite. Las semillas tostadas se enrancian con extrema facilidad y en pocos días adquieren un sabor desagradable; por esto se tuestan en el momento del consumo, o bien, para poderlas conservar por 4-5 semanas, se calientan en aceite, con objeto de substituir

buena parte del aceite de cacahuete por otro aceite que no se enrancie tan fácilmente, y una vez separadas del aceite se salan ligeramente y se conservan en vasijas herméticamente cerradas. Los americanos consumen muchos de estos frutos así preparados y también los utilizan moliéndolos finamente, amasándolos y salándolos ligeramente (4 % de sal) para hacer una especie de *manteca de cacahuete* (*Peanutbutter*), de la que hacen grande uso como producto de elevado poder nutritivo.

Las semillas de cacahuete tostadas se emplean para ciertos dulces (turrónes, chocolate) en substitución de las almendras, pero se enrancian fácilmente.

En 1907 se exportaron: del Senegal 1553750 quintales de cacahuetes con cáscara, de Rufisque y Cayor 1062750 quintales, de Sine Saloum 378000 quintales, de Mozambique 65000 quintales. La India en 1907 produjo unos 3 millones de quintales y exportó casi 1 millón; el Japón produjo 200000 quintales, China exportó 400000 y Birmania 100000 quintales; los Estados Unidos producen más de 1 millón de quintales. También la Argentina produce una fuerte cantidad no precisada. España produce 135000 quintales.

Antes de la guerra europea los cacahuets con cáscara se vendían a 25-30 ptas. el quintal; los descortezados a 40 ptas.

El *aceite de cacahuete* se obtiene de las semillas cribadas, descortezadas, molidas y sometidas a una primera presión en frío, que da aprox. 30 % de aceite; la segunda presión en frío da todavía 7-8 % de aceite y una tercera presión en caliente da aprox. 7 %. El aceite de primera presión fría es casi incoloro, tiene ligero sabor de habichuelas verdes y se usa mucho como aceite comestible, para sofisticar el aceite de oliva, pero se enrancia con facilidad. La segunda presión en frío da aceite de arder y la tercera presión en caliente da aceite para jabones. Las tortas de cacahuete provocan el aborto en las vacas.

Los componentes líquidos contienen *trioleína* y *trilinoleína*; es insegura la existencia de ácido hipogeico; los componentes sólidos están constituidos por triglicéridos del ácido lignocerínico y en menor cantidad del ácido aráquico (5 % del aceite).

Para descubrir el aceite de cacahuete en el de oliva se practica el *ensayo de Renard* modificado por *Tortelli* y *Ruggeri* y por *Fachini* y *Doria* (pág. 634).

La *producción* del aceite de cacahuete se debe especialmente a Francia (Marsella), donde en 1907 se importaron 1632400 quintales de cacahuete con cáscara y 1174000 sin cáscara correspondientes a una producción de unos 900000 quintales de aceite.

Mucho cacahuete se elabora en Alemania, Holanda, Inglaterra e India.

Italia importó fuertes cantidades de cacahuete, pero en aduanas se registra junto con la semilla de sésamo, dando en conjunto 409000 quintales en 1911, 247750 en 1913, 514700 en 1916, 32366 de sólo cacahuete en 1919 y 150000 en 1920. Importó además 50800 quintales de aceite de cacahuete en 1910, 34132 en 1913, 4230 en 1916, 3579 en 1919 y 28000 en 1920.

Inglaterra en 1918 importó 135768 t de cacahuete y en 1919, 107108 t. *Dinamarca* en 1919 importó 6591 t.

España exportó las siguientes cantidades de cacahuete: 3419996 Kg

en 1911, 3741604 Kg en 1912, 5317859 Kg en 1913 por 2073963 pesetas; 3102622 Kg en 1917, 1102625 Kg en 1918, 4224946 Kg en 1919 por 1647729 ptas. (dirigido especialmente a Gran Bretaña, Francia, Argelia y Holanda) y aceite de cacahuete, 45 Kg en 1917, 36 Kg en 1918 y 740770 Kg en 1919 por 740770 ptas.

Aceite de colza (o *aceite de col*). Obtiénese de sucesivas expresiones de las semillas de berza oleaginosa (*Brassica campestris*), que se siembra en primavera y se recoge en otoño (col de verano) o mejor se siembra en otoño y se recoge en verano (col de invierno). Cultívase especialmente en Francia, en Bélgica, en Alemania, pero la mayor parte de las semillas proviene de la India (Bombay, Madras, Calcuta). Las semillas están contenidas en una silicua sésil alargada; son del tamaño del mijo, de color amarillo pardo rojizo; 1000 semillas pesan 1,9 gr aprox. y 1 hectolitro pesa 62-70 Kg; la composición es de 5-7 % de agua, 4-6 % de cenizas, 6-15 % de celulosa, 19-22 % de sustancias nitrogenadas, 38-45 % de aceite (las semillas indias son las más ricas, pero contienen más *sinigrina* y *mirosina*, que con el agua dan esencia de mostaza, y por esto las tortas no sirven como alimento para el ganado).

Una especie de colza (*Brassica napus*) cultivada en algunos países, es la *nabina*, que da semillas más grandes teñidas de negro azulado (1000 semillas pesan 4,7 gr). El aceite bruto de color amarillo pardusco tiene sabor desagradable y olor penetrante; refinase tratándolo con ácido sulfúrico concentrado y con cloruro de zinc, etc., y entonces tiene color amarillo claro y buen sabor; está constituido por glicéridos de los ácidos oleico, erúcido, esteárico, un poco de ácido aráquico y 1 % de fitosterina.

Usase para quemar, porque da una llama muy brillante, no fuliginosa; sirve en la fabricación de jabones blandos, y calentado a elevada temperatura en corriente de aire da un producto viscoso (*aceite oxidado*); calentándolo con azufre y cloruro de azufre, da substitutivos de la goma elástica.

Francia importó 270 quintales de aceite de colza en 1913 y 12324 quintales en 1915. Inglaterra importó 13490 t en 1910 de aceite de nabo. Los Estados Unidos de América importaron en 1911, 3000 t de aceite de nabina. Italia en 1920 importó 121000 quintales de semillas de colza y nabina (v. tabla pág. 617).

La superficie del terreno destinado al cultivo de la colza es de 2500000 Ha en la India, 125000 en el Japón, 56000 en Rumania, 33000 en Alemania, 24000 en Francia, 18000 en Austria (en 1910), 24000 en Hungría, 1600 en Bélgica.

La producción media por hectárea es de 21 quintales de semillas en Bélgica, 20 en los Países Bajos (en una superficie de 1600 Ha), 15 quintales en Francia, 13 en Austria, 9 en Japón, 5,6 en Rumanía y 4,7 en la India.

Aceite de soya (*aceite de habas chinas*). Se obtiene de las habas de la *Soja hispida* (o *Soja japonica* o *Phaseolus hispídus*) que se cultiva en China y Japón (Formosa). Las habas o habichuelas descascadas se trituran, se calientan en sacos de yute expuestos a chorros de vapor y se exprimen en las prensas. Gran parte del aceite se emplea para fabricar jabón.

El aceite purificado por el reposo tiene un peso específico de 0,9255 a 15°, una acidez nula, un número de saponificación igual a 193,2; un número de yodo igual a 135; un número de Hehner de 95,95; un número de Reichert-Meissl de 0,45; un número de Maumené de 86 a 87°; un índice de refracción igual a 1,4750 a 20°; un punto de solidificación de — 8 a — 16°; un punto de fusión de los ácidos grasos de 27°, y un punto de solidificación de 22° (Oettinger y Buckta, 1911).

De la China se exportan 60000 t al año. Francia importó 1979 quintales en 1913, 2473 quintales en 1914 y 5152 quintales en 1915. Los Estados Unidos de América en 1911 importaron 5500 toneladas de aceite de soya. Inglaterra en 1919 importó 2065 t de habas de la China y 59500 del Japón. Dinamarca en 1919 importó 57363 t.

Aceite de pepitas de uva. Las pepitas de la uva (*granet* en Cataluña) contienen 12-20 % de aceite (más el de uva negra, muy madura, poco dulce y de vides adultas). Las pepitas frescas dan mayor rendimiento que las viejas, las cuales al cabo de un año dan 40-50 % menos de aceite. Las pepitas se separan del orujo haciendo secar éste al sol, o en desecadores o batiéndolo, cerniéndolo y ventilando. Las pepitas bien secadas al sol contienen 10-12 % de agua, 9-12 % de hidratos de carbono, 10-11 % de sustancias nitrogenadas, 2,5-4 % de cenizas.

Las pepitas separadas con tamices y ventiladores se desecan completamente, se muelen, se impregnan de 10 % de agua, se calientan a 50°, se exprimen en las prensas hidráulicas comunes a 300 atmósferas; la torta se desmenuza, se impregna otra vez con 20-25 % de agua y se vuelve a exprimir en las prensas para extraer casi todo el aceite. Se puede también obtener el aceite con disolventes (bencina o sulfuro). Cuando está muy colorado (extraído de pepitas de orujos destilados o extraídos en caliente o con disolvente), se decolora bien con carbón animal o con tierra de batán. Si no está refinado tiene olor poco agradable y es algo amargo (si se exprimió en caliente).

Según la clase de pepitas, por expresión se puede obtener 9 a 13 % de aceite.

Este aceite está constituido especialmente por glicéridos del ácido linólico, 10 % de glicéridos de ácidos grasos sólidos, un poco de ácido erúxico, ácido linoléico y ácido ricinoleico. Tiene un peso específico de 0,9202 a 0,9350.

Tiene ligeras propiedades secantes; se solidifica entre — 10 y — 15°; el número de saponificación es de 178-185; el número de yodo es 130-140; el de Wollny, 0,46; el de Maumené, 52-54; en el butirorretractómetro a 40° señala 60; el número de acetilo de los ácidos grasos varía entre 43 y 144 según el grado de oxidación; en esto se asemeja en cierto modo al aceite de ricino y por esto se recomendó en la fabricación de sulfurricinatos (pág. 495).

El aceite puro, exprimido en frío, se usa también como alimento; el otro en las fábricas de jabón; pero si se purifica con H_2SO_4 sirve como aceite de arder, no tanto por su luminosidad, que es más bien pequeña, como porque da una llama sin humo.

Las tortas de pepitas de uva, una vez desgrasadas por presión, con-

tienen: agua, 10-15 %; sustancias proteicas, 14-18 %; grasa, 6-8 %; cenizas, 6,5-7 %, y son poco utilizables como alimento para el ganado, pero constituyen un buen combustible con 3500 y 4000 calorías.

En Italia la industria de la extracción del aceite de pepitas de uva podría desarrollarse mucho, y ya han surgido algunas fábricas en el Mediodía, y algunas aceiterías de la alta Italia también aprovechan esas pepitas. Las procedentes de orujos destilados tienen un valor algo menor. También en España, y especialmente en Cataluña, se ha iniciado el establecimiento de esta industria.

De 100 Kg de uva se pueden obtener 3-4 Kg de pepitas, y, por lo tanto, Italia con una producción de 75 millones de quintales de uva podría teóricamente obtener unos 2525000 quintales de pepitas, más de 250000 quintales de aceite y 2 millones de quintales de tortas.

Aceite de pepitas de tomate. Las semillas secas de tomate (1) contienen 18-22 % de aceite, del que se extraen los $\frac{2}{3}$ sometiéndolo a las semillas

(1) Los tomates son los frutos de una planta herbácea (*Solanum lycopersicum*), solanácea, originaria del Perú, y cultivada en diversas naciones de 1700 a 1850 como planta de huerto, para uso local doméstico (España, Italia, América del Norte, etc.). En la América del Norte desde 1860 se fué extendiendo cada vez más el cultivo, especialmente en California, donde en 1911 ocupaba una superficie de unas 3000 Ha y se comerciaban 1500000 cajas (de 10 Kg) de frutos seleccionados envueltos en papel de seda, destinados a los otros estados como hortalizas frescas fuera de estación. Desde 1887 a 1907, el comercio del tomate en los Estados Unidos aumentó de 3 millones a 13 millones de cajas. En Italia desde 1900 se extendió mucho el cultivo, especialmente para abastecer las fábricas de *conserva de tomate*, y en 1914 la superficie cultivada en las diversas regiones llegaba a las 25000 Ha con una producción total de 4800000 quintales de frutos; en 1916, de 27000 Ha se obtuvieron 3830000 quintales de frutos así distribuidos entre las principales provincias:

Salerno	Ha	3500	Q	520000	Siracusa	Ha	1000	Q	44000
Nápoles		3400		360000	Cagliari		960		102000
Parma		2500		326000	Bolonia		800		151000
Lecce		2400		186000	Caserta		700		110000
Bari		1660		92000	Rávena		530		168000
Génova		1300		565000	Piacenza		300		70000
Regio Calabria		1250		200000					

Como se ve, la producción media por Ha varía mucho de una a otra provincia, de 50 a 450 quintales, pero influyen mucho en ella la marcha de la estación, y la sequedad hace disminuir fuertemente la producción.

Italia antes de la guerra europea exportaba unos 50000 quintales de tomates frescos (a Austria, Suiza, Alemania) y las siguientes cantidades de conserva:

1905	Q	143556	por L.	5742240	1916	Q	280793	por L.	21059475
1908		229619		10332855	1918		82309		24692700
1910		315843		17351565	1919		314069		94220700
1912		490950		34366500	1920		400000		120000000
1914		380601		24739065					aproximadamente

Casi $\frac{1}{3}$ de la exportación es de tomates conservados sin pellejo. La exportación, antes y después de la guerra de 1914, iba dirigida a las siguientes naciones:

	E. U. A.	Inglaterra	Argentina	Bélgica	Francia	Noruega	Suiza	Brasil
1913	Q	207393	62980	62718	25000	21859	9638	8273 7423
1919		11587	174087	11151	21742	40515	12494	10109 1869

Los frutos de tomates frescos están formados por 92-95 % de agua, 1-3 % de

molidas a la presión de 300-400 atmósferas. La torta restante constituye un óptimo forraje para el ganado bovino (mejor todavía que la torta de linaza), porque contiene aprox. 36-38 % de substancias proteicas, 10-12,8 % de grasa, aprox. 30 % de substancias extractivas no nitrogenadas, 8-10 % de agua, 6 % de celulosa, 5 % de cenizas.

El aceite extraído por presión, en frío, de semillas sanas, es amarillo pajizo y con 20 % de sebo puede dar un buen jabón de colada.

Al análisis ha dado los siguientes resultados (*Fachini*): densidad a 15° = 0,9215; índice de refracción, 1,4765; número de acidez, 0,46; número de saponificación, 191,6; número de yodo, 114; número de yodo de los ácidos grasos, 122,7; número de yodo de los ácidos grasos líquidos, 142,2; número de Hehner, 93,8; número de acetilo, 20,4.

Aceite de madera (del Japón o de China). Obtiénese de las grandes semillas (como nueces) de un árbol común en el Japón y en China, el *Aleurites cordata*. Las semillas contienen hasta 53 % de aceite y por sim-

pellejo, 2,5 % de semillas, 0,9 % de substancias nitrogenadas, 0,2 % grasas, 2,5 % azúcares, 0,8 % celulosa, 0,6 % cenizas, 0,4 % ácidos libres (especialmente ácido cítrico).

La *conserva de tomate* concentrada se obtiene rompiendo los frutos frescos, centrifugando y exprimiendo la masa fuertemente con prensas, concentrando luego todo el líquido en aparatos al vacío (v. más adelante, cap. del azúcar) hasta obtener una salsa roja con aprox. 60 % de agua, que se encierra en botellas o en latas que se cierran herméticamente una vez esterilizadas a 100° y previa adición de 2-3 % de sal.

La exportación italiana a los Estados Unidos de América ha disminuído mucho en parte por el desarrollo rápido de la industria americana y en parte por la deficiente calidad del producto italiano, demasiado rico en fermentos y bacterias, que exceden el límite tolerado por la ley americana. A fines de 1919 el Gobierno italiano obtuvo del americano la elevación de los límites hasta 250 fermentos de espora por sesentavo de mm³ y 200 millones de bacterias por cm³, mientras que los filamentos de mohos no deben exceder de 66 % del campo del microscopio.—Prácticamente la conserva resulta apropiada para la exportación a América del Norte si los tomates se elaboran en cuanto se han recolectado, o se guardan *en seguida* en cámaras frigoríficas hasta el momento de la elaboración para evitar que los tomates fermenten.

Los *residuos sólidos* exprimidos (aprox. 7,9 % del peso del fruto del tomate) contienen 6-8 % de pellejo, 22-24 % de semillas y aprox. 60-70 % de agua, y por esto entran fácilmente en fermentación y putrefacción con gran molestia para las personas y con deterioro del aceite contenido en las semillas. Estos residuos alterados no sirven ni aun para alimento del ganado, incluso porque las semillas pasan por entero a los excrementos si no han sido previamente trituradas. Hoy día esos residuos o tortas, en cuanto salen de las prensas, se desmenuzan, se desecan y se ventilan, estando todavía calientes, para separar las semillas de los pellejos.

España ha exportado las siguientes cantidades de tomates: 456315 Kg en 1917, 336848 Kg en 1918, 2395130 Kg en 1919 por 263464 ptas. (especialmente dirigido a Francia y Gran Bretaña). La exportación española de conservas de tomates está englobada con la de conservas de hortalizas y legumbres, de las que España exportó 15512770 Kg en 1917, 8879351 Kg en 1918, 15709515 Kg en 1919 por 15709515 ptas. (especialmente dirigida a Gran Bretaña, Cuba, Estados Unidos, Francia, Bélgica y Argentina). En el mismo trienio la exportación española de conservas de frutas fué: 1360341 Kg en 1917, 1845677 Kg en 1918, 4284419 Kg por 4284419 ptas. en 1919, dirigida especialmente a Gran Bretaña, Francia, Bélgica, Alemania, Cuba y Estados Unidos.

ple expresión en frío se obtiene el 42 %, que tiene olor semejante al del aceite de ricino; es secante; a 250° este aceite se cuaja en una masa sólida, transparente, elástica. Tiene una densidad de 0,936-0,943 y un número de yodo de 155-166.

Úsase para barnices, para impermeabilizar maderas y tejidos y para preparar lacas.

Tratamiento de las grasas para preparar jabones y bujías

Las bujías se fabrican principalmente con los ácidos grasos sólidos (esteárico y palmítico) obtenidos desdoblando las grasas o los aceites en glicerina y ácidos grasos y separando de éstos por expresión los ácidos grasos líquidos, que por sí solos y si conviene también junto con los sólidos sirven para fabricar jabones. Los aceites líquidos y las grasas blandas que contienen poco ácido esteárico no sirven por lo tanto para fabricar bujías, y se destinan únicamente a jabones, mientras que tratándose de grasas consistentes encontramos a menudo reunidas en un solo establecimiento la fabricación de bujías y la de jabones.

El desdoblamiento de las grasas en sus ácidos y glicerina se realiza por variados procedimientos: con cal, con ácido sulfúrico, con vapor recalentado, por vía biológica y por vía catalítica.



Fig. 240.

1. Saponificación con cal y separación de los ácidos grasos sólidos. Teóricamente, para saponificar 100 Kg de grasa (pág. 588) se necesitan 9,5 Kg de cal, y cuando este procedimiento se aplicó por primera vez a la industria, por Milly en 1834, se empleaba hasta 15 % de cal, lo cual conducía a un elevadísimo consumo de ácido sulfúrico para poner en libertad los ácidos grasos de los jabones de cal formados y a una pérdida de ácidos grasos arrastrados por la enorme cantidad de sulfato de calcio que se producía.

Por tales motivos el procedimiento no era práctico, pero el mismo Milly demostró más tarde (1855) que calentando en autoclave a presión, en vez de hacerlo en calderas abiertas, se podía reducir la cal a 2 ó 3 %, es decir, a una cantidad inferior a la teórica, aun obteniendo una saponificación prácticamente completa (página 573): en efecto; al cabo de una hora se encontraba todavía 64 % de grasa no saponificada; al cabo de 2 horas, 24 %; a las 4 horas, 15 %; a las 6 horas, 9 %; a las 9 horas, 2 %, y a las 12 horas, 0,7 %.

Hoy día la saponificación se efectúa en grandes autoclaves verticales, de cobre (fig. 240) (de altura 5 a 6 m; diámetro 1 a 1,20 m, y cuyas planchas tienen de 15 a 20 mm de espesor), donde se tratan algunos quintales de grasa cada vez (hasta 20 quintales) tomándola fundida del depósito A (figu-

ra 241) e introduciendo después de la misma manera, cosa de un tercio (respecto al peso de la grasa) de lechada de cal que contenga 2 a 3% de

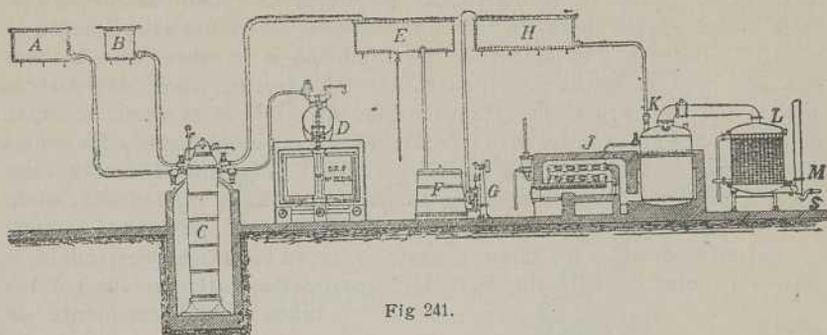


Fig. 241.

óxido de calcio respecto a la grasa, y procedente del depósito B. Se calienta durante 6 a 8 horas a la presión de 8 a 10 atmósferas, haciendo entrar primero vapor a baja presión privado de aire, del generador D, y después a alta presión (10-12 atmósferas) por el tubo e (figura 242) que llega hasta el fondo del autoclave y termina en un serpentín agujereado. El mismo vapor mantiene la masa en agitación, sin necesidad de los agitadores que antes se usaban, si se toma la precaución de dejar escapar por un grifo superior un pequeño chorro de vapor. Al final se suspende la llegada de vapor y cuando la temperatura ha descendido a 125-130° (unas 3 1/2 atmósferas) se utiliza la presión interna para descargar primero el agua glicerinoso subyacente, abriendo la válvula c, haciéndola subir por el correspondiente tubo que llega hasta el fondo del autoclave; del mismo modo se hace subir el jabón de calcio fundido y dividido, mezclado con ácidos grasos libres, al recipiente E, donde se separa más agua glicerinoso, o bien se pasa directamente el jabón de calcio a las tinas F, forradas de plomo, donde se descompone tratándolo por la cantidad de ácido sulfúrico necesario para saturar toda la cal adicionada (1).

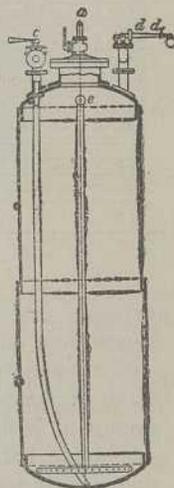


Fig. 242.

(1) En estos últimos años, diversas fábricas han substituído la cal por la *magnesia* (carbonato natural calcinado) por presentar varias ventajas: empleando 1 1/2 a 2%, basta una presión de 4-5 atmósferas para producir una saponificación completa, porque el jabón de *magnesia* a medida que se forma se emulsiona y casi se disuelve en la grasa restante, la cual así es más fácilmente desdoblada por el agua y por la *magnesia*; además, presenta la ventaja de que en el tratamiento subsiguiente del jabón de *magnesia* por el ácido sulfúrico, en vez de formarse una sal insoluble e inservible (como el sulfato de calcio, que siempre retiene un poco de grasa) se obtiene sulfato de *magnesia*, soluble en agua, fácilmente separable por simple decantación y en algunos casos utilizable. También se realiza la saponificación, en algunas fábricas italianas, con *óxido de zinc*, que presenta ventajas semejantes a las de la *magnesia*, utilizándose al fin el sulfato de zinc, soluble y fácilmente cristalizabile. *Bottaro* (1908) ha propuesto descomponer los jabones de calcio que proceden de los autoclaves, con anhídrido sulfuroso.

Después de agitado, se sedimenta y se puede separar el yeso, y los ácidos grasos que flotan se lavan varias veces con agua caliente, y después, si los ácidos grasos se destilan como en ciertas fábricas, cuando se trabaja sobre grasas oscuras, con una bomba *G* se envían al recipiente *H*, el cual alimenta una caldera *K* de fundición o de cobre (éste es muy atacado) para la destilación y calentada en parte por fuego casi directo por el exterior y con vapor recalentado directo por el interior, vapor a 180-230° que procede del horno recalentador *J* y que arrastra a los ácidos grasos que destilan y pasan al refrigerante y serpentín de cobre estafiado *L* para recogerse blancos en *S* junto con el agua condensada, mientras los gases no condensados se desprenden por el tubo *M*.

Si no se destilan los ácidos grasos, se hacen solidificar enviándolos a varias cubetas de hojalata (fig. 243) superpuestas, alimentadas por los

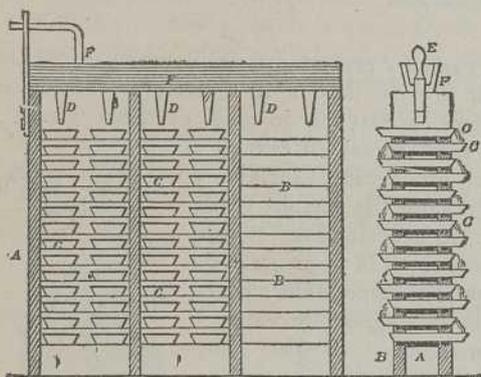


Fig. 243.

tubos *D* del recipiente de ácidos grasos fundidos *F*. Cuando todas las cubetas están llenas, se cierran los tubos *D* con tapones de madera *E* y al cabo de 24 horas gran parte de los ácidos grasos sólidos están separados como hogazas sólidas, constituidas por una mezcla de ácidos esteárico y palmítico sólidos y ácido oleico líquido; para separar este último se envuelven las tortas en paños de lana o de pelo de camello o de cabra y se su-

perponen, intercalándoles placas metálicas susceptibles de ser calentadas, se exprimen en las prensas hidráulicas, primero en frío, gradualmente a 200-260 atmósferas, y luego, en la misma prensa o mejor en una horizontal, se exprimen en caliente a 40° y así en dos veces se separa casi completamente el ácido oleico, aunque éste lleva disuelto algo de ácido esteárico y de ácido palmítico. Estos se separan enfriando el ácido oleico y decantando o filtrando después de algún reposo la *oleína* (pág. 447) destinada al comercio o a las fábricas de jabón.

Las hogazas blancas, sólidas, de ácidos esteárico y palmítico, separados sus bordes oscuros, llevan el nombre comercial de *estearina*, que funde a 56-56°,5; ésta con frecuencia se funde y lava con agua caliente y se cuele en cubetas hasta solidificación y después se comprime de nuevo en caliente con prensas hidráulicas, separándose así las últimas porciones de ácido oleico y obteniéndose la *estearina doble* que funde a 57°,5 ó 58°.

Hoy se obtiene la solidificación de los ácidos brutos procedentes de las tinas de descomposición con ácido sulfúrico, de un modo más rápido y perfecto enviando los ácidos grasos fundidos, por *g* (figs. 244 y 245), a una caja *f* aplicada a un gran cilindro horizontal giratorio, de dobles paredes; entre éstas circula una solución in congelable como la de las máquinas de hielo (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 365 y tomo II, pág. 162) y la capa de ácidos

grasos solidificada en la superficie y separada por el rascador *h*, cae en la caja *F* enfriada, que funciona como filtro-prensa mediante la bomba *P*. Este procedimiento de la casa *Petit Frères* ha sido perfeccionado empleando en vez del cilindro, una rueda dentada muy enfriada; otros usan cilindros acanalados y algunos extraen los aceites grasos líquidos de la papilla fría que contiene la mezcla de oleína líquida y estearina en pequeños cristales, haciendo que penetre en la masa un cilindro giratorio horizontal formado de tela metálica revestida de un paño bien tenso; en el interior del cilindro se produce una fuerte aspiración y así el ácido oleico pasa al interior, mientras el esteárico es rascado de la superficie del cilindro, para pasarlo igualmente a las prensas hidráulicas.

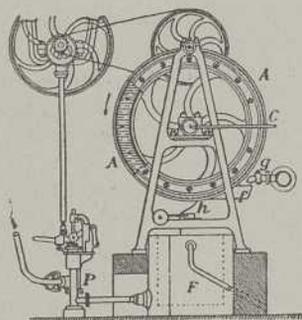


Fig. 244.

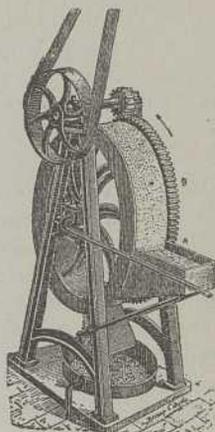


Fig. 245.

Los hermanos *Lanza* de Turín, en vez de separar los ácidos grasos líquidos de los sólidos por medio de las prensas hidráulicas, han propuesto un procedimiento (D. R. P. 191238) para separar los ácidos grasos líquidos emulsionándolos y disolviéndolos con soluciones de ácido sulfoleico que se separa después bien en la superficie mientras debajo se recogen los cristales de los ácidos grasos sólidos; el ácido sulfoleico se prepara tratando 100 partes de ácido oleico con 50 partes de ácido sulfúrico a 66° Bé agitando en frío y diluyendo en 4000 partes de agua.

El desdoblamiento de las grasas por la cal en autoclaves a presión no muy elevada tiene la ventaja de dar ácidos grasos bastante claros para hacer obvia la destilación; también la glicerina y la estearina resultan claras (1).

(1) En estos últimos años se ha aplicado industrialmente el procedimiento de *Krebitz* (1902, D. R. P. 155 108), que es una simplificación del procedimiento a la cal, con producción directa de jabones sódicos y gran economía de combustible, de sosa cáustica y de gastos de instalación. A la grasa fundida se agrega directamente la cantidad de cal necesaria (aproximadamente 10-12 % CaO) desleída en 3-4 veces su peso de agua, se mezcla bien, calentando y haciendo hervir por 5 minutos, se cubre la tina y se deja en reposo durante la noche. Así se consigue una saponificación completa y se obtiene un jabón de cal que fácilmente se puede triturar con molinos; lavándolo en una tina de fondo agujereado, con una primera

2. Desdoblamiento con ácido sulfúrico (propuesto por *Achard* en 1777 y por *Fremy* en 1836). Se aplica hoy más especialmente a las grasas muy oscuras que deben librarse de las impurezas y ser desecadas por fusión a 120° y decantación después de prolongado reposo. La grasa fundida se pasa a calderas de doblesparedes de cobre o de hierro revestido de plomo, sobre las cuales se encuentra una tapa o cubierta para la aspiración de los vapores sulfurosos que siempre se desprenden. Se agrega, según las grasas, 5 a 10 % de ácido sulfúrico concentrado y se calienta a 120° por una hora o una hora y media, haciendo circular vapor entre las dobles paredes de la caldera y manteniendo agitada la masa, haciendo burbujear en ella una corriente de aire. La operación queda terminada cuando una prueba, tomada sobre un plato obscuro, cristaliza por enfriamiento; entonces se pasa la masa a grandes tinas de madera y se calienta con agua hasta que la primera emulsión formada se desdobra en dos capas: la de glicerina debajo (la cual después se separa y se libra del ácido sulfúrico con cal) y la de ácido encima. Este se hierve en seguida varias veces con agua hasta eliminar todo el exceso de ácido sulfúrico y así se desdoblan también los éteres sulfúricos del ácido oleico, formando ácido oxiesteárico sólido.

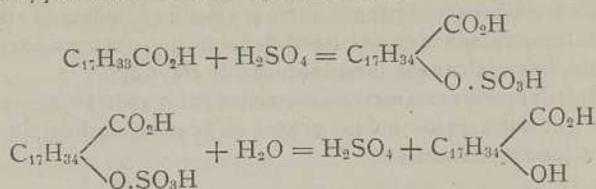
Los ácidos grasos que así resultan son siempre oscuros, porque llevan en disolución las impurezas de la grasa que fueron carbonizadas parcialmente por el ácido sulfúrico, y para obtenerlos puros y blancos conviene destilarlos con vapor recalentado como antes hemos dicho. La primera y la última porciones que destilan son de color más subido y se someten a una nueva destilación. *Hirzel* (1906, D. R. P. 172224) ha ideado una disposición para tener una destilación continua y así basta una caldera no muy grande, que continuamente recibe los ácidos grasos brutos a medida que destilan los puros y se descarga la *brea* que queda en el fondo de la caldera.

Esta *brea* se destila otra vez y así queda por último una *peç de estearina*, negra, que constituye aproximadamente el 2 % de los ácidos grasos destilados. En algunos establecimientos se destilan los ácidos grasos en el vacío evitando sobrepasar la temperatura de 240°, pues se obtendría un producto colorado; la acroleína y los hidrocarburos que se desprenden son condensados.

Los ácidos grasos obtenidos por destilación se separan en líquidos y sólidos de la misma manera que se ha hecho con los del procedimiento a la cal, es decir, por medio de prensas hidráulicas, y así se obtiene la *oleína de destilación líquida* y *estearina de destilación sólida* blanca. Esta oleína contiene siempre un poco de acroleína y de hidrocarburos, porque los ácidos grasos brutos destilados contienen siempre un poco de grasa neutra no saponificada. Por otra parte, con la destilación se obtiene mayor cantidad de ácidos grasos sólidos (aproximadamente 15-18 %), porque el ácido

porción de agua caliente, se obtiene gran parte de la glicerina en solución al 10-20 %; lavándolo por segunda vez, se obtiene glicerina más diluida, que sirve para agotar la primera vez el jabón de cal de la siguiente porción tratada. El jabón de cal tratado con soluciones de carbonato sódico en caliente da directamente jabón sódico y carbonato de calcio, que requiere una cuidadosa manipulación para ser separado; también en este caso se practica la liquidación en caliente para la separación completa de las impurezas. Este procedimiento no sirve para preparar jabones blandos.

oleico con ácido sulfúrico da en parte el correspondiente éter sulfúrico, que después, por ebullición con agua, da ácido oxiesteárico sólido:



El ácido oxiesteárico, en la destilación con vapor de agua recalentado, se transforma casi completamente en ácido isooleico que funde a 44° (página 449); pero hay que tener presente que el ácido oxiesteárico no es muy bueno para bujías, porque se acumula fundido en la cazuela de la bujía encendida, alrededor del pábilo; además, cuando se funde junto con ácido esteárico tiende a separarse en capas, en vez de dar una masa homogénea.

En algunos establecimientos, para tener más ácidos grasos sólidos, se combinan ambos sistemas de saponificación: a la cal y al ácido; se saponifica primero como de ordinario, en autoclaves, pero no completamente, separando luego los ácidos y la grasa restante (4.5 %) con ácido sulfúrico; aquellos ácidos grasos junto con la grasa se secan y se saponifican después completamente con 2 ó 2.5 % de ácido sulfúrico concentrado a 110-120° por una hora. Los ácidos grasos resultantes no se deben destilar, pues basta lavarlos simplemente con agua hirviendo y así resultan enriquecidos en ácido oxiesteárico sólido; también la glicerina obtenida por este procedimiento es mucho más pura.

L. Fournier (patente francesa 262263) ha propuesto aumentar los ácidos grasos sólidos practicando la sulfonación con ácido sulfúrico concentrado en la solución de los ácidos grasos en sulfuro de carbono, porque la reacción se verifica en seguida, sin calentar (1).

(1) **Transformación del ácido oleico en ácidos grasos sólidos.** Durante algunos años, hacia 1877-1885, se transformó industrialmente en Francia y en Inglaterra (por el procedimiento *Olivier y Radisson*) el ácido oleico en ácido palmítico sólido utilizando la reacción de *Warrentrapp* según la cual esa transformación es casi cuantitativa cuando se funde el ácido oleico con potasa cáustica sólida (págs. 435 y 448): $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + 2\text{KOH} = \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{K}$. La untuosidad y el olor desagradable de las bujías fabricadas, comparadas con las de estearina, la necesidad de destilar el ácido oscuro resultante y la dificultad de eliminar todo el ácido acético, hicieron abandonar semejante procedimiento.

También el procedimiento de *Wilde y Reyhler para transformar la oleína en estearina* calentándola en autoclaves a 260-280° con 1 % de yodo o cloro o bromo, parece que ha sido abandonado industrialmente desde 1890, porque el rendimiento era inferior a 75 % (el cloro combinado se elimina calentando en autoclaves a 8-10 atmósferas en presencia de polvo de zinc o de hierro y descomponiendo luego el jabón metálico).

La transformación industrial del ácido oleico en ácido elaidínico sólido por tratamiento con un poco de ácido nitroso (pág. 448) no dió resultados prácticos satisfactorios porque ya por sí el ácido elaidínico no es material muy bueno para bujías y porque la reacción, que es reversible, ocurre sólo con ácido oleico bastante puro y reciente y no con el comercial (en parte polimerizado). *Max v. Schmidt* trata 10 partes de ácido oleico con una de cloruro de zinc a 180° y después descompone el jabón de zinc hirviéndolo primero con HCl diluido y después con agua y por último destila los ácidos grasos y separa los líquidos de los sólidos por compresión con las prensas hidráulicas. *Benedikt* (1890) obtuvo por este pro-

3. **Desdoblamiento con agua caliente a presión** (propuesto por *Tilghman* 1854 y perfeccionado por *Price* en Inglaterra). Es poco usado por su bajo rendimiento y por requerir presiones demasiado elevadas. La grasa emulsionada con agua se hace circular por serpentines dispuestos en un horno, hasta alcanzar temperaturas de 300 a 350°.

Aun destilando directamente las grasas con vapor recalentado y recogiendo la glicerina y los ácidos grasos en la porción destilada, el rendimiento continúa siendo bajo.

4. **Procedimiento biológico o enzimático.** Se industrializó desde 1902, merced a los estudios de *W. Connstein*, *E. Hoyer* y *H. Wartenberg* y se funda en las observaciones de *Pelouze* (1885), de *Green* y de *Sigmund* (1890) según las cuales triturando semillas oleaginosas con agua se separan lentamente ácidos grasos por la acción de los fermentos lipolíticos (enzimas, página 203). Se ha hallado que los más activos son los fermentos de las semillas de ricino (de las cuales se necesitan 70 Kg para 100 Kg de grasa), especialmente una vez separado el aceite; pero actualmente se obtienen mejores resultados con emulsiones acuosas ricas en fermentos (*extracto de semillas de ricino*) que contienen 60 % de agua, 37 % de aceite de ricino y 3 % de albuminoides, mucho más pobres en sustancias proteicas (dañosas). Cuando se emplean los granos, se obtiene de ellos una emulsión lechosa, machacándolos en presencia de la cantidad necesaria de agua (50 a 60 %), decantando el líquido lechoso para separarlo de las películas y adicionándole 0,06 % de ácido acético (referido al peso de grasa que en seguida se ha de disociar). Empléanse 50-80 Kg de semillas o de extracto enriquecido por 1000 Kg de grasa (el máximo para las grasas que tienen número de saponificación más elevado; para el sebo, se necesita igual cantidad y una temperatura de 40°). Para acelerar el desdoblamiento se agrega 0,15-0,20 % (del peso de la grasa) de sulfato de manganeso (*activador*) disuelto en un poco de agua caliente, y si la grasa contiene algunas sustancias proteicas

cedimiento 75,8 % de *estereolactona* $C_{18}H_{34}O_2$ (es decir, de anhídrido interno del ácido γ -oxiestéarico que funde a 48°), 15,7 % de ácido isooleico y 8,5 % de otros ácidos saturados; una fábrica austriaca que intentó aplicar este procedimiento, tuvo bien pronto que abandonarlo porque quedaba mucha oleína inalterada.

Hartl jun. (1903, D. R. P. 148062) en vez de tratar directamente la oleína con ácido sulfúrico concentrado (como se hace desde mucho tiempo y lo practica todavía *Shukoff* 1902, D. R. P. 150798), para evitar el oscurecimiento debido a la acción del ácido sulfúrico sobre las impurezas del ácido oleico, destila primero este último con vapor de agua y después lo trata con ácido sulfúrico a 58-60° Bé (aprox. a la temperatura de 60-80° y con una molécula de ácido oleico por una de ácido sulfúrico) y después de lavados los ácidos grasos resultantes los decolora mejor calentándolos en calderas abiertas a 100° con 1-10 % de polvo de zinc; por último descompone el jabón de zinc con ácido clorhídrico diluido en caliente.

W. H. Burton (patente americana de 1904, número 772129) usa un procedimiento semejante al de *Fournier* empleando como disolvente bencina de petróleo o nafta y descomponiendo los éteres sulfónicos en disolución, directamente con vapor de agua; el producto final funde a 85-90° pero no se mezcla bien con parafina ni aun por fusión, por lo que no se presta para ciertas bujías; el rendimiento puede llegar a 90 %.

Pero hoy día la transformación industrial del ácido oleico en esteárico se hace exclusivamente mediante la hidrogenación catalítica por el método general de endurecimiento de los aceites (v. pág. 612).

y mucilaginosas, conviene clarificarla calentándola con 1 % de ácido sulfúrico diluido con un poco de agua y lavando después bien y repetidamente con agua hirviendo, hasta eliminar los últimos vestigios de ácido sulfúrico, que serían perjudiciales. El desdoblamiento de las grasas líquidas se produce a la temperatura de 23°; el de las grasas sólidas a 1 ó 2° sobre su punto de fusión, mientras éste no exceda de 42°, porque a 44° los fermentos dejan de ejercer su acción en el sentido deseado; si es preciso, se mezclan las grasas de elevado punto de fusión con aceites líquidos (1).

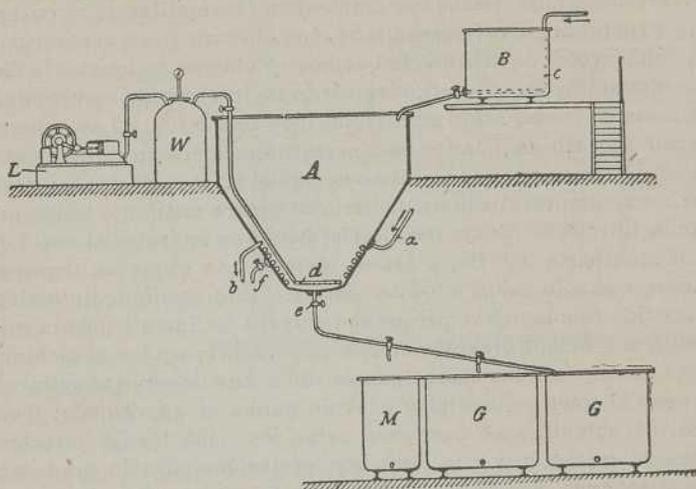


Fig. 246.

Prácticamente se procede de la siguiente manera (v. fig. 246): en una caldera de hierro revestida de plomo, con fondo cónico *A* llega casi hasta el fondo un serpentín de plomo *a b* para el vapor indirecto y un tubo *d* para la inyección de aire proveniente del compresor *L* y del depósito de reserva *W*. Sobre el fondo y a diversas alturas existen grifos de descarga *f*. Se introduce primero la grasa y luego aproximadamente 35 % de agua calentada en *B*, se calienta a la temperatura conveniente, agitando con la corriente de aire y entonces se agrega el extracto de granos de ricino, al que se habrá adicionado 0,2 % de sulfato de manganeso y 0,06 % de ácido acético (referido al peso de la grasa, porque el proceso se inicia y prosigue mejor si al principio la masa está ligeramente ácida); se agita durante $\frac{1}{4}$ de hora con corriente de aire para producir una emulsión homogénea y se deja después en reposo, tapando bien la caldera para conservar la temperatura requerida, y sólo de vez en cuando se agita para conservar la emulsión. En 24-36 horas, más de 90 % de la grasa está desdoblada y entonces se agita con aire y se calienta hasta 80-85°; se añade 0,2-0,3 % (del peso de la grasa) de ácido sulfúrico concentrado a 66° Bé

(1) *N. Dunlap* y *O. Gilbert* (1911) han demostrado que tratando el ácido oleico con glicerina en presencia de semillas de ricino mezcladas con semillas de lino, desengrasadas, al cabo de 11 días el 26 % del ácido oleico se transforma en el glicérido.

(pero diluido, antes de agregarlo, con la mitad del peso de agua); la emulsión blanquecina pronto se vuelve oscura por la separación de los ácidos grasos fundidos y entonces se suspende el caldeo y la agitación con aire; se deja en reposo durante la noche, y se separan luego, por el grifo *e*, la capa de glicerina, bastante concentrada, inferior, que se recoge en las cubas *G*, la capa intermedia emulsionada (3 a 4 % del peso de los ácidos grasos, destinado a formar jabón), que se recoge en *M*, y por fin los ácidos grasos claros, que se hierven con agua para purgarlos del ácido sulfúrico. En los primeros años, cuando se empleaban las semillas de ricino en lugar de su extracto, la glicerina resultaba muy oscura y era necesario decolorarla con carbón de huesos (la que hoy se obtiene es igual a la obtenida por la saponificación con cal), y el extracto intermedio emulsionado formaba hasta 22 % del ácido graso total (hoy sólo 2-4 %). Las aguas glicerosas del proceso enzimático se concentran primero en calderas abiertas, hasta 10° Bé, precipitando al mismo tiempo el ácido sulfúrico con carbonato de bario en caliente; el sulfato de bario se separa mediante filtros prensas; el líquido filtrado se concentra ulteriormente en aparatos al vacío de múltiple efecto, hasta 28° Bé, y así se obtiene una glicerina transparente, pardusca, que sólo da 0,2 a 0,4 de cenizas.—El procedimiento biológico se ha difundido rápidamente, porque se recupera fácilmente toda la glicerina y se obtienen ácidos grasos mejores que los preparados desdoblado las grasas con cal, etc.; los ácidos grasos del aceite de oliva al sulfuro, hasta conservan el color verde típico y los de palma el anaranjado; los ácidos grasos así obtenidos no contienen oxiácidos como los de autoclaves, ni jabones de calcio; y por lo tanto son preferidos para la preparación de bujías y jabones. Según *Fokin* son también muy activas las semillas de *Chelidonium majus*, *Linaria purpurea* y otras.

5. Procedimiento catalítico de Twitchell. El desdoblamiento es análogo al producido con ácido sulfúrico (cuya acción, en rigor, es también catalítica), pero con el reactivo de *Twitchell* (ácido estearinbencensulfónico o el éter oxiestearinnaftalinsulfónico) el desdoblamiento es mucho más rápido, porque probablemente ese reactivo se disuelve en las grasas más fácilmente que el ácido sulfúrico. Las grasas calentadas a 90-100° se purifican primero en una tina cubierta y forrada de plomo (*A* en la figura 247) con 1,5 a 2 % de ácido sulfúrico a 60° Bé, haciendo burbujear directamente vapor de agua, de suerte que una vez purificado, el ácido que se descarga después del reposo de la noche, marque todavía 8° Bé (para el aceite de algodón y el de linaza, 15° Bé). Las grasas purificadas se pasan a otras tinas de madera *B*₁ y *B*₂ provistas de tapa de madera, por mitad movable, se agrega 20 % de agua destilada o de condensación (del recipiente *H*), se calienta con un tubo de vapor directo hasta poner la masa en ebullición y entonces se agrega 0,5 a 1,5 % de reactivo *Twitchell* (el mínimo con las grasas puras, el máximo con las muy impuras, de tercera calidad). Se prosigue siempre el burbujeo del vapor y así se obtiene rápidamente una emulsión homogénea, y al cabo de 24 horas de semejante calefacción, el 90 % aproximadamente de los ácidos grasos queda en libertad y se ha conseguido la separación de la glicerina. Después se suspende la corriente de vapor y se envía un pequeño chorro de vapor al espacio

comprendido entre la superficie del líquido y la tapa, para impedir que durante las siguientes operaciones los ácidos grasos se oscurezcan por el contacto del aire. En cosa de una hora cesa la emulsión y los ácidos grasos flotan sobre la glicerina acuosa; si la emulsión no cesase, se agregaría 0,1-0,2 % de ácido sulfúrico a 60° Bé, y se agitaría lentamente por algunos instantes, para dejar luego en reposo: la emulsión se destruiría. Descárganse luego (en la tina C a través del separador S) las aguas glicerinosas, que normalmente indican 5° Bé (15 %) y forman 50 % del peso de la grasa, y si así no fuere, en las siguientes porciones laboradas se pone más o menos agua destilada al principio y se usa vapor más o menos

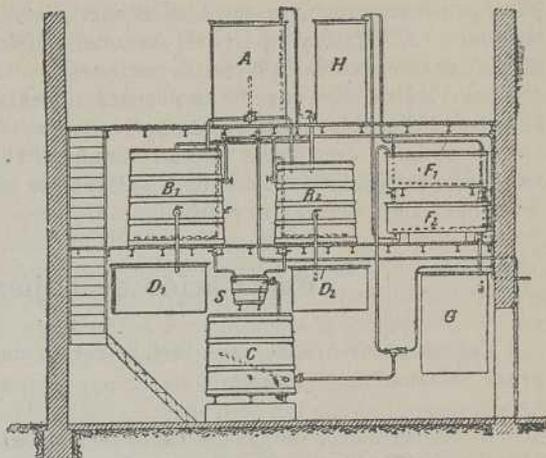


Fig. 247.

seco. Las aguas glicerinosas se neutralizan con cal y luego se concentran primero en las cubas F_1 y F_2 y se recogen después en G (pág. 334). Para las fábricas de jabón los ácidos grasos que se descargan en D_1 y D_2 pueden servir sin ulterior tratamiento, pero ordinariamente se completa la saponificación agregando 10 % de agua pura y calentando otras 12 a 24 horas con vapor directo, y si el vapor que llega a la superficie del líquido produce un poco de emulsión, ésta se elimina con una pequeña cantidad de ácido sulfúrico; de tal modo se alcanza un rendimiento en ácidos grasos igual al 97-98 % del teórico y entonces se agrega carbonato de bario (1 parte por 10 partes del reactivo Twitchell empleado y más si hubiera sido necesaria la adición de ácido sulfúrico para hacer cesar la emulsión), desliéndolo primero en un poco de agua y calentando durante 15 ó 20 minutos; después de esto el agua subyacente no debe presentar reacción ácida con el anaranjado de metilo; en caso contrario se añade carbonato de bario hasta neutralizarla. Se interrumpe la llegada de vapor en el líquido y sobre el líquido, porque entonces los ácidos grasos ya no se oscurecen al aire. La nueva agua glicerinosa que se extrae por la correspondiente espita, una vez clarificada, por ser muy diluída se emplea como agua en las siguientes operaciones de desdoblamiento de grasas. Los ácidos grasos así obtenidos están prontos para sufrir los tratamientos ordinarios, para preparar jabones o bujías, después de cristalización y expresión en prensas hidráulicas para separar los ácidos grasos sólidos de los líquidos. En general, están tanto menos colorados, cuanto menos reactivo Twitchell se ha debido emplear y cuanto más breve ha sido la operación. En las primeras cinco o seis operaciones,

hasta que los recipientes de madera dejan de ser atacados en su superficie, no se obtienen buenos resultados.

También este procedimiento Twitchell, como el biológico, se ha difundido rápidamente en América y en Europa (1). El reactivo Twitchell (que costaba antes de la guerra a 1,50 pesetas el Kg) y los proyectos y presupuestos de instalación se pueden obtener directamente de la casa *Jostlin, Schmidt y C^o*, 3223 Spring-Grove Avenue, Cincinnati (Ohio E. U. A.), o de sus representantes en distintas naciones.

En 1914 en Petrogrado se preparó un reactivo llamado *Kontakt*, que provoca el desdoblamiento de las grasas hasta el 90 % en 10-15 horas, y es por lo tanto tres veces más activo que el reactivo Twitchell o que el análogo de Pfeilking. Se obtuvo sulfonando los hidrocarburos cíclicos (naftenos) contenidos en el petróleo.

Fabricación de bujías (2)

Las materias primas para la fabricación de bujías son la substancia grasa combustible y el pábilo.

(1) La instalación de una fábrica de saponificación por el sistema biológico o catalítico es mucho menos cara que la de autoclaves; también en el trabajo se obtiene una gran economía, como resulta de las siguientes cifras de comparación, que no tienen un valor absoluto, pero orientan y demuestran que estos procedimientos deben preferirse en las naciones en que se paga caro el carbón. He aquí los datos, referentes a una gran fábrica que trabajaba antes de la guerra por el procedimiento *Twitchell* unos 70 000 Kg de grasa diariamente, a razón de 10 000 Kg cada vez, en cada aparato, y con precios referidos a Italia y calculados para 100 Kg de grasa (entre paréntesis se indican los valores correspondientes para el trabajo en autoclaves): carbón a 40 liras la tonelada=0,20 liras (0,82 liras); ácido sulfúrico 0,09 liras (0,37); barita o cal 0,06 liras (0,11), mano de obra 0,03 liras (0,04), amortización y reparaciones 0,02 liras (0,26), reactivo Twitchell 0,80 liras. Por lo tanto el coste total del tratamiento de 100 Kg de grasa era como máximo de 1,20 liras, por el procedimiento Twitchell y por lo menos de 1,60 liras por el procedimiento común (en autoclaves). Tratándose de pequeñas instalaciones, el coste del procedimiento Twitchell aumentaba un poco, pero en todo caso era notablemente más conveniente en especial por requerir unos gastos de instalación mucho más reducidos.

(2) Los antiguos romanos utilizaban para el alumbrado una especie de antorchas impregnadas de cera o de pez. Sólo a partir del siglo II se comienzan a distinguir las velas de cera de las de sebo; el uso de estas últimas indicaba un gran lujo y las de cera se usaban en las iglesias. El rito católico consagró luego el uso exclusivo de la cera en todas las funciones religiosas y así difundió inmensamente el consumo, el cual sólo disminuyó mucho más tarde, al propagarse la *Reforma* religiosa. Pero el consumo volvió a ser importante porque en las cortes de reyes y príncipes se extendió el empleo de las velas de cera. Para el uso doméstico se iban empleando más cada vez las velas de sebo, y en el siglo XVIII existían ya importantes fábricas en Inglaterra; pero el precio era siempre excesivo y las velas se consumían rápidamente.—Merced a los estudios de *Chevreul* sobre la naturaleza de las grasas, al principio del pasado siglo (1815), que permitieron realizar una saponificación racional y la preparación de los ácidos grasos sólidos, se inició la fabricación racional de bujías y el mismo *Chevreul* junto con *Gay-Lussac* tomó en 1825 una patente para bujías de ácido esteárico; pero las empresas industriales que se crearon debieron sucumbir por las dificultades encontradas en la saponificación y en la preparación de la mecha. Hasta que en 1830 *Cambacères* propuso las mechas trenzadas y retorcidas y que en 1834

Una buena bujía debe dar una luz blanca, arder lentamente, no gotear ni desprender olores desagradables, no ser untuosa al tacto y no dar llama fuliginosa, ni crepitar; y es preciso que esté bien proporcionado el grueso del pábilo al grueso de la vela.

El pábilo tiene por objeto alimentar homogéneamente la llama con el material que funde. Está constituido ordinariamente por filamentos (15 a 20) de algodón o de lino puros y sin nudos. Deben descartarse los hilos de origen animal, porque dan mal olor y masas carbonosas fundidas que disminuyen el poder luminico. Los pábilos formados por filamentos solamente retorcidos deben despabilarse con frecuencia porque se doblan sobre sí mismos y no arden completamente, mientras que si los hilos están *trenzados* o tejidos y retorcidos como propuso *Cambacères*, desaparece ese inconveniente. Para bujías de estearina obtenidas por fusión, el pábilo es de algodón, trenzado y retorcido, mientras para materiales más fusibles (cera, sebo, etc.) se usan pábilos más o menos retorcidos según que se obtengan las bujías por presión o por fusión. Actualmente los pábilos se preparan con máquinas especiales, que trenzan y retuercen a la vez el hilo.

El pábilo simple, no *mordentado*, no sirve del todo para las bujías, porque deja un residuo de carbón que rebaja su capilaridad.

En 1830 *de Milly* facilitaba la combustión del pábilo impregnándolo de ácido bórico o ácido fosfórico: estos mordentes sólo resultaban útiles para los pábilos trenzados.

Propusieron en seguida otras varias substancias. Así, en Francia, los pábilos se dejan sumergidos por 3 horas en una solución de 1 Kg de ácido bórico en 50 litros de agua, después se exprimen, centrifugan y desecan; algunos añaden al baño una pequeña cantidad de ácido sulfúrico. En Rusia se introducen las mechas por 24 horas en una solución de ácido sulfúrico (50 gr en 1 litro de agua), se exprimen, se desecan con aire caliente y luego se impregnan de un líquido formado por 4,5 gr de ácido bórico + 18 gr de sulfato amónico en 1 litro de agua, y después se desecan. Otra solución que da también buenos resultados está formada por 60 gr de bórax + 30 gr KCl + 30 gr KNO₃ + 30 gr amoníaco + 3 1/2 litros de agua. El bórax da blancura a la llama.

En general, estos productos facilitan la oxidación (cloratos, nitratos) o bien funden las cenizas del pábilo y así van cayendo por su propio peso. Alguna vez, para facilitar la penetración de las soluciones en el pábilo, se agrega a ellas un poco de alcohol.

Si la bujía es demasiado gruesa con respecto al pábilo, la estearina

Milly introdujo la saponificación con cal y la subsiguiente descomposición del jabón de calcio con H₂SO₄, no fué posible una fabricación industrial segura y remuneradora. En 1837 surgió la primera fábrica de *Milly* de bujías esteáricas, en Austria; en 1840 se establecieron una en Berlín y otra en París. En 1842 se introdujeron varios perfeccionamientos mediante la saponificación de las grasas con H₂SO₄ y en 1854 con la saponificación de las grasas y destilación de los ácidos grasos mediante agua caliente y vapor recalentado (procedimiento *Tilgman*, *Berthelot* y *Melsen*). Pero casi en seguida se inició la industria de las bujías de parafina, después de haber *Young* (1850) obtenido esa substancia en abundancia por destilación seca de carbones grasos (*boghead*, etc.) y de turbas, esquistos, lignitos, etc., y aún se extendió más cuando se extrajo la parafina del petróleo y de la ozokerita (págs. 141 y 157).

funde en exceso y forma una suerte de cazuela con bordes elevados llena de estearina fundida que no puede ser enteramente absorbida por el pábilo y hace la llama más pequeña; cuando más tarde caen los bordes, la estearina rebosa y se derrama. Si, por el contrario, el pábilo es demasiado grueso, no funde bastante cera, no se forma la cazuela para contenerla, la bujía gotea continuamente por los lados y la llama es menos viva.

En 1904 se tomó una patente para fabricar pábilos de *seda artificial* y parece que dan buenos resultados.

Formación de las bujías. Las hogazas blancas de ácido esteárico y palmítico procedentes de las prensas se rascan superficialmente y en los bordes para eliminar las impurezas adheridas. Los residuos más duros se funden en caldera de plomo con ácido sulfúrico de 3° Bé, agitando para disolver y separar las impurezas (hierro, pelos de los sacos de las prensas, etcétera); se decanta el ácido sulfúrico y se lava repetidamente con agua hirviente para eliminar todo el ácido mineral. Algunos tratan los ácidos grasos fundidos con un poco de albúmina, agitan y dejan posarse las impurezas arrastradas por la albúmina coagulada. La estearina al enfriarse tiende a cristalizar y en tal caso se obtienen luego bujías menos homogéneas y más frágiles. Primero se recurrió a la adición de ácido arsenioso para evitar la cristalización, pero pronto fué prohibido el arsénico, y hubo que recurrir a la agitación continua hasta casi solidificación, antes de introducir la estearina en los moldes, para que la solidificación de las bujías formadas sea muy rápida. A menudo resulta más cómodo agregar un poco de cera blanca o de parafina (2-10 %) y así la estearina no cristaliza.

La calidad y pureza de la estearina se reconoce por los ensayos ordinarios, investigando las sales neutras por el ensayo Geitel (pág. 589), la parafina, ceresina, colessterina y cera carnauba, por el número de saponificación y por el ensayo de las materias no saponificables (pág. 589) y la mayor o menor cantidad de ácido oleico por el punto de fusión (que para las *estearinas puras de primera expresión* es de 56 a 56°,5 y para las *estearinas de segunda expresión* es de 57°,5 a 58°) y por el punto de solidificación, sirviéndose de la tabla de *Schepper y Geitel* (1), obtenida mezclando en todas propor-

(1) TABLA DE SCHEPPER Y GEITEL, DE LOS PUNTOS DE SOLIDIFICACIÓN DE LAS MEZCLAS DE ÁCIDOS GRASOS

Temper. de solidificación	% de estearina que se solidifica a 48°	Temper. de solidificación	% de estearina que se solidifica a 48°	Temper. de solidificación	% de estearina que se solidifica a 48°	Temper. de solidificación	% de estearina que se solidifica a 48°
5°,4	0,	16	7,7	27	21,7	38	50,5
6	0,3	17	8,8	28	23,3	39	54,5
7	0,8	18	9,8	29	25,2	40	58,9
8	1,2	19	11,1	30	27,2	41	63,6
9	1,7	20	12,1	31	29,2	42	68,5
10	2,5	21	13,2	32	31,5	43	73,5
11	3,2	22	14,5	33	33,8	44	78,9
12	3,8	23	15,7	34	36,6	45	83,5
13	4,7	24	17,0	35	39,5	46	89,0
14	5,6	25	18,5	36	43,0	47	94,1
15	6,6	26	20,0	37	46,9	48	100,0

ciones estearina de saponificación de punto de fusión de 48° , con oleína de punto de solidificación $5^{\circ},4$.

Las bujías se preparan de tres maneras distintas: 1.º *por inmersión*, 2.º *por fusión*, 3.º *por presión*.

El primer método es el más antiguo y hoy día está casi completamente abandonado; había servido para las *velas de sebo* y ahora lo usan algunos para ocultar ciertas grasas o ésterinas de mala calidad, inmergiendo los pábilos, unidos a bastidores, primero en la grasa impura fundida y completando después el espesor superficial de las bujías por inmersión en la grasa o en el ácido más puro.

En China se emplean todavía grandes cantidades de velas de sebo de forma especial con un agujero en medio.

Por presión se obtienen ciertas candelillas, largas y arrolladas, exprimiendo a través de un tubo la cera o mezclas de estearina semifundida, mientras se desliza el pábilo alrededor del cual van solidificándose.

La casi totalidad de las bujías se fabrica hoy día por fusión, con maquinaria perfecta que permite preparar rápidamente gran número de bujías con un consumo mínimo de mano de obra. Los moldes, muy lisos interiormente, tienen la forma de las bujías, con el extremo en punta hacia abajo y el ensanchado hacia arriba (fig. 248); son ligeramente cónicos y



Fig. 248.



Fig. 249.

formados por una liga de $\frac{3}{4}$ de estaño y $\frac{1}{4}$ de plomo. Para la fusión de muchas bujías (100 ó más) a la vez, se usan máquinas semejantes a la representada en la fig. 249. Los moldes de las bujías pasan a través de la caja cerrada metálica *ED* y están fijados por tornillos al fondo y a la tapa de la misma. En la caja se puede hacer circular a voluntad agua tibia o fría que rodea a los moldes y penetra por *I* o

por *H*. La parte inferior de cada molde contiene una especie de pistoncito que tiene exactamente la forma de la punta de la bujía y se puede hacer

correr por toda la longitud del tubo, por estar unido a un tubo de hierro *B* fijado a un bastidor que se puede elevar por medio de la manivela con cremallera *C*. Todos los pistoncitos pueden ser elevados a la vez para expulsar todas las bujías solidificadas en los moldes. Para obtener siempre los pábilos en el eje de las velas, están aquéllos arrollados a carretes *A*, pasan a través de los tubos de hierro que elevan los émbolos y llegan a los extremos superiores de los moldes. La estearina semifundida, opalescente, que se vierte en los moldes mantenidos con agua caliente (45 a 60°) a temperatura ligeramente superior al punto de fusión, es enfriada después por agua fría que circula alrededor de los moldes, y cuando está bien solidificada, con un cuchillo se cortan las bases gruesas de lo alto de las bujías y éstas son expulsadas hacia arriba y sujetadas por el bastidor superior *L*. Al elevarse, las bujías desarrollan nuevo pábilo de los carretes, el cual viene a ocupar el centro de los moldes, pronto para la siguiente fusión de nuevas bujías. Cuando la segunda partida de bujías está solidificada en los moldes, se corta el pábilo de las que primeramente se han separado, y así quedan libres para dejar su sitio a las que deban ser expulsadas de los moldes. Cuando se desea obtener bujías más cortas se elevan los pistoncitos en los moldes hasta la altura requerida, y luego se vierte la estearina.

Las bujías así obtenidas se blanquean si conviene disponiéndolas verticalmente sobre vagonetas de bastidores de tela metálica y dejándolas varios días al aire libre, sufriendo la acción de la intemperie.

Después de esto las bujías se lavan, abrillantan y asierran a la misma longitud en máquinas especiales tipo *Binet* (fig. 250). Las bujías a veces se

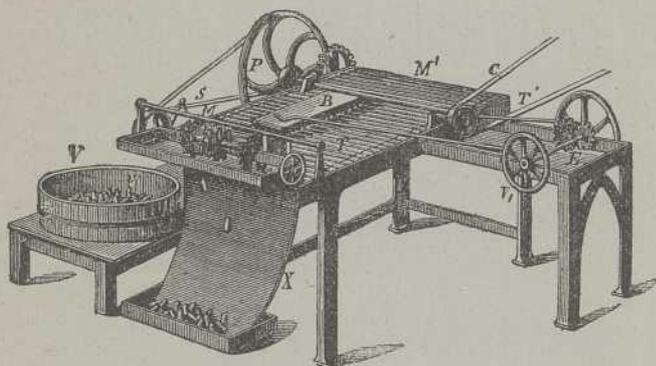


Fig. 250.

introducen primero en una cubeta *V* que contiene agua de jabón o una solución diluida de sosa, luego se ponen en las escotaduras de la rueda *M*, apoyando la cabeza de las bujías contra el borde izquierdo, mientras las bases son cortadas por una sierra circular *n*; los cabos cortados caen sobre la tela *X* y en la caja *G*, mientras las bujías cortadas caen en las acanalamientos del piso sin fin *TM'*, que se desliza continuamente, y un cepillo *B* movido por excéntrico con el volante *V'* las limpia y bruñe; llegadas a *M'*, caen en la caja. Las bujías, así terminadas, son timbradas automáticamente con la marca de fábrica, impresa en caliente, y en seguida se reco-

gen, atan y envuelven en paquetes de 12 ó 24 ó de $\frac{1}{2}$ Kg y de 1 Kg y se embalan en cajas de madera para la expedición.

Algunas fábricas preparan bujías perforadas, que son más ligeras, y otras las preparan teñidas de colores y con mezclas de cera y parafina. Para evitar la semitransparencia de las *bujías de parafina* y hacerlas por consiguiente asemejar a las de estearina, se agrega 5 % aproximadamente de estearina y 5 % de aceite de parafina; también se obtiene el mismo efecto con pequeñas cantidades de β -naftol (D. R. P. 165503) o con cualquier otra substancia que tenga la propiedad de disolverse en caliente en la parafina y separarse en frío sólida y finamente dividida (p. ej., ácidos grasos sólidos, amidas, fenoles, cetonas, etc.). Las bujías mixtas de parafina, es decir, que contienen más de 30 % de parafina, se fabrican hoy en vasta escala, porque se han eliminado los defectos que tenían en otro tiempo, pues para evitar que se reblandecieran fácilmente y se encorvaran se han empleado parafinas de elevado punto de fusión; para evitar la llama fuliginosa y demasiado alargada se estableció una proporción entre el diámetro de la bujía, el tamaño del pábilo y su curvatura. Estas bujías mixtas de parafina en tiempos normales cuestan menos que las de estearina y hacen a éstas una gran competencia.

Estadística. España en 1910 exportó por 550000 ptas. de bujías. La importación española de estearina y palmitina en masas fué de 474430 Kg en 1911, 200066 Kg en 1912, 226696 Kg en 1913 por 269768 ptas.; 9291 Kg en 1917, 2009 Kg en 1918, 182004 Kg en 1919 por 216585 ptas. La importación de estearina labrada fué: 46529 Kg en 1911, 41092 Kg en 1912, 36368 Kg en 1913 por 74918 ptas.; 5280 Kg en 1917, 2812 Kg en 1918, 11267 Kg en 1919 por 23210 ptas. La exportación española de estearina en masas fué de 7064 Kg en 1911, 33261 Kg en 1912, 11196 Kg en 1913 por 16794 ptas.; 282969 Kg en 1917, 41852 Kg en 1918, 118624 Kg en 1919 por 177936 ptas.; y la exportación de estearina en velas fué de 329304 Kg en 1917, 44576 Kg en 1918, 34528 Kg en 1919 por 50066 ptas. (principalmente a Cuba y Argelia).

Bélgica en 1912 exportó 42500 quintales de bujías e importó 70000 quintales de estearina. Una sola fábrica (la Manufact. Royale) en 1912 produjo 20000 quintales de bujías.

Inglaterra en 1907 produjo 50000 quintales de bujías varias por valor de 41 millones de pesetas. En 1900 Inglaterra exportó por 10 millones de ptas. de bujías y en 1912 por 12 millones de ptas; en 1910 importó 2850 quintales de bujías por 360000 ptas.

Los Estados Unidos de América en 1911 exportaron 15000 quintales de bujías por 1400000 ptas.

En la Argentina en 1911 se contaban 6 fábricas de bujías que daban una producción por 4300000 ptas. y la importación fué de 28000 quintales por valor de 4200000 ptas., además de 375000 ptas. de bujías de parafina.

Francia en 1890 exportaba 25120 quintales de bujías esteáricas por 4900000 ptas., y en 1900 exportó 43300 quintales por sólo 4500000 ptas. El consumo francés de bujías en 1913 era de 190000 quintales, la exportación en 1913 fué de 38400 quintales y la importación de 450 quintales (en 1916 fué de 16446 quintales).

Alemania en 1909 importó 2200 quintales de bujías y exportó 7880.

Contábanse en Italia en 1903 unas 250 fábricas de bujías, con motores por 185 caballos y con 1430 operarios; existían además otras 188 fábricas mixtas de bujías y jabones con 2700 obreros y una fuerza de 830 caballos. En 1876 las fábricas eran sólo 10 con 550 operarios.

Italia en el quinquenio 1900-1904 importó 551 quintales de bujías y exportó por término medio 1420 quintales; en seguida el comercio fué el siguiente (1).

		1910	1913	1914	1916	1918	1919	1920
Bujías estearina	imp. Q.	379	160	117	3	83	8	12
	exp. L.	582	384	3178	460	153	6012	12000
Bujías parafina (más del 30 %)	imp. Q.	610	265	626	127	198	102	400
	exp. L.	781	21806	32487	27469	544	15270	42000
							8399000	28000000

Fabricación del jabón (2).

Teóricamente, son jabones todas las sales metálicas de los ácidos grasos elevados, pero prácticamente se llaman jabones las sales metálicas de

(1) *Análisis de las bujías.* Véase VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*, tomo I.

(2) *Historia del jabón.* Ni los antiguos hebreos ni los fenicios, y tampoco los griegos del tiempo de Homero debieron de conocer el uso del jabón, y lavaban sus vestiduras con las cenizas de las plantas, con agua y con frotamiento mecánico. Algunos pueblos usaban los zumos de ciertas plantas y más tarde se aprendió que calentando las cenizas con cal se formaba *natron* mucho más enérgico que las cenizas. En la Biblia se cita varias veces al jabón, y es notable desde este punto de vista la siguiente frase del profeta Jeremías (que debió vivir algunos siglos antes de la era cristiana): «...aunque te laves con *natron* y aunque te des mucho jabón, tu iniquidad está igualmente señalada delante de mí...». Séneca y Plinio hablan del jabón en sus escritos, y atribuyen su invención a los galos, que lo preparaban con cenizas de plantas y grasa de cabra y lo usaban como pomada blanda para los cabellos y para usos medicinales (emplastos de plomo). Dícese que fué Galeno (siglo II después de Cristo) quien lo propuso para lavar: en las excavaciones de Pompeya se ha descubierto una fábrica completa de jabón con los utensilios y las materias saponificadas.

Marsella en el siglo IX ya hacía gran comercio de jabón, pero en el siglo XI Savona disputaba a Marsella la primacía de esta industria. En el siglo XV floreció también en Venecia y en el XVII en Génova, que junto con Savona, Marsella y Alicante conservaba el monopolio mundial del comercio del jabón. En Inglaterra comenzó en 1650 a desarrollarse la industria del jabón; en Alemania adquirió gran importancia después de los estudios de *Chevreul* sobre las grasas (1810-1823,) estudios que dieron base científica a la industria del jabón. Con el incremento de la industria de la sosa y al extenderse el comercio de importación del aceite de palma y de coco, mejoraron en Alemania, y en proporciones diversas también en otras naciones, las condiciones para el mayor desenvolvimiento de esa industria. Actualmente, aunque en parte superada por las grandes fábricas inglesas, conserva todavía Marsella la gran fama histórica, que han perdido las fábricas italianas; pero varias veces, en otras épocas, la fama de Marsella ha sido ofuscada, porque los fabricantes adquirían la costumbre de adulterar el jabón y *envi-quecer* ciertas clases de jabón blanco con extraordinarias cantidades de agua; así se explica que durante varias generaciones, el público prefiriese los jabones

los ácidos oleico, estearico y palmítico y en general de los ácidos grasos contenidos en los aceites y en las grasas naturales; entre estas sales tienen mayor importancia industrial y comercial los jabones de sodio, y menos los de potasio y de amoníaco. Habíase creído que en los jabones entraba gran cantidad de *ácido margárico*, pero se ha demostrado que este ácido no existe en las grasas naturales y se confundía con una mezcla de ácidos palmítico y estearico, de punto de fusión igual al del ácido margárico preparado sintéticamente (pág. 436).

En su casi totalidad, se emplea el jabón para lavar, para desengrasar y deterger las fibras textiles, los vestidos sucios, la epidermis untuosa y sucia del cuerpo humano, y a veces se usa también como apresto y como coadyuvante en ciertas operaciones industriales, p. ej. en la tintura de la seda y del algodón, etc.

La teoría de la saponificación de las grasas fué desarrollada en la página 586. Ahora vamos a explicar la *acción deterativa* de los jabones en el uso práctico. Es conocido que la cantidad de untuosidad, de grasa, que un jabón puede separar de una prenda sucia es bastante mayor que la correspondiente a la cantidad de álcali que puede liberarse del jabón disuelto en agua.

Estando formado por ácidos débiles, el jabón en solución acuosa diluida está ciertamente disociado en parte en álcalis cáusticos y en jabones ácidos en frío o en ácidos grasos en caliente, como fácilmente se puede comprobar por la opalescencia de las soluciones diluidas, acuosas, o por la coloración violeta que adquiere la fenoltaleína cuando se vierte en mucha agua una solución acuosa muy concentrada de jabón perfectamente neutra (es decir, aún no disociada). Por consiguiente, si una porción de untuosidad puede ser solubilizada por la acción saponificante del álcali liberado gradualmente del jabón, otra porción es seguramente separada mecánicamente por la *acción emulsionante* del mismo jabón y de sus ácidos grasos, con la abundante producción de espuma, la cual incorpora y separa junto con el agua toda la untuosidad con que se pone en contacto; esto explica también que para lavar un tejido con agua de jabón sea necesario el frote mecánico, precisamente para producir espuma y la emulsión de la untuosidad. Con simples soluciones de sosa cáustica, aun en exceso, no se obtiene el efecto deterativo del jabón.

Un jabón es deterativo cuando se disuelve en el agua, y por lo tanto los jabones de sólo estearina, que son insolubles en el agua (p. ej. los jabones de sólo sebo) no son deterativos en frío, sino sólo en caliente; en cambio, los jabones blandos formados en preponderancia por oleato sódico

veteados que no podían entonces ser adulterados, y se explican las diversas leyes promulgadas en Francia contra los jaboneros sofisticadores, que en 1790 con sus fraudes provocaron una protesta general de la población y una instancia por parte de todas las lavanderas de Marsella, dirigida a los diputados de los Estados Generales, para protestar *«contra la sofisticación del jabón blanco y contra los malhechores que lo adulteran para aumentar su peso»*. Después de transcurridos más de 120 años, parece que las cosas no han cambiado mucho, porque desde 1850, cuando se introdujo el uso del aceite de palma y de coco, el público consumidor no ha dejado de pagar mucha agua por jabón.

(jabones de aceite de oliva o de aceite de coco) solubles en agua fría, son deteritivos aun en frío,

G. Castelfranco (1909) cree que la acción deteritiva es en parte debida a la afinidad entre jabones neutros y grasas y ácidos grasos, que conduce a la formación de jabones ácidos que dan espuma y, por lo tanto, fácil emulsión y eliminación de las substancias extrañas; así, si sobre un objeto se ha extendido una gruesa capa de jabón, no es fácil quitarlo con agua, pero basta untarlo ligeramente con aceite para poderlo disolver rápidamente con agua; así también las manos embadurnadas de alquitrán o de aceite mineral se lavan difícilmente con agua de jabón, pero si antes se untan con un poco de aceite de oliva, se lavan fácilmente.

Según Plateau y Hillger (1903), la potencia deteritiva y por lo tanto la formación fácil de espuma depende de la mayor *viscosidad superficial* de las soluciones del jabón.

Spring (1910) demostró que el jabón ejerce acción deteritiva aun sobre substancias que no contienen grasas (p. ej. negro de humo previamente desengrasado), porque éstas descomponen el jabón formando un jabón ácido que se aglutina con él por un verdadero fenómeno de *adsorción*; en efecto, si se filtra una suspensión acuosa de negro de humo, éste tiñe el papel porque es adsorbido por la celulosa, mientras que si el negro de humo se mezcla con una solución jabonosa, filtra sin teñir el papel, porque el compuesto de adsorción entre jabón y negro de humo es más estable que el compuesto entre negro de humo y celulosa.

En cuanto al estado del jabón en sus soluciones concentradas, no disociadas, parece demostrado que se encuentra en estado coloidal, porque el aumento de concentración no produce la elevación del punto de ebullición y éste oscila alrededor de 100°; y también la conductibilidad eléctrica es muy pequeña. Pero en solución muy concentrada, según Mc. Bain y Taylor (1910), el jabón no sería coloide, porque conduce la corriente eléctrica.

La solubilidad de casi todos los jabones en agua disminuye rápidamente, hasta producir la separación completa, cuando se agregan sales solubles que no descomponen el jabón, como p. ej. NaCl, KCl, SO_4Na_2 , NH_4Cl , CO_3Na_2 , y también NaOH, etc.; y esto sucede porque cambian la densidad de la solución y su grado de disociación. En este hecho se funda la *saladura* y la *liquidación* del jabón durante la fabricación, pero desde el punto de vista práctico, se debe tener presente que si las grasas o ácidos grasos empleados en la fabricación del jabón contienen *oxiácidos*, éstos son casi perdidos para el fabricante, porque no se separan como jabones insolubles mediante la saladura o la liquidación y pasan en gran parte a las sublejías. Por tal motivo en el comercio de las materias grasas se tiene hoy en cuenta el % de oxiácidos grasos (menos solubles en bencina que las grasas o los ácidos grasos ordinarios).

Los jabones sódicos son más estables que los potásicos y amónicos, de suerte que las sales sódicas desalojan *en parte* al potasio y al amonio de los respectivos jabones, con formación parcial de jabones sódicos.

Los jabones alcalinos son precipitados por las sales solubles de los metales alcalino-térreos, térreos y pesados, en estado de jabones metálicos

insolubles. Los ácidos energicos separan de los jabones los correspondientes ácidos grasos, más débiles.

Los jabones alcalinos son generalmente solubles en alcohol e insolubles en éter, en bencina de petróleo y en benzol. Evaporando la solución alcohólica queda un *jabón transparente*.

En la saponificación de las grasas se obtiene siempre en conjunto un aumento de peso, porque cada molécula de glicérido fija tres moléculas de álcali o de agua. Si tomamos una grasa cuya mezcla de glicéridos tenga un peso molecular medio de 880, reaccionará con 120 de NaOH (3 moléculas; o sea 13,6 de NaOH por 100 de grasa) formando un peso total de 1000, siendo 92 el peso de la glicerina y 908 el del jabón puro sin agua; o lo que es lo mismo: de 100 Kg de grasa se pueden obtener teóricamente unos 10,5 Kg de glicerina y 102 Kg de jabón; pero en la práctica, durante la elaboración, se pierden de 1,5 a 2 Kg de glicerina y se producen en cambio de 140 a 160 Kg de jabón comercial, a causa del agua que éste retiene. Los jabones potásicos son más *blandos* que los sódicos y los jabones de ácidos grasos líquidos son menos *duros* que los de ácidos grasos sólidos.

En la fabricación de los jabones se puede partir de los ácidos grasos obtenidos de las grasas por los procedimientos que hemos expuesto, o partir de las grasas sin previa preparación. En el primer caso se realiza la saponificación con carbonato sódico y se completa (porque con el carbonato la saponificación en la práctica llega sólo a 90 %, aproximadamente) con sosa cáustica; en el segundo caso se hace directamente con soluciones concentradas de sosa cáustica, en caliente, porque el carbonato sódico no puede disociar los glicéridos, y la pequeña cantidad de carbonato que siempre contiene el hidrato sódico se pierde porque es separado por las siguientes operaciones de *saladura*, etc.

Ya hemos explicado en la página 588 el procedimiento de descomposición en autoclaves de las grasas, mediante amoníaco y cloruro sódico, estudiado por *Lenchs* (1859), *Witelw* (1876), *Buisine* (1883), *Polony* (1882) y perfeccionado por *Garelli*, *Barbé y de Paoli* (D. R. P. 209537 de 1906), para llegar directamente al jabón sódico, con formación de cloruro amónico, del cual se puede recuperar el amoníaco de la manera ordinaria. Según la misma patente, de los jabones amoniacaes se pueden separar en gran parte los *ácidos grasos sólidos* de los líquidos, descomponiendo gradualmente dichos jabones con vapor de agua; primero se descomponen los jabones amoniacaes de los ácidos grasos sólidos. La separación se puede hacer también con agua fría, la cual disuelve casi exclusivamente los jabones amoniacaes de los ácidos grasos líquidos (*oleatos*).

En la fabricación del jabón con grasas o aceites se distinguen diversas fases características e importantes: 1.^a, el *empaste* de la grasa con la solución alcalina; 2.^a, el *empaste* en caliente para separar en parte el jabón del exceso de agua; 3.^a, la *saladura* para hacer insoluble el jabón y *destacar*lo o separarlo de la lejía que así se obtiene bajo la capa de jabón; 4.^a, la *cochura* para saponificar los últimos vestigios de grasa, para eliminar la espuma y el exceso de agua que contiene el jabón, y para recoger éste en una masa perfectamente homogénea; 5.^a, en muchos casos se procede finalmente a la *liquidación*, es decir, al tratamiento último con soluciones

diluidas de álcalis o de carbonato sódico, que separan mejor las últimas impurezas (jabones de alúmina y de hierro), evitando así la parcial veteadura, y ceden al jabón la cantidad de agua necesaria para un determinado tipo comercial y le comunican además un aspecto más homogéneo (1).

Un jabón bien liquidado contiene 35-40 % de agua y sólo 0,20-0,36 entre sales y álcalis libres. Si en el jabón queda un exceso de sosa cáustica libre, ésta durante la inmediata desecación

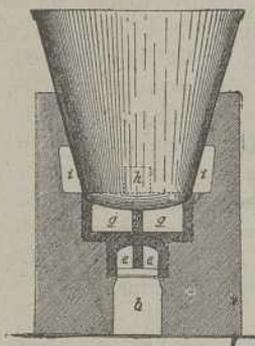


Fig. 251.

forma fácilmente en la superficie abundantes *eflorescencias* de carbonato sódico (por el anhídrido carbónico que existe en el aire). Para evitar un inconveniente tan grave, es algunas veces preciso verificar repetidas liquidaciones con soluciones de carbonato sódico, porque si de éste queda un poco en el jabón, por desecación se forma solamente un ligero polvillo en la superficie, fácilmente eliminable. Algunos agregan al jabón un poco de grasa no saponificable (p. ej. grasa de lana) o también aceite mineral denso y así la sosa cáustica queda preservada del contacto directo con el aire.

Las calderas para la fabricación del jabón habían sido en gran parte de mampostería; hoy día son casi en todos lados de hierro con calefacción a fuego desnudo o con vapor directo e indirecto, como representan las figuras 251, 252, 253 y 254. Las pequeñas calderas tienen una capacidad de 10 a 20 hectolitros, las grandes de 100 a 400 hectolitros.

Por cada 100 Kg de grasa a saponificar se calcula una capacidad de 500 litros para la caldera.

(1) La *liquidación* se verifica bien cuando el jabón contiene una cantidad determinada de agua, correspondiente a 10 moléculas de agua por una molécula de oleato sódico, y no más (es decir, 40,5 % de agua; o bien 16 moléculas, o sea 48,5 % para el estearato sódico). Si el jabón es más concentrado queda muy viscoso y opone demasiada resistencia a la precipitación de las impurezas y de las gotitas de soluciones salinas y cáusticas; dándole, en cambio, por la liquidación, la cantidad necesaria de agua (procediendo con este objeto a la *concentración* de las lejías, pues sólo de ella depende la proporción de agua en el jabón), una pequeña porción de jabón se disuelve, la masa se vuelve más fluida y con el reposo las impurezas pueden fácilmente deslizarse hasta el fondo.—Los jabones demasiado insolubles en las soluciones salinas o en las lejías se liquidan difícilmente, y aun a veces no se pueden liquidar (jabones de colza, de sésamo, de linaza, de adormidera, etc.), pero si se mezclan con jabones fácilmente solubles (coco, ricino, etc.), se pueden obtener liquidaciones perfectas. Por otra parte, hay que evitar que el jabón adicione demasiada agua, porque entonces se adhiere a las paredes de la caldera, no transmite bien el calor a la masa interna, hierve difícilmente, la liquidación no es fácil y la composición resulta poco homogénea. Conviene evitar también remover la masa, para que el jabón no aprisione mucho aire, pues éste también dificulta la liquidación. Terminada ésta, y después del reposo, se forma en la caldera una delgada capa espumosa superficial, a la cual sigue la gruesa capa de jabón puro, homogéneo, bien separado de la lejía, y antes de ésta se encuentra una capa delgada, irregular y gelatinosa, de jabones más solubles (de oxiácidos), y jabones de calcio, magnesio, hierro y otras varias impurezas insolubles en las sublejías (materias colorantes, albuminoides coagulados, etc.): esta masa forma el desecho o *borras*.

Existen calderas provistas de agitadores de variadas formas, pero en muchas jabonerías se practica todavía la agitación a mano con palos o espátulas de madera.

Para saponificar 100 Kg de grasa o de aceite se requieren teóricamente unos 136 Kg de NaOH, pero en la práctica se emplea algo más. El jabón de sebo se prepara del siguiente modo: Se pone el sebo en la caldera con la cuarta parte aproximadamente de la sosa cáustica necesaria, en forma de solución a 10° Bé, se calienta lentamente y se agita; primero se forma una emulsión y después va saponificándose, comenzando la masa a ligarse o unirse (homogeneizarse), aumentando un poco de volumen e hirviendo

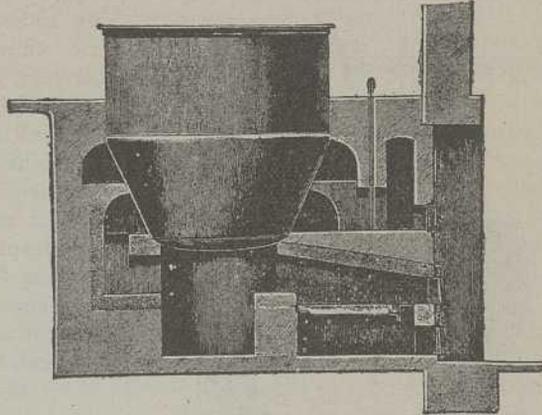


Fig. 252.

lentamente; sobre la espátula se presenta la masa como una gelatina, que ya no separa lejía, y el jabonero advierte que ha ocurrido la fijación del álcali, porque probando el jabón con la punta de la lengua ya no se percibe el sabor cáustico, ardiente, de la

sosa cáustica. Pero mucha grasa no está todavía saponificada y por esto se agrega a pequeñas dosis una solución caliente de sosa cáustica a 12-14° Bé (segundo empaste) hasta que la masa agitada e hirviendo se densifica, se vuelve clara y homogénea y cae de la espátula en cintas transparentes. Llegados a este punto, para saber si se ha agregado el álcali en la proporción exacta, se vierte un poco de jabón sobre una placa de vidrio: si se forma primero un borde sólido, blanco, alrededor de la gota de jabón, mientras la masa interna se mantiene casi transparente hasta la casi completa solidificación, queda probado que toda la grasa está saponificada y no hay exceso de

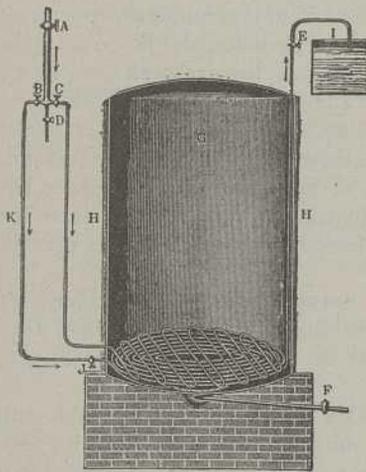


Fig. 253.

álcali; pero si el borde se presenta súbitamente griseo y la masa se vuelve de pronto turbia, será señal de que hay grasa por saponificar y falta de álcali; y si aun sin antes solidificarse el borde, toda la masa se cubre de pronto de una película blanquecina, existirá exceso de álcali, y este exceso se corregirá añadiendo a la masa de la caldera un poco de sebo

fundido. Así corregida la pasta cológena, que tiene un sabor ligeramente ardiente, se continúa hirviendo con más fuerza hasta que pierde el agua precisa para formar una pasta homogéneamente hilante a la espátula.

En este punto, conviene provocar la *separación* del jabón de la parte líquida, mediante la adición de sal sólida (4 a 8 % del peso de la grasa) o en solución concentrada (20-22° Bé) en varias dosis. La primera adición vuelve a la masa más fluida, pero con las adiciones sucesivas la masa se espesa y finalmente flota sobre la lejía líquida, que se puede descargar (*sangrar*) por la espita inferior o por sífón después de algunas horas de reposo. Cuando las aguas de que se dispone son duras, a la solución de sal se agrega un poco de carbonato sódico.

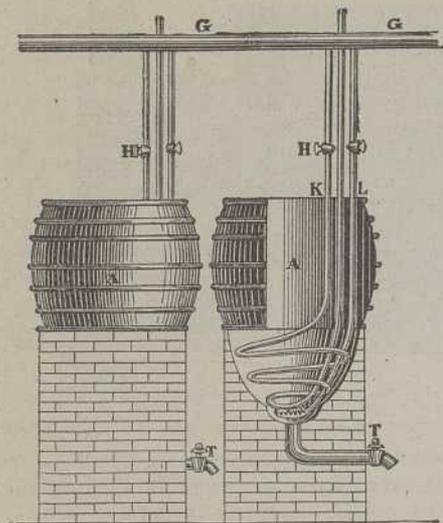


Fig. 254.

las sublejas contendrían jabón disuelto y su separación del jabón no sería limpia, porque entre uno y otra se formaría una tercera capa constituida por una masa irregular, gelatinosa, que aumentaría la proporción de borras y disminuiría el rendimiento; en cambio, con demasiada sal, la masa jabonosa se separa rápidamente y en gruesos grumos que retienen lejía. Si la operación ha sido bien ejecutada, el jabón se adhiere a la espátula en masas coposas, blandas, y comprimiendo una porción entre los dedos, presenta cierta consistencia, no abandona líquido y da una escama seca, dura y no pegadiza.

Algunos jabones, por el repetido tratamiento con soluciones de sal, pierden una porción de su álcali combinado, a causa de la fácil disociación, y en tales casos se agrega un poco de sosa cáustica a las soluciones de sal.

Sigue ahora la *cochura* (algunos hacen preceder a esta operación un nuevo tratamiento en caliente con lejías muy débiles de 4-6° Bé y un poco de sal, decantando la subleja después del reposo), es decir, se tapa la caldera, se hace hervir vivamente, procurando que no rebose la masa espumosa superficial, agitándola, si fuese preciso, con la espátula; así se concentra la poca lejía restante y se separa más fácilmente, y el jabón se vuelve cada vez más denso, perdiendo casi toda el agua (retiene sólo 15-35 %); en la superficie las burbujas de espuma van haciéndose mayores y después desaparecen completamente, mientras se delinean anchas placas, y las grandes

Las sublejas no deben tener sabor ardiente, sino salado y casi dulzaino por la glicerina que contienen; su densidad debe ser por lo menos de 7 a 8° Bé (para jabones de coco, palmisto, aceites oxidados, etc., de 16 a 24° Bé). Si se hubiese empleado poca sal,

burbujas de vapor que se forman en el fondo de la caldera atraviesan ruidosamente la masa jabonosa siempre más densa, produciendo en la superficie fuertes resoplidos: con un último golpe de fuego o de vapor, el jabón queda terminado; una pequeña porción, comprimida con el pulgar sobre la palma de la mano, da una pasta consistente, seca, plástica, mórbida, pero no pegadiza.

El jabón quedaría así pronto a ser pasado a los moldes, pero a menudo, una vez separada la última sublejía, se procede a la *liquidación* agregando poco a poco al jabón de la caldera una lejía débil de sosa cáustica (3 a 6° Bé o bien solamente agua caliente si el jabón hubiera retenido primero álcali en exceso, o aun soluciones debilísimas de carbonato sódico), calentando todavía y agitando lentamente hasta tener una masa más fluida, menos granulosa y perfectamente homogénea; se deja en reposo durante un día cubriendo bien la caldera y después se pasa el jabón a los moldes o a las cubas de solidificación.

Algunos fabricantes, para obtener jabones blancos agregan a la masa, antes de descargarla en los moldes, 0,2 a 0,3 % de hidrosulfito sódico.

Generalmente no se fabrican jabones de sebo puro, porque son preferidos los jabones preparados con variadas mezclas de grasas y aceites, por ejemplo, con aceite de palma, aceite de oliva, oleína, etc., pero entonces varía también la concentración de la lejía de sosa cáustica, porque, por ejemplo, los jabones de aceite de oliva requieren lejías hasta de 25° y aun de 28° Bé, que a veces evitan la saladura.

Los *jabones de Marsella* se preparaban antes con sólo aceite de oliva y lejías primero diluídas y cada vez más concentradas; pero ahora se agrega generalmente aceite de algodón, de cacahuete, de coco, de palmisto, etc., y se trabaja con los procedimientos generales usados para los otros jabones, tanto para producir el jabón blanco, como el veteadado de Marsella.

Jabones de ácidos grasos o de oleína. La *oleína* o *elaina* o ácido oleico comercial, se presenta como líquido más o menos denso, más o menos teñido desde el amarillo claro hasta el pardo obscuro. Es menos obscura la oleína de saponificación de grasas puras en autoclaves y que resultan por expresión de la estearina (*oleína de saponificación*) o de desdoblamiento enzimático o catalítico (*oleína catalítica*), y en cambio la procedente de grasas impuras (grasa de huesos, etc.) o de desdoblamiento con ácido sulfúrico es generalmente muy obscura y se separa por la destilación de los ácidos grasos (*oleína de destilación*). Si una oleína contiene más de 3 % de sustancias no saponificables, es seguramente oleína de destilación (1-9 %), pero si contiene menor cantidad, no se puede afirmar con seguridad que sea oleína de saponificación, porque por los procedimientos modernos de destilación se obtienen también oleínas casi privadas de sustancias no saponificables.

La oleína contiene siempre disueltas cantidades mayores o menores de grasas neutras, pero más especialmente de ácidos grasos sólidos (5 a 20 %: palmítico, esteárico, etc.), pero debe tener un número de yodo comprendido entre 75 y 85 y un número de ácido por lo menos de 179 (unos 90 % de ácidos grasos expresados en ácido oleico).

La oleína de saponificación se pagaba a un precio inferior en pocas

pesetas al del sebo, y la oleína de destilación se vendía a algunas pesetas menos que la de saponificación (60-70 pesetas el quintal); además de destinarla a la fabricación del jabón, se usa también para untar la lana que debe ser cardada o peinada.

Del ácido oleico puro y de sus propiedades hemos hablado ya en la página 447.

La fabricación del jabón partiendo de los ácidos grasos (pág. 663 y sig.), aunque no da glicerina, presenta otras ventajas económicas notables, pues permite una rapidez mayor de saponificación con menor consumo de combustible y permite emplear el carbonato sódico, más económico, en lugar de la sosa cáustica.

100 Kg de oleína requerirían unos 19 Kg de carbonato sódico en vez de 13,5 Kg de sosa cáustica, pero en la práctica se usa el 90 % de la sosa requerida y se completa la saponificación con sosa cáustica para transformar también las pocas grasas neutras que contiene siempre la oleína impura del comercio. En la caldera, ancha y poco profunda, se prepara toda la solución concentrada caliente (aproximadamente 30 %) de carbonato sódico y se va añadiendo poco a poco en delgado chorro la oleína; se prosigue agitando y calentando la masa con un chorro de vapor directo para hacer desprender el anhídrido carbónico e impedir que la espuma suba y rebose, lo cual se evita mejor agregando ya al principio un poco de sal a la solución de sosa cáustica a 15-18° Bé y se procede a hervir, salar y cocer como en el procedimiento general descrito para el sebo. El jabón de oleína pura recién preparado es algo blando, pero con el tiempo se seca y endurece y toma un color amarillo pardusco, más claro que el del jabón fresco.

Cuando se preparan jabones con oleína y otras grasas, primero se saponifican éstas y después se agrega la oleína.

Jabones resinados. Han adquirido gran importancia y casi todos los fabricantes de jabones los elaboran. La *colofonia* (v. tomo II) contiene varios ácidos que le comunican un carácter casi igual al de los ácidos grasos, dando jabones análogos, que con el agua forman mucha espuma y mezclados con los jabones de las grasas ordinarias rebajan considerablemente el precio de los mismos, porque la colofonia sólo costaba antes de la guerra de 1914 de 18 a 35 pesetas el quintal.

La saponificación de la resina se produce con lejías algo concentradas (también para evitar un exceso de espuma), pero conviene partir de grasas puras y de resina pura (con número de saponificación de 160-180) y al final de la saponificación conviene liquidar bien el jabón, de manera que no quede un exceso de álcali en la masa, el cual produciría luego *eflorescencias* (evitables a veces con la adición de un poco de silicato sódico al fin de la fabricación).

La resina se puede agregar en polvo directamente a la grasa fundida, pero más a menudo se agrega cuando las otras grasas han sido saponificadas, saladas y libradas de las sublejías; entonces se agrega la lejía concentrada de sosa cáustica (100 Kg a 20° Bé, ó 90 Kg a 25° Bé por 100 Kg de resina) y después, poco a poco, la resina desmenuzada, calentando y agitando y haciendo hervir hasta que la espuma casi ha desaparecido y la

masa jabonosa está bien separada de la sublejía, y aplastada entre las manos presenta la debida consistencia, como se ha visto para el jabón de sebo; se separa entonces la sublejía, se liquida con un poco de agua hirviente, se deja en reposo por 12 ó 24 horas y luego se hace solidificar en los bastidores o moldes ordinarios.

Un buen jabón resinado no debe contener más de 40 % de resina, pero a menudo se halla jabón con 100 % con respecto a la grasa; en diversas circunstancias se ha discutido si el jabón resinado se debía considerar como sofisticado; claro está que los fabricantes sostienen la negativa; aunque en varios Congresos se ha tratado de fijar límites (10, 20 ó 30 %) nadie los ha respetado jamás. Lo justo sería que por corrección y lealtad comercial, en cada jabón estuviese indicado claramente el contenido en resina, estampándolo sobre los mismos panes, y entonces no cabría hablar de sofisticaciones o fraudes.

Jabones de empaste son los que no han estado sometidos ni a la separación de la lejía, ni a la saladura, ni a la liquidación y por lo tanto se mantienen amasados homogéneamente con la lejía empleada y con la glicerina separada de las grasas; por esto deben éstas ser puras, pues de lo contrario las impurezas quedan en el jabón y lo tiñen. Los aceites empleados son especialmente los de coco y de palmisto porque tienen la propiedad de incorporarse o mantenerse disueltos en un gran exceso de álcalis y de sales y de dar jabones duros aunque retengan grandes cantidades de agua (200-300 %). Se fabrican en frío y en caliente; en general son jabones baratos, porque pueden ser resinados, y además de poderse cargar con agua abundante, pueden estarlo de sal, silicato, talco, harina, etc. Las soluciones de sal o de sosa cáustica a 20° Bé., aun en exceso, facilitan el endurecimiento, mientras el carbonato potásico mantiene cierta morbidez y lustre. El silicato y la sal se agregan al final de la operación, mezclados con sosa cáustica caliente, manteniendo la masa a la temperatura de 90-95°. El modo de operar es siempre el ordinario, es decir, se pone en la caldera parte de las lejías cáusticas y carbonatadas, se agrega la grasa, se calienta, se agita con la pértiga hasta la ebullición, se agrega el resto de lejía y por último, poco a poco, la solución de sal o de silicato; se agita, se deja en reposo con la caldera cerrada durante la noche y hasta la temperatura de 75°, después se espuma y se hace entriar en moldes o artesas (1).

(1) He aquí algunas mezclas para obtener elevados rendimientos:

Rendimiento	Aceite de coco	Palmisto bruto	Palma	Sebo	Resina	Sosa cáustica 26° Bé	Carbonato potásico 25-30° Bé	Sal 20-22° Bé	Sal 8-10° Bé	Silicato sódico
unos 250 %	Kg 90	[o 90 Kg]		10		60	65	40		
» 300 »		100				60	100	65		
» 300 » resinado	» 50	40	20		15	60	65	65		
» 400 »	» 100	[o 100 Kg]				60	100	100	50	30
» 800 »	» 100	[o 100 Kg]				80	260 (a 20°)	200	60	
» 1000 »	» 100					150-160 a 22°				800

Los jabones de empaste se preparan con frecuencia también en frío, mezclando el aceite de palmisto o de coco con la cantidad teórica de lejía concentrada (para el coco 50 % de lejía a 38° Bé), la cual saponifica con elevación espontánea de temperatura, aun en frío, a aquellos aceites o a cualquier otro que estuviere mezclado con ellos (sebo, aceite de algodón, de cacahuete, resina, etc.); se carga comúnmente con silicato, talco, cloruro de sodio, etc.

X

Jabones jaspeados o veteados. Hasta hace 30 ó 40 años los jabones jaspeados, tipo Marsella, se preparaban con aceite de oliva, y el veteado se producía agregando al jabón, antes o después de la saladura, sulfato de hierro u óxido rojo de hierro, o ultramar, etc. (0,2 a 0,6 % de la grasa), vertiéndolo en las artesas de solidificación a la temperatura de 75-80°, y dejándolo enfriar lentamente (4-6 días).

El jaspeado se producía bien, solamente con la condición de que el jabón no contuviere más de 32,5 a 34 % de agua. Esto constituía una garantía para el público consumidor, que prefería los jabones jaspeados para no verse engañado con otros jabones recargados de agua. El jaspeado del jabón de aceite de oliva se produce bien si el jabón no contiene más de la cantidad citada de agua y de materias colorantes y tampoco más de 2 % de sal, porque así adquiere la fluidez estricta para presentar a la temperatura de solidificación la resistencia o viscosidad necesarias para retener las pequeñas partículas coloradas (jabones de hierro, de alúmina, de manganeso y de hidratos metálicos de color), las cuales van agrupándose en manchas y vetas, mientras las gotículas de lejía o de sales solubles se separan en el fondo siguiendo la ley de la gravedad. Aumentando la cantidad de agua, se altera el equilibrio, se modifica la fluidez y las materias colorantes se sedimentan. Pero si al aceite de oliva se mezclan otras grasas sólidas, la consistencia requerida se consigue hasta con 50 % de agua. Con las grasas de coco, de palmisto y de palma se obtienen jabones veteados hasta con más de 70 % de agua, que retienen también una mayor cantidad de álcali. Pero estos jabones no deben contener más de 2 % de carbonato sódico ni más de 10 % de sales disueltas, para que no se produzcan eflorescencias al desecarse.

Un tipo de jabón veteado que se prepara a menudo con rendimiento de 180-200 % es el obtenido con partes iguales de aceite de oliva al sulfuro y de grasa de coco o de palma; se prepara aparte el jabón de aceite de oliva hasta la separación de la sublejía, para expulsar las impurezas, y después se agrega este jabón a la caldera en que se ha saponificado en caliente la grasa de coco con sosa cáustica a unos 20° Bé y con la adición de casi 13 % de carbonato sódico disuelto en agua. Para que los jabones de coco o de palma no produzcan eflorescencias al desecarse, Unger demostró en 1869 que no debían contener más de 43 % de carbonato sódico, respecto al peso de la grasa de coco que entra en el jabón (es decir por 4 moléculas de jabón puro de coco, una molécula de carbonato sódico). La mezcla de ambos jabones se lleva a la ebullición y se va agregando 4 a 5 % (referido a la grasa total) de solución de cloruro de sodio a 24° Bé, prosiguiendo el caldeo hasta que la pasta hierve fácilmente sin adherirse a las paredes, y el vapor se desprende produciendo en

la superficie de jabón vetas en relieve o grietas y crestas en forma de rosas; el jabón, batido entonces con la espátula, da un sonido seco, no produce burbujas, se separa de la espátula en forma de anchas láminas que se cubren de un velo seco; sobre un cristal se forma también una película sólida, bajo la cual se mantiene el jabón fundido; y entre los dedos no forma hilos, porque tiende a solidificarse. Es importante atender a que no exista exceso de sosa cáustica (nunca más de 0,2-0,3 % y mejor neutro) como en los jabones liquidados; si conviene, se elimina el exceso agregando la cantidad calculada de aceite de coco, o la cantidad de ácido clorhídrico calculada por valoración. Llegado ese momento, se agrega la materia colorante, se agita bien, se deja enfriar a unos 75° y se vierte en las artesas de gran capacidad (10 quintales por lo menos) para producir un enfriamiento lento (hasta revistiéndolas en invierno de paños) y en consecuencia un hermoso veteado.

Estos jabones jaspeados de gran rendimiento se conocen con el nombre de *jabones de Eschwege* y años atrás tuvieron gran boga; aun hoy día son de gran consumo porque tienen un poder detergente superior al de los jabones liquidados, por la riqueza en carbonatos alcalinos; se secan más rápidamente que los jabones resinados y su dureza es preferida por las lavanderas, porque así no se gasta tanto aunque froten fuertemente la ropa.

El veteado se forma en los jabones muy probablemente por las mismas leyes que se cumplen en la solidificación de las aleaciones metálicas (*soluciones sólidas*) y basta observar las ilustraciones que figuran en la *Química inorgánica* (tomo II, págs. 7, 441, 475 y 477) para recibir impresión semejante a la del veteado de los jabones.

Cuando se desea obtener un veteado en forma de *almendras*, en el jabón semisólido vertido en las artesas se hace correr verticalmente y paralelamente a las paredes una varilla de hierro de 12-15 mm de diámetro, de manera que produzca una especie de corte longitudinal; así se va dividiendo la masa por secciones longitudinales paralelas entre sí y distantes 4 a 6 cm; luego, con la misma varilla, se practica otra serie de secciones, perpendiculares a las primeras, es decir, paralelas al otro par de paredes de la artesa. Al solidificarse completamente la masa, se llena de manchas oscuras, en forma de almendras, dispuestas como las hojuelas de acacia.

Hábiles obreros o máquinas especiales producen con hierros adecuados otros movimientos o cortes en la masa aún no solidificada, obteniéndose así jaspeados variadísimos.

En los jabones de Eschwege se usan mezclas de varias grasas; por ejemplo: 20-25 % de sebo, 25-30 % de grasa de huesos, 10-15 % de aceite de algodón, 20-40 % de aceite de palmisto ó 20-30 % de aceite de coco. El rendimiento es ordinariamente de 205 a 215 y también se puede cargar el jabón con silicato (10-12 %).

Jabones transparentes. Obteníanse antes disolviendo los jabones comunes en alcohol; este último se evaporaba y el residuo transparente se colaba en los moldes. Más tarde se redujo el consumo de alcohol agregando glicerina, y hoy día los jabones transparentes, llamados de glicerina, se

obtienen de mezclas de grasas y aceites decolorados de ricino, sebo, linaza y coco, con adición de glicerina y de 20-30 % de azúcar o glucosa, que aumenta la transparencia.

A esta mezcla fundida en calderas se agrega la lejía de sosa cáustica a 30-36° Bé; se agita hasta formar una emulsión homogénea, se agrega entonces 2-5 % de alcohol, se mezcla, se calienta a 75°, se enfria a 50° y se vierte en moldes. Algunos de estos jabones contienen también hasta 40 % de resina clara (1).

Jabones blandos. Son generalmente jabones potásicos de aceite de linaza, de oleína y en verano también de aceite de algodón, de colza, de sésamo, de palma o de pescado.

Ora se fabrican transparentes (lisos o abigarrados), ora blanquecinos o amarillentos. Por 100 Kg de grasa se emplean unos 160 Kg de potasa cáustica a 24° Bé, y se tiene un rendimiento hasta de 235 %; con parte de sosa cáustica se obtiene un jabón más duro, pero disminuye el rendimiento. Se puede agregar también 10-15 % de resina ó 10-15 % de aceite; en general, estos jabones contienen carbonatos.

La cochura se hace de la misma manera que antes hemos explicado, hasta que desaparece la espuma y una prueba sobre una placa de cristal se mantiene transparente por algún tiempo, sin cubrirse de película, y por enfriamiento se enturbia en los bordes y presenta pequeñas venas de lejía. Si la prueba queda transparente y no se presentan estas venas quedará probada la falta de álcali.

Actualmente se emplean mucho unos jabones blandos que tienen incorporados granitos blancos producidos por la adición de sebo o estearina, que cristalizan después en granos esparcidos por la masa del jabón, por enfriamiento durante 4 a 8 semanas. Estos *jabones blandos granulados* dan un rendimiento hasta de 240 %.

La fabricación de jabones sódicos tratando los glicéridos por el procedimiento de Kребitz mediante cal y carbonato sódico, ya se expuso en la página 663.

Enfriamiento y solidificación. El jabón que se separa de las calderas se hace enfriar en grandes cajas, o *artesas*, o moldes, antes de madera y ahora de palastro, propuestos por *Krull* en 1876 (fig. 255), de paredes fácilmente desmontables mediante bridas y por lo tanto de ajuste perfecto: a veces van montados sobre tres ruedas. Para impedir que eventuales impu-

(1) *Wolff* (1920) para obtener jabón transparente sin alcohol, calienta la mezcla de las grasas a 55°, agrega luego la solución de sosa cáustica, calienta y cuando la saponificación es completa, agrega una solución de azúcar y después una de nitrato potásico y de carbonato sódico. Conseguida la mezcla completa, deja enfriar a 65°, separa la espuma, agrega el color y el perfume necesarios y vierte en los moldes. *Wolff* usa una mezcla de 75 Kg de aceite de coco, 60 Kg de sebo, 60 Kg de aceite de ricino o de cacahuete, y después 100 Kg de lejía de sosa cáustica a 39° Bé, 4 Kg de nitrato potásico y 16 Kg de sosa en cristales disueltos en 15 Kg de agua, 60 Kg de azúcar disueltos en 60 Kg de agua, 10 Kg de glicerina y una mezcla de 4 Kg de cloruro potásico con 4 Kg de carbonato potásico, 4 Kg de sosa en cristales, 8 Kg de sal, todos disueltos en 64 Kg de agua.

rezas vengan a depositarse en un solo punto produciendo vetas, la pasta de jabón contenida en el molde se remueve con palos de madera hasta que

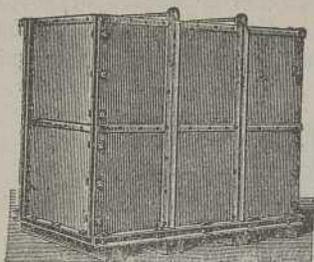


Fig. 255.

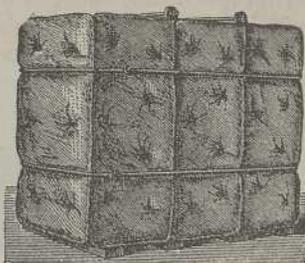


Fig. 256.

comienza a solidificarse; en cambio, si se quiere obtener una solidificación lenta y gradual (para jabones veteados), especialmente en invierno, se reviste el molde con colchones de paja o colchones de lana (figura 256). La capacidad de las artesas varía entre 100 y 6000 Kg y la solidificación, según la masa y la cantidad de jabón, dura una o varias semanas; después se separan las paredes del molde, y el grueso bloque se corta en porciones prismáticas regulares, valiéndose de alambres de acero de los cuales se tira mediante maquinillas de manubrio y ruedas dentadas aplicadas a diversos puntos del bloque (fig. 257). Los prismas se pasan a un carro cuya

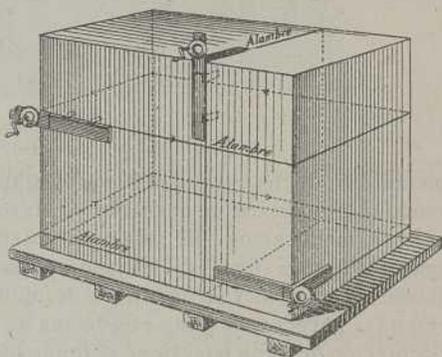


Fig. 257.

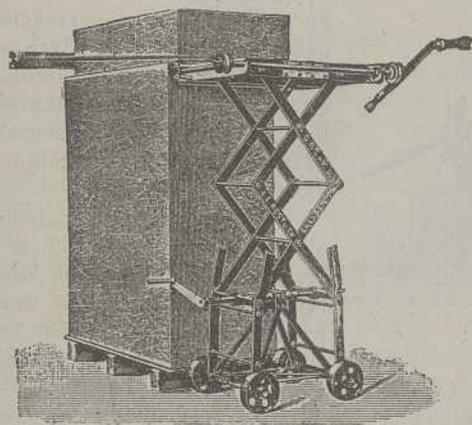


Fig. 258.

plataforma puede subirse y bajarse como representa la figura 258 y se transportan a las máquinas cortadoras, disponiendo el bloque entre *A* y *B* (figura 259) y empujándolo con el plato *A*, por medio de la rueda dentada *R* contra el bastidor *B* de alambres de acero cruzados (y correderos a voluntad); así resultan varios largos prismas que se sitúan entre *B* y *C* y se empujan contra el bastidor *C* de hilos verticales, obteniéndose así las barras de

jabón del tamaño que se exige en el comercio. Existen formas varia-

dísimas de estas máquinas cortadoras, con bastidores fijos o bastidores móviles.

En estos últimos años se ha hallado también la manera de preparar directamente las barras de jabón, partiendo del jabón caliente, en cuanto se separa de la caldera, sin pasarlo a los moldes y sin usar las máquinas

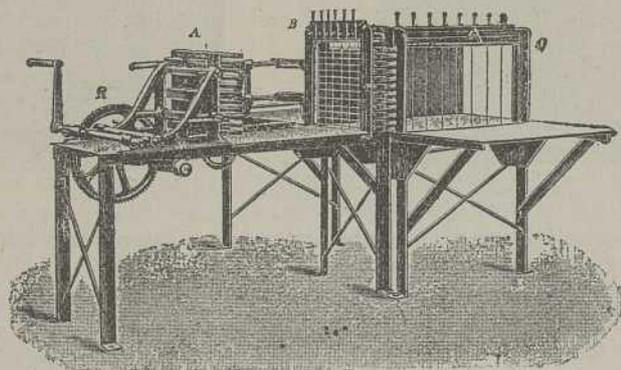


Fig. 259.

cortadoras de los grandes bloques, ganando así mucho tiempo, disminuyendo la proporción de desechos y retazos y abreviando también la subsiguiente maduración. El jabón se enfría y comprime rápidamente en el aparato *Klumpp* (fig. 260). El jabón se pasa de la caldera al recipiente de dobles paredes *L* y se mantiene líquido haciendo circular agua caliente entre las paredes; el plato *c* en forma de cajón de dobles paredes para la circulación de agua fría, tiene el fondo movable (placa metálica *h*) apoyado sobre el pistón de una bomba hidráulica *K*. Abriendo una espita, el jabón líquido llena la caja *c* y entonces, por medio del volante, se hace llegar a la superficie del jabón la gruesa placa *a* en cuya parte interna circula agua fría y que está mantenida en posición horizontal gracias a las cuatro columnas *N* de la prensa.

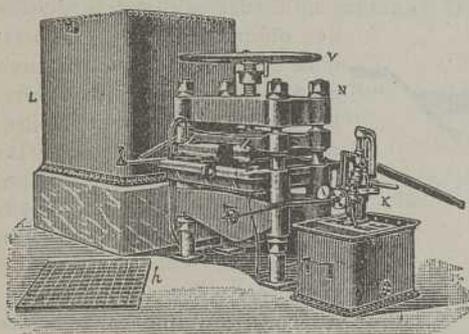


Fig. 260.

líquido llena la caja *c* y entonces, por medio del volante, se hace llegar a la superficie del jabón la gruesa placa *a* en cuya parte interna circula agua fría y que está mantenida en posición horizontal gracias a las cuatro columnas *N* de la prensa.

Fijada esa placa y cuando el jabón comienza a solidificarse, se empieza a producir con la prensa hidráulica *K* una presión de 50 atmósferas, y cuando está ya frío y sólido,

una presión de 250 atmósferas. Después de esto se levanta la placa superior, y la misma presión ejercida por la prensa hidráulica eleva la placa *h* que lleva la masa de jabón sólido, frío y compacto. Con la máquina cortadora de los panes, se obtienen en seguida las barras de jabón prontas a ser entregadas al comercio, y que aun al aire pierden muy poca agua.

La maduración o desecación del jabón, para darle el grado de humedad establecido por las exigencias comerciales, se practica poniendo los panes sobre bastidores, en grandes cámaras bien ventiladas, durante algunas semanas y a veces algunos meses. Prefiérese generalmente a esta desecación lenta natural, la desecación con aire caliente obtenido en los hornos *Perret*, donde se queman desperdicios o carbón menudo. El jabón se extiende sobre rejas superpuestas en vagonetas especiales y éstas se introducen en una galería de obra de fábrica por cuyo extremo opuesto penetra aire caliente a 50-60° y sale a 35-45°. Las vagonetas con jabón seco se van separando por la boca que se halla en el extremo por el cual penetra el aire caliente. En 3-6 días el jabón está seco, pero si la temperatura se mantiene desde el principio demasiado elevada o se quiere desecar con demasiada rapidez, el jabón se ablanda, se deforma y se aplasta.

Para alisar la superficie de los panes de jabón, y hacer así más difícil la formación de eflorescencias y grietas, se somete el jabón que sale del desecador a la acción de un pequeño chorro de vapor que lo funde sólo superficialmente (1).

Estadística. En la actualidad las fábricas de jabón más importantes y más racionalmente instaladas se encuentran en América y en Inglaterra; siguen en importancia las de Alemania y las de Francia.

Italia ha tenido el siguiente movimiento de importación y exportación de jabón:

		1908	1913	1914	1917	1919	1920
Jabón común	imp. Q.	35941	56887	40918	51243	51723	58000
		L. 2152460	3413220	245508	10248600	18103050	22000000
	exp. Q.	42254	30885	34407	11541	49026	74000
		L. 2746510	1853100	2236455	2539020	17159100	28000000
Jabón perfum.	imp. Q.	1350	2079	1724	2012	8089	8000
		L. 472500	727650	603400	1096000	5662300	5500000
	exp. Q.	2547	2558	1922	1087	4015	3200
		L. 573075	639500	480500	489150	2609750	2000000

Calcúlase que Italia en 1905 produjo conjuntamente unos 1500000 quintales de jabón y que en 1913 consumía unos 150000 quintales de sosa cáustica (en parte en forma de carbonato sódico).

Francia había sido la mayor exportadora de jabón: pero luego fué superada por Inglaterra; en 1890 exportó 160000 quintales de jabón no perfumado, y en 1900, 268000 quintales por 11 millones de francos; 419000 quintales en 1913, 395600 quintales en 1914, 324260 quintales en 1915, 288700 quintales en 1916. E importó 21000 quintales en 1913, 76400 quintales en 1915, y 93300 quintales en 1916. En 1898 Francia producía unos 3 millones de quintales de jabón ($\frac{1}{4}$ veteado), la mitad de él en la región marselesa, por valor de unos 140 millones de francos. Al puerto de Marsella llegaban anualmente antes de la guerra 5 millones de quintales de semillas y frutos oleaginosos y otros tantos quintales de grasas y aceites brutos destinados a la extracción y refinación (hasta para aceites

(1) Para más detalles respecto a la industria del jabón v. SCANSBETI, *Manual del fabricante de jabones*.

minerales), de manera que la industria aceitera, jabonera y esteárica daba conjuntamente en la región marsellesa una producción anual por valor de casi mil millones de francos.

En la región de Marsella producíanse en 1866, 500000 quintales de jabones veteados y 50000 quintales de jabón blanco, y en 1898 se producían 200000 quintales de jabón veteados y 1400000 de jabón blanco.

Bélgica antes de la guerra europea producía 5000 quintales de jabón, e importaba 6000 quintales.

Brasil en 1909 importó por 2100000 pesetas de jabón común.

China en 1913 importó sólo por el puerto de Hong-Kong, 225000 quintales de jabón al precio de 50 pesetas el quintal.

España en 1910 exportó por 1340000 pesetas de jabón común (v. más adelante los datos correspondientes a los años posteriores).

Los *Estados Unidos de América* produjeron por 350 millones de pesetas de jabón en 1904 y por 556 millones de pesetas en 1909. Importaron en 1910, 250000 quintales de jabón común por casi 2 millones de pesetas y 3000 quintales aprox. de jabones perfumados y medicinales por 1250000 pesetas; en 1911 la importación aumentó en 13%. La exportación fué de 9 millones de pesetas de jabones perfumados y de 12 millones de pesetas de jabones comunes (250000 quintales).

Inglaterra en 1894 exportó 290000 quintales de jabón; en 1897 unos 370000 quintales; en 1900 exportó por 23 millones de pesetas de jabón y 10 millones de pesetas de bujías esteáricas; en 1907 exportó por 37 millones de pesetas de jabón, y en 1909 exportó 650000 quintales, e importó 112000 quintales. En los años siguientes, el movimiento comercial fué como sigue:

	importó			exportó		
	1913	1919	1920	1913	1919	1920
Jabones blandos Q.	2200	415	1400	19500	47500	19400
» duros »	81100	53000	23000	800000	1075000	815000
» varios »	100000	75000	2200	15000	19000	13300
» de tocador »	10000	8800	1300	44800		

La producción inglesa en 1907 era de 250000 quintales de jabones blandos, 2300000 quintales de jabones comunes, 350000 quintales de jabones de tocador y 120000 quintales de jabones varios, por un valor en conjunto de 150 millones de pesetas. La producción total antes de la guerra se evaluaba en 4 millones de quintales al año.

La fábrica *Sunlight*, en Inglaterra, tiene un capital de 350 millones de pesetas.

En *Alemania* existían en 1913, 670 fábricas de jabón (35 grandes, 85 medianas, 550 pequeñas) que representaban la inversión de un capital de 375 millones de pesetas y consumían anualmente 250000 t de grasas (para bujías sólo 8000 t). Durante la guerra europea el consumo de grasa para jabón se redujo a 18000 toneladas.

En 1904 *Alemania* producía unos 3 millones de quintales de jabón común y 300000 quintales de jabones de tocador.

Egipto importó 43000 quintales de jabón en 1905, 59000 quintales en 1909 y 100000 quintales en 1910 de baja calidad, a 35 pesetas el quin-

tal, proveniente de Turquía. En 1909 importó jabón rosa perfumado por 22583 libras egipcias (1 libra egipcia equivale a 25,61 pesetas), proveniente de Francia, Inglaterra e Italia.

Japón importó en 1906 por 900000 pesetas, y en 1907 por 1300000 pesetas de jabón, procedente la mitad de Alemania.

La Argentina tiene 200 fábricas de jabón que representan conjuntamente un capital de unos 6 millones de pesetas; dan una producción anual de más de 13 millones de pesetas (en 1911), y este país importa todavía notables cantidades de jabones perfumados y medicinales, pero sólo por 325000 pesetas de jabones comunes (en 1911).

La exportación española de jabón común fué de 3058 toneladas en 1911, 2474 en 1912 y 1906 en 1913; después ha sido de 7608 t en 1917, 4633 t en 1918, 8395 t en 1919 por 4365342 ptas. (especialmente dirigido a Francia, Bélgica y Suiza); la importación española fué: 286 t en 1911, 326 t en 1912, 364 t en 1913; 324 t en 1917, 346 t en 1918, 161 t en 1919 por 86581 pesetas (proveniente en especial de Gran Bretaña, y en pequeña cantidad de Estados Unidos y Francia). No puede darse el movimiento comercial de jabones de tocador (con exportación probablemente importantísima) por englobarlos las estadísticas con los demás productos de perfumería.

El valor del jabón (1) varía bastante con la calidad y con el grado de

(1) **Análisis del jabón.** El valor comercial del jabón está establecido ordinariamente por la cantidad de ácidos grasos combinados que contiene; y como la proporción de estos ácidos varía fácilmente con el grado de humedad, debe ponerse mucho cuidado en tomar la muestra de jabón, cortando porciones de la barra (previamente pesada) con secciones bien estudiadas, en justa proporción del exterior y del interior, desmenuzándolas y mezclándolas rápidamente para encerrarlas en seguida en una vasija esmerilada a fin de que no pierdan humedad.

El análisis versa sobre alguna de las siguientes determinaciones o sobre todas ellas:

1. *Agua.* No se determina en análisis corrientes, porque es una operación larga y a ser posible se establece la cantidad indirectamente, es decir, por diferencia, una vez determinados los demás componentes. La determinación directa se practica pesando rápidamente 5 a 20 gr de jabón desmenuzado en una cápsula tarada junto con un agitador de vidrio y $\frac{1}{3}$ llena de arena previamente calcinada; se calienta en estufa a 60 ó 70° remezclando con precaución el jabón fundido con la arena, y cuando ya no se forma una película de jabón en la superficie, se calienta a 105-110° por algunas horas hasta peso constante; la disminución total de peso indica la cantidad de agua.

2. *Grasas no saponificadas.* El residuo seco de la determinación del agua se recoge completamente en un extractor Soxhlet (pág. 580) y se extrae por un par de horas con éter de petróleo, en baño maría, en matracito tarado; terminada la extracción, se destila el disolvente y se deseca la grasa extraída en la estufa, hasta peso constante.

3. *Ácidos grasos, álcalis libres, glicerina y resina.* La porción que queda en el aparato Soxhlet (o directamente el jabón seco) se extrae con alcohol absoluto previamente desnaturalizado, el cual disuelve al jabón, a la glicerina y a los álcalis cáusticos libres; estos últimos se determinan en seguida valorando la solución alcohólica con ácido sulfúrico normal en presencia de fenoltaleína como indicador. Después se diluye el alcohol con mucha agua, se calienta largo tiempo en baño maría para desprender todo el alcohol, se trata con una cantidad medida, pero en exceso, de ácido sulfúrico normal y se calienta en un vaso en baño maría y en baño de arena hasta que los ácidos grasos, y si es caso también la resina, se separan transparentes en la superficie del líquido; entonces se

finura, con la riqueza en ácidos grasos y con el grado de pureza. Los jabones comunes, verdes, para la colada e industrias textiles, fabricados con aceite de oliva al sulfuro y que contienen 60-65 % de ácidos grasos, costaban antes de la guerra 55-60 pesetas el quintal, según las condiciones del mercado y los precios de las primeras materias (grasas o aceites). Los jabones cargados con agua o con otras substancias pueden costar mucho menos; los jabones finos y perfumados costaban a 100-200 pesetas el quintal. Durante la guerra y después de ella el precio del jabón común se elevó en Italia a 500-600 liras y el del fino y perfumado a 800-900 liras el quintal.

deja enfriar, se horada con un agitador la capa de ácidos solidificados, se vierte el líquido sobre filtro tarado con embudo sin cuello, se lavan los ácidos grasos con agua caliente y se recogen éstos sobre el filtro; todas las aguas filtradas se reúnen y en ellas se valora el exceso del ácido sulfúrico libre con potasa cáustica normal; así se puede saber la cantidad de ácido sulfúrico que se fijó con el álcali que forma el jabón y por lo tanto se puede saber el *álcali combinado*, expresado en Na_2O , teniendo en cuenta que 98 gr de H_2SO_4 (es decir 1000 cm^3 de ácido normal) corresponden a 62 gr de Na_2O . Evaporando a sequedad el líquido y extrayendo con alcohol absoluto, se separa la *glicerina* que puede estar contenida en el jabón y éste puede pesarse una vez evaporado el alcohol. Sobre el filtro que contiene los ácidos grasos se vierte un par de cm^3 de alcohol, que quita la humedad del filtro, luego éter de petróleo para disolver todos los ácidos grasos; lo filtrado se evapora en un matraz tarado, se deseca en estufa a 105° hasta constancia de peso, y se pesan los *ácidos grasos*. Para determinar la *resina* por ventura contenida en los ácidos grasos, se pesa una porción de éstos, se disuelve en 20 cm^3 de alcohol, y después de agregar fenoltaleína, se saponifica en caliente con ligero exceso de álcali; una vez fría la masa, se lleva a 110 cm^3 con éter, se trata con nitrato de plata pulverizado, se agita por 10 minutos y se deja posar el precipitado de estearato, palmitato y oleato de plata. La mitad de la solución filtrada (que contiene resinato de plata soluble) se trata de 20 cm^3 de HCl diluido (1:2), se filtra, y una parte alícuota del líquido filtrado se evapora en cápsula tarada, se deseca a 100° y se pesa la *resina* restando del resultado 0,00235 gr por cada 10 cm^3 de solución etérea de resinato de plata, porque tal es la cantidad de ácido oleico que es arrastrado por el éter. Restando el tanto por ciento de resina del peso total de los ácidos grasos y resina antes obtenido, se obtiene el verdadero peso de los ácidos grasos.

4. *Sosa, sal, sulfatos, silicato, etc.* Se trata dos o tres veces el residuo obtenido en el aparato Soxhlet, una vez separados la grasa y el jabón, con 50-60 cm^3 de agua caliente, se filtra, se lleva a volumen determinado, y se divide en cuatro partes: una se valora con ácido sulfúrico normal, en presencia de fenoltaleína, para saber el contenido de *carbonato sódico* (1 cm^3 de H_2SO_4 normal corresponde a 0,106 gr de Na_2CO_3); en la segunda porción de líquido se valora con nitrato de plata la cantidad de *cloruro de sodio*; la tercera porción se precipita con BaCl_2 para pesar después el sulfato de bario correspondiente al *sulfato sódico* del jabón. La cuarta porción se trata con ácido clorhídrico y se pesa la *silíce* de los silicatos, que se separa.

5. *Cenizas y carga mineral.* Las cenizas obtenidas quemando de la manera ordinaria una cantidad determinada de jabón puro son superiores en 40 % aproximadamente a los álcalis totales (expresados en Na_2O); pero si el peso es muy superior al indicado por esa proporción, el exceso corresponderá a la *carga mineral* del jabón.

Más detalles respecto al análisis de los jabones se hallarán en VILLAVECCHIA, *Química analítica aplicada*, tomo I.

GG. ALCOHOLES POLIVALENTES ALDEHÍDICOS O CETÓNICOS

Hidratos de carbono

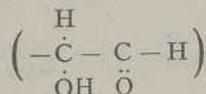
(Azúcares, almidón, celulosa)

Este grupo de sustancias podría haberse comprendido en el capítulo anterior, FF, párrafos D y E, donde ya se habló de algún alcohol aldehídico y cetónico muy sencillo; sin embargo, de un lado por tradición (ya que en otro tiempo se habían reunido en el grupo de los hidratos de carbono sólo los alcoholes polivalentes con seis átomos de carbono—*monosacáridos*—o con un múltiplo de 6—*polisacáridos*—y con átomos de hidrógeno y de oxígeno en la proporción de 2:1 como en el agua) y de otro lado porque aquel grupo comprendía todos los azúcares, de caracteres especiales bien distintos de los del aldehído glicólico (que debería ser el primer término de este capítulo), todavía hoy se estudian por separado los hidratos de carbono, a pesar de que desde 1887, a consecuencia de los brillantes descubrimientos de *Emilio Fischer*, se haya ampliado este grupo hasta comprender por una parte los compuestos con 5, 4 y 3 átomos de carbono y por otra monosacáridos con 6, 8 y hasta 9 átomos de carbono.

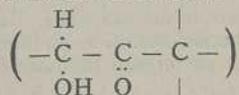
Estos monosacáridos llevan hoy día el nombre de *monosas* (y *diosas*, *triosas*, *tetrosas*, *pentosas*, *exosas*, *eptosas*, *octosas*, *nonosas*, etc., según el número de átomos de carbono) mientras que los polisacáridos (o sea las condensaciones de dos o más moléculas de monosas) reciben el nombre de *poliosas* y entre ellas figuran especialmente las *exabiosas*, *exatriosas*, etc., formadas por condensación de dos, tres, etc., moléculas de exosas.

A. Monosas

Todas las monosas son alcoholes polivalentes, aldehídicos o cetónicos, que contienen siempre el grupo característico $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\dot{\text{C}}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{O} \end{array}$, es decir, un oxhidrilo unido a un átomo de carbono contiguo a un carbonilo CO. Cuando el carbonilo de las monosas forma un grupo aldehídico

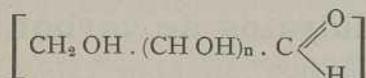


se tienen las *aldosas*; y cuando forma un grupo cetónico



las monosas se denominan *cetosas*; así tendremos p. ej. las *aldoexosas*, las *cetoexosas*, etc. (1).

Las monosas tienen las propiedades generales de los aldehidos o de las cetonas y por lo tanto pueden dar, por oxidación, los correspondientes ácidos monobásicos, p. ej. *ácidos pentónicos* o *exónicos*, etc. Como las aldosas contienen también un grupo alcohólico primario



por oxidación pueden dar también ácidos bibásicos con igual número de átomos de carbono, mientras que las cetosas por oxidación rompen la cadena y dan ácidos con menor número de átomos de carbono.

Tanto las aldosas como las cetosas, por reducción, adicionan dos átomos de hidrógeno y forman los correspondientes alcoholes; las exosas dan *exitas* y las pentosas *pentitas*.

Como todos los aldehidos, en caliente reducen la solución amoniacal de plata, con formación de espejo metálico.

Con álcalis, en caliente, se obscurecen y resinifican.

Reducen en caliente una solución alcalina de cobre (reactivo de Fehling; v. pág. 509 y más adelante: *ensayo químico de los azúcares*).

Calentando con un exceso de fenilhidracina disuelta en ácido acético se forma una *osazona* amarilla, cristalina, insoluble en agua (2).

Más adelante, al hablar de las exosas, indicaremos también cómo se puede demostrar la constitución de las monosas en general.

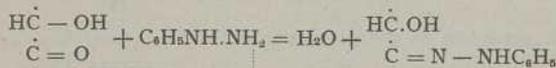
De las diversas monosas, con 2 hasta 9 átomos de carbono, solamente algunas exosas pueden *fermentar*, es decir, producir alcohol y CO₂ por la

(1) Para distinguir las dos categorías de azúcares, *aldosas* y *cetosas*, sirve la *reacción de Romijn*, con una solución de yodo y bórax:

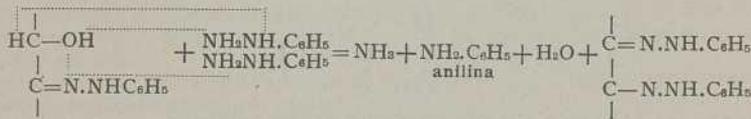
Las aldosas son oxidadas (galactosa, glucosa, manosa, arabinosa, xilosa, ramnosa, maltosa, lactosa); *las cetosas no son oxidadas* o lo son muy poco (sorbosa, fructosa, algo la sacarosa y un poco la rafinosa).

M. Betti (1913) halló que las aldosas, y no las cetosas, reaccionan con β-naftolbencilamina para formar un producto cristalizado.

(2) Se forma primero la *hidrazona* (pág. 369).



sobre esta hidrazona actúan otras dos moléculas de fenilhidracina y se forma amoníaco, anilina y *osazona*:



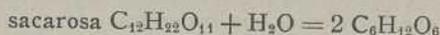
éste es el grupo característico de las osazonas. Las osazonas cristalizan bien separándose puras de una solución diluida de piridina.

Reduciendo las osazonas se forman las *osaminas* p. ej. la *glucosamina* C₆H₁₁O₅NH₂.

acción de fermentos o enzimas (págs. 203 y 221), y entre las exosas, unos términos fermentan más fácilmente que otros y algunos no fermentan, dependiendo esta propiedad de la estructura estereoquímica y estando quizás relacionada con una constitución asimétrica de las enzimas; las d-glucosa, d-manosa y d-fructosa fermentan fácilmente, mientras la d-galactosa fermenta con dificultad y las l-glucosa y l-manosa no fermentan.

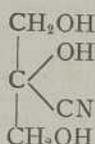
Métodos generales de formación de las monosas:

a) De las *poliosas* mediante *hidrólisis* con ácidos diluidos; se adiciona agua y se obtienen varias moléculas de exosas:

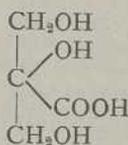


b) Oxidando con ácido nítrico los alcoholes correspondientes a las monosas: p. ej., la *arabita* ($C_5H_{12}O_5$) da *arabinosa* $C_5H_{10}O_5$ (pentosa); la *xilita* (estereoisómero de la anterior) da *xilosa*; y la *manita* ($C_6H_{14}O_6$) da *manosa*.

c) La *glicerosa* se obtiene oxidando la glicerina y es una *triosa* (dioxiacetona: pág. 505): $CH_2OH \cdot CO \cdot CH_2OH$; su constitución se deduce del hecho de formar una cianhidrina

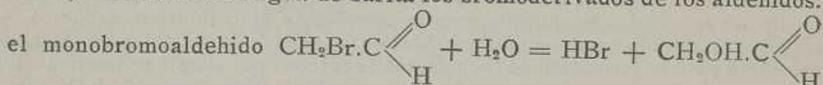


la cual da ácido trioxiisobutírico



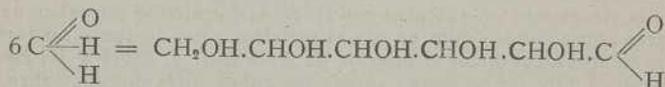
y éste puede ser reducido a ácido isobutírico de constitución conocida.

d) Tratando con agua de barita los bromoderivados de los aldehidos:



aldehido glicólico, que es el término más sencillo del grupo de los azúcares (*diosa*) y da todas las reacciones del grupo.

e) El formaldehido con agua de cal experimenta la *condensación aldólica* (pág. 368), es decir, da la *formosa*:



que es un jarabe formado por una mezcla de compuestos $C_6H_{12}O_6$.

Por la acción de la luz y de la humedad, las plantas fijan CO_2 y dan almidón $(C_6H_{10}O_5)_n$ que es una polioxosa: $6 CO_2 + 6 H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6 O_2$; esta exosa abandona luego agua y forma el almidón. Según *Baeyer* (1870),

el CO_2 daría primero aldehído fórmico, luego una exosa (monosa) y por fin almidón (poliosa) (1).

(1) *Baeyer* partiendo de la analogía de comportamiento entre la hemoglobina y la clorofila suponía que esta última, como la primera, se combinaba con el óxido de carbono; en tal caso la clorofila descompondría CO_2 en O y CO y el agua en O y H_2 ; el oxígeno se desprendería y el CO fijado por la clorofila sería luego desdoblado y se combinaría con el hidrógeno para dar formaldehído y regenerar la clorofila; el aldehído fórmico, combinándose con H_2O , daría el *metilenglicol* $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, que por condensación daría origen a la glucosa: $6\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 = 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Esta hipótesis de *Baeyer* no parece satisfactoria, porque no es fácil concebir la disociación de CO_2 y de H_2O , que son dos sustancias fuertemente exotérmicas, y además se sabe que las plantas son indiferentes con respecto al CO; ni se había logrado revelar en la planta la presencia de formaldehído libre, ni hacer asimilar por las plantas el formaldehído expresamente suministrado; por fin, *Pfeffer* demostró que el oxígeno en estado nascente destruye la clorofila.

Ya *Butlerow* había demostrado que el formaldehído — más tarde *E. Fischer* que el aldehído glicérico—en ciertas condiciones, en presencia de bases (barita) puede dar origen a azúcar (d-acrosa). *H. y A. Euler* demostraron en 1905 que los otros hidratos alcalinos en ningunas condiciones dan cantidades de azúcar apreciables, mientras que con soluciones diluídas de carbonato sódico y mejor aún con carbonato de calcio o hidrato de plomo a 100° se forma primero aldehído glicólico y glicérico y luego se obtiene como producto final una *cetoarabínosa* cuya osazona funde a $159-161^\circ$. No se han precisado aún las condiciones necesarias para producir experimentalmente las exosas partiendo del aldehído fórmico, pero *O. Loew* sostiene que con lechada de cal ha obtenido *formosa*, es decir, una mezcla que contiene *i-fructosa* (α -acrosa).

D. Berthelot y H. Gaudchon (1910) descubrieron que haciendo actuar los rayos ultravioletas sobre una solución al 10% de varios azúcares a la temperatura de $80-90^\circ$, se forman rápidamente las siguientes cantidades de gases:

	CO	CH_4	H_2	CO_2
Levulosa (cetosa)	83	8	9	15
Glucosa (aldosa)	12	12	76	22
Maltosa (da 2 mol. glucosa) . . .	12	11	77	21
Sacarosa (da glucosa y levulosa) .	45	8	47	16

Descubrieron además que haciendo actuar los rayos ultravioletas sobre una mezcla de CO_2 y H_2 se forma una pequeña cantidad de CO y de aldehído fórmico.

Estos hechos confirmarían la observación de *J. Stocklasa* (1906-1910) de la formación de hidrógeno como último producto de degradación de los hidratos de carbono, por acción de las *enzimas glucolíticas*, que ejercen una importante función en las células de clorofila para la asimilación del anhídrico carbónico, y corroboraría la hipótesis sentada por *Stocklasa* (1907) de que el aldehído fórmico necesario para la formación de los hidratos de carbono por simple polimerización como supone *Baeyer*, podría proceder de la acción de $2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{O}_2 + 2\text{HCOH}$. *Stocklasa y Zdobnický* (1910) han obtenido azúcares inactivos y aldehído haciendo actuar los rayos ultravioletas sobre CO_2 e hidrógeno en estado nascente, en presencia de potasa cáustica (con formación previa de bicarbonato potásico, que en estado nascente y con H nascente da origen a azúcar), y han excluído cuanto creían *Fischer* (1888-1889), *Loew* (1888-1889), *Neuberg* (1902) y *Euler* (1906) acerca de que en la síntesis de los azúcares con aldehído fórmico se formaban pentosas; los azúcares obtenidos por ellos no son asimétricos y por lo tanto no fermentan con los fermentos alcohólicos ordinarios. *J. Stocklasa, J. Sebor y W. Zdobnický* demostraron en 1912 que haciendo actuar los rayos ultravioletas sobre el formaldehído en presencia de potasa cáustica y aire, no se forma directamente CO_2 y H_2O , sino que como producto intermedio se forma ácido fórmico. Haciendo actuar los rayos ultravioletas sobre CO_2 y KOH en presencia de una sal ferrosa se forman *exosas* (mezcla de aldosas y cetosas) ópticamente inactivas e inatacables por los fermentos alcohólicos y por las bacterias azófagas (v. *Quím. inorg.*,

También 2 moléculas de aldehído glicérido (procedentes p. ej. de la acroleína) dan la condensación aldólica y forman una exosa (llamada *acrosa*) que entra en la constitución de la formosa.

tomo I, pág. 490). La *clorofila* en las plantas tendría, según Stocklase, la función de absorber los rayos ultravioletas de la luz solar. *F. Hartwig* y *Th. Curtius* (1910) han separado del destilado acuoso de hojas de varias plantas (mediante

m-nitrobenzhdracida) el aldehído α,β -exilénico $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH:CH-C}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$, cuya

hidrazona funde a 167° (v. también pág. 370, aldehído fórmico). También *Franzens* en 1914 demostró experimentalmente la presencia de formaldehído en las hojas.

Según *E. Baur* (1913), la formación de los hidratos de carbono en las plantas verdes partiendo de CO_2 debe pasar probablemente a través de la transitoria formación de varios ácidos y alcoholes, p. ej., según el siguiente esquema: $\text{CO}_2 \rightarrow$ ácido oxálico \rightarrow ácidos fórmico y glioxílico \rightarrow ácidos glicólico, málico y cítrico \rightarrow hidratos de carbono. El ácido oxálico puede quizás derivar de CO_2 por la acción reductora de la luz; el ácido fórmico puede derivar de la descomposición del ácido oxálico: $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO}_2\text{H}_2$, y el ácido fórmico por la acción de catalizadores (p. ej. negro de platino) da: $\text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ y entonces el hidrógeno formado puede transformar el ácido oxálico en ácido glicólico $\text{COOH}-\text{CH}_2\text{OH}$; el cual bajo la acción de la luz y de ciertas sales (p. ej. de hierro, de uranio, de cobre) es reducido a ácido fórmico y aldehído fórmico: $\text{COOH}-\text{CH}_2\text{OH} = \text{CO}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$; del aldehído se puede pasar, como se sabe, a los azúcares. También el ácido málico y el ácido cítrico se formarían por condensación del ácido glicólico: $2\text{COOH}-\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH}$; además: $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{COOH} + \text{COOH}-\text{CH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + (\text{COOH}-\text{CH}_2)_2\text{COH}-\text{COOH}$ (ácido cítrico). En efecto, *Baur* ha obtenido citrato de calcio tratando ácido glicólico y ácido málico con exceso de cal. La formación de azúcar mediante el ácido glicólico puede ser sintetizada así: $6\text{CH}_2\text{OH}-\text{COOH} + 3\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

La *génesis de los azúcares en el organismo animal* se podría quizás explicar análogamente mediante la glicocola, que es un producto de descomposición de la proteína, y que a través del hígado produce ácido glicólico y formaldehído; éste último es seguramente oxidado, mientras que el ácido glicólico formaría azúcar por la reacción antes expuesta. Quizás con el tiempo se logre demostrar que los aminoácidos (tan abundantes en las plantas y derivados de las proteínas) se transforman en hidratos de carbono y entonces el enlace entre éstos y las substancias proteicas quedará probado, y la síntesis de la proteína podrá quizás partir de los hidratos de carbono.

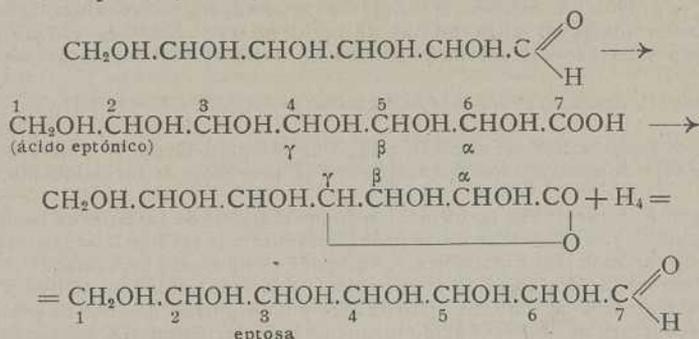
Según *P. N. Raikow* (1915), los hidratos de carbono se formarían por la fijación de CO_2 y H_2O sobre la clorofila (Kl) con formación de un grupo hipotético Kl: O:C:O $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ análogo al oxonio y a la fórmula bímera del agua

$\begin{matrix} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{O} & \dots \text{O} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$; de ese compuesto clorofílico por transposición molecular puede

formarse el compuesto Kl: $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{O} & - \text{C} & : \text{O} & : \text{O} \end{matrix}$, del cual puede fácilmente separarse oxígeno molecular O_2 bajo la acción de la luz, y así queda un compuesto cloro-

fílico Kl: $\begin{matrix} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{O} & - \text{C} < \end{matrix}$ divalente, que podemos imaginar formado por la clorofila y una molécula de $\text{HO}-\begin{matrix} | \\ \text{CH} \end{matrix}$ que sería un aldehído isofórmico hipotético, el cual

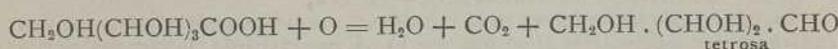
f) Puede pasarse de una aldosa a otra más elevada, por medio de la cianhidrina, la cual se saponifica primero y da un ácido con un átomo más de carbono; estos ácidos forman fácilmente *lactonas* con el oxhidrilo en el lugar γ y la *lactona* a su vez con amalgama de sodio (adición de H_2) da el aldehído superior (aldosa):



Por la misma síntesis cetónica (lactónica) puede obtenerse de la *eptosa*, la *octosa* y la *nonosa*.

Tetrosas $C_4H_8O_4$ y pentosas $C_5H_{10}O_5$

Así como de las exosas se puede pasar a las pentosas, también de éstas se obtienen las **tetrosas** $C_4H_8O_4$, p. ej. las *d*-, *l*- e *i*-eritrosa, oxidando con agua oxigenada respectivamente el ácido *d*-arabónico, la *d*-arabinoxima y la *i*-eritrita natural:



Las tetrosas se obtienen también oxidando (con H_2O_2) la sal de calcio del ácido pentónico en presencia de acetato férrico, que actúa como catalizador oxidante.

Las **pentosas** (arabinosa, xilosa, etc.) se encuentran en abundancia en estado de *pentapoliosas*, o *pentosanas* (*arabana* y *xilana*) en muchos vegetales (paja, madera, zuros, etc.), de los cuales se obtienen por simple ebullición con ácidos diluídos (1). Las llamadas *substancias extractivas* no nitrogenadas

al desprenderse de la clorofila podría polimerizarse en distinto grado $(\text{COH}_2)_n$ formando diversos hidratos de carbono (aldosas y cetosas). Esta hipótesis de la clorofila isoformaldehídica y la analogía con el oxonio podría explicar también la formación de las pentosas en los organismos vegetales.

(1) Con el nombre de **pentosanas** se designan los polisacáridos que se comportan respecto a las pentosas, como el almidón, la inulina, etc. (*exanas*) respecto a las exosas, y por hidrólisis dan pentosas y también exosas. Distingúense del almidón por su poder rotatorio levógiro. Las pentosanas se separan de los vegetales con álcalis diluídos, según el procedimiento de *Tollens*, *Stone* y *Schultze* (1888-1901): el vegetal desmenuzado se trata dos veces consecutivas con el séptuplo de su peso de amoníaco al 2%, dejando digerir durante algunas horas a temperatura ordinaria, para eliminar en estado soluble parte de los albuminoides, de las sales, etc., y para extraer la parte más soluble de la hemicelulosa (ésta por subsiguiente hidrólisis, da algunas pentosas); una vez separado el líquido

contenidas en abundancia en los vegetales y en los alimentos están formadas especialmente por pentosas, por exosas, por *lignina* y por *cutina* (*J. König* 1913) que se distinguen por la diversa solubilidad en agua y ácidos a distintas temperaturas y presiones. Las pentosas no fermentan.

La arabinosa y la xilosa son aldosas:



amoniaco oscuro, por filtración a través de tela y por prensación, la porción sólida que queda se somete a la hidrólisis con 10 veces su peso de sosa cáustica al 5% y después de una maceración en frío de 10-12 horas, se calienta en baño maría durante 6 horas con refrigerante de reflujo; después se filtra a través de tela, se exprime el residuo con una prensa y se lava varias veces con agua, hasta formar un volumen total de líquido hidrolizado igual al volumen de sosa cáustica diluída empleada.

El líquido oscuro hidrolizado se deja evaporar un poco en baño maría y luego se trata en frío con un volumen igual de alcohol al 90%; así se forma un precipitado coposo de *gomas* (*pentosanas*), que se recoge sobre tela, se lava y se purifica varias veces redisolviéndolo en ácidos diluídos y precipitándolo con alcohol hasta que las gomas dejan por calcinación un residuo muy pequeño.

Para pasar de las pentosanas a las pentosas se hidrolizan aquellas gomas húmedas, según *Conneler* y *Tollens* (1892 y 1903) dejándolas macerar 12 horas con 25 partes de agua y 2 1/2 partes de ácido clorhídrico de densidad 1,19, y calentando por último en baño maría durante un par de horas, hasta que comienza a dar la reacción roja del furfural con el papel al acetato de anilina.

Una vez frío, se filtra el líquido, se neutraliza con carbonato de plomo (ensayando con papel de rojo-congo), se agregan algunas gotas de hidrato de bario y se filtra para separar el cloruro de plomo y el carbonato de bario precipitados. El líquido se concentra a presión reducida y en baño maría, se le adiciona un poco de alcohol, se filtra y se concentra hasta consistencia de jarabe, se añade alcohol metílico, se filtra para separar las impurezas minerales y de otras clases, se evapora el alcohol y se deja en desecador por mucho tiempo, sembrando en la masa cristallitos de arabinosa y de xilosa hasta que toda ella cristaliza, lo cual a veces no sucede hasta al cabo de algunas semanas.

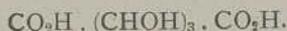
Para separar la arabinosa de la xilosa, las cuales con frecuencia se encuentran unidas, *Ruff* y *Ollendorf* (1899) tratan una parte de la mezcla de las pentosas con 8 partes en peso de alcohol al 75% y una parte de benzilfenilhidracina disuelta en un poco de alcohol absoluto; después de algunas horas de reposo, interrumpido por frecuentes agitaciones, se separa la *arabinosa-benzilfenilhidrazona*, que cuando está pura funde a 174° y calentada con exceso de formaldehído deja en libertad a la arabinosa soluble en agua y queda insoluble la formaldehído-benzilfenilhidrazona.

La solución acuosa de arabinosa, una vez separada y concentrada hasta consistencia de jarabe, deja cristalizar la *arabinosa pura*. La hidrazona de la xilosa es en cambio insoluble en alcohol al 75% y de ella se obtiene la xilosa descomponiéndola con aldehído fórmico como hemos dicho. La xilosa se puede también separar, según *Bertrand* y *Tollens* (1900), tratando la mezcla de las pentosas con 2 partes de agua, 1 parte de carbonato de cadmio y 0,5 partes de bromo; se calienta brevemente en baño maría y al cabo de 12 horas de reposo se evapora; se trata el residuo con agua, se filtra, se evapora de nuevo y se agrega alcohol; así se separan los cristales de *bromoxilonato de cadmio* $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6\text{CdBr}$. Antes de separar la arabinosa de la xilosa conviene practicar un ensayo para cerciorarse de que en la mezcla no existe galatosa ni glucosa; reconócese éstas oxidando la mezcla con ácido nítrico (densidad 1,15) en baño maría y dejando evaporar los 2/3; si en frío el líquido queda turbio se habrá formado *ácido mícico* procedente de la *galactosa*; y si después neutralizando con carbonato potásico, acidulando con ácido acético y concentrando, se separa sacarato ácido de potasio, queda probada la presencia de la *glucosa*, la cual por oxidación habría dado *ácido sacárico* cuya sal es poco soluble.

Con agua de bromo, estas dos pentosas se oxidan formando ácido arabónico y xilónico



que son estereoisómeros, y con oxidantes más enérgicos dan ácido trioxiglutarico



Por reducción forman en cambio los correspondientes alcoholes, *arabita* y *xilita* (págs. 340 y 697), que son también estereoisómeros; pasando por las correspondientes cianhidrinas, pueden dar exosas (ácido exónico). Todas estas reacciones sirven para establecer la constitución de esas pentosas.

Por contener átomos de carbono asimétrico, son ópticamente activas y con la luz polarizada presentan el fenómeno de la *polirrotación* (o *mutarrota*ción): para soluciones recién preparadas $[\alpha] = 75\text{-}80^\circ$, y a los 5 minutos $[\alpha]$ queda definitivamente reducida a 19° .

Hirviendo las pentosas con ácido sulfúrico diluido o HCl de peso específico 1,06 (12 %) se forma el *furfuro* $\text{C}_4\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CHO}$ (aldehído), que destila, y con anilina y HCl produce una coloración roja intensa característica; con fenilhidracina da una fenilhidrazona y con floroglucina forma un producto de condensación (del furfuro) poco soluble (1).

(1) *Determinación cuantitativa de las pentosas y pentosanas.* Flint y Tollens (1902) destilan en una vasija semejante a la representada en la figura 18 (pág. 16) unos 5 gramos de substancia con 100 cm³ de HCl al 12 %, calentando en baño de aceite a 160°.

Se destilan 30 cm³ de líquido cada 12-15 minutos y se agregan sucesivamente cada 12-15 minutos 30 cm³ de HCl por medio del embudo de llave, hasta que el destilado ya no enrojece un papel de tornasol impregnado de solución de anilina en ácido acético. Al líquido destilado se agrega un exceso (el doble del furfuro que se supone existente) de floroglucina pura disuelta en HCl al 12 %, y se agrega más ácido clorhídrico a la masa hasta formar un volumen de 400 cm³; se agita y se deja en reposo por 12 horas, se recoge el precipitado sobre filtro tarado, se lava con 150 cm³ de agua, se deseca 4 horas en estufa y se pesa. El peso del furfuro se deduce dividiendo el peso de la masa pesada por un divisor que varía con dicha masa; a continuación damos, entre paréntesis, al lado de los pesos de compuesto de floroglucina que comúnmente se obtienen, los respectivos divisores: 0,20 gr (1,820); 0,22 (1,839); 0,24 (1,856); 0,26 (1,871); 0,28 (1,884); 0,30 (1,895); 0,32 (1,904); 0,34 (1,911); 0,36 (1,916); 0,38 (1,919); 0,40 (1,920); 0,45 (1,927); 0,50 (1,930), 0,60 y más (1,931).—La cantidad de furfuro multiplicada por 1,64 da la xilana; por 2,02 da la arabana, por 1,84 da el promedio de las pentosanas.

Ya Tollens (1896) había tratado de determinar cuantitativamente las pentosas, en presencia de otros azúcares, determinando espectroscópicamente la intensidad de la coloración del derivado de floroglucina, que en el espectro produce una banda de absorción a la derecha de la raya D. Pero dada la inestabilidad y el enturbiamiento de la solución, no se podían obtener resultados exactos y constantes. E. Pinoff y Gude (1913) obtuvieron soluciones estables produciendo la reacción en solución alcohólica, y así con conveniente dilución, usando el colorímetro y el espectroscopio, obtuvieron resultados exactos.

Otros precipitan el furfuro con fenilhidracina y determinan el nitrógeno en el precipitado.

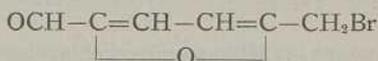
Jolles (1906) neutraliza en cambio (en presencia del anaranjado de metilo) casi completamente el destilado que contiene el furfuro, agrega 10 cm³ (y más si es preciso) de una solución 1/10 normal de bisulfito sódico y al cabo de dos horas

Tratando cualquier pentosa o exosa con sosa cáustica en presencia del aire o de otros oxidantes (p. ej. HgO) no se forman ni aun vestigios de ácidos sacáricos y en cambio se producen ácido fórmico y oxiácidos monobásicos (p. ej. ácido glicólico, ácido d-l-glicérico, ácido trioxibutírico y diversos ácidos pentónicos y exónicos); si se evita la presencia del aire, se forman predominantemente, aldoretosas, formaldehído, algunos 2-3-dienoles, biosas y aldehído glicérico.

Ha quedado demostrado con trabajos recientes que el furfurool que se forma en la destilación de las substancias vegetales con HCl al 12 % no procede totalmente de verdaderas pentosanas, sino también de oxixelulosa, ácido glucorónico, metilpentosanas (que dan metilfurfurool), etc. Por esto *Cross y Bevan* propusieron llamar *furfuroides* a estas substancias, que no son verdaderas pentosanas, pero dan furfurool; por otra parte, *Tollens* propone llamar *pentosán* al complejo de las substancias (furfuroides y verdaderas pentosanas) que por destilación con HCl al 12 % dan furfurool (por lo tanto, la cantidad de furfurool multiplicada por el factor 1,85 da la cantidad de *pentosán* y no la de pentosanas como antes se creía). El *oximetilfurfurool* no destila en presencia de ácidos, sino que se resinifica, y por lo tanto escapa a la determinación del furfurool por el procedimiento de *Tollens* (destilación con HCl).

Hasta hace poco tiempo se había admitido que las pentosanas derivaban de las exosas o polioxosas, entre otras razones porque se sabía que p. ej., el *4-oximetilfurfurool* $\text{OCH}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ se obtenía

calentando en un tubo cerrado levulosa, d-manosa, d-glucosa, d-galactosa, quitosa, etc., con 3 % de ácido oxálico; y así también el *4-bromometilfurfurool*



se obtiene de la levulosa (y también del papel de filtro, del algodón, de la celulosa, de la paja, de la fécula, de la dextrosa, de la lactosa, del glicógeno, etc.) calentando a presión, en presencia de cloroformo saturado a 0° con HBr. Además, calentando la oxima de la levulosa con potasa concentrada se produce ácido cianhídrico y d-arabinosa, pasando por el nitrilo: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH} : \text{NOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4 \cdot \text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3\text{CHO}$. También oxidando el ácido d-glucónico con peróxidos se forma d-arabinosa.

Las *cetoexosas* en general, calentadas con ácidos *diluidos* (p. ej. con 0,3 % de ácido oxálico a la presión de 3 atmósferas) se transforman en gran parte en oximetilfurfurool, mientras las *aldoexosas* sólo experimentan indicios de semejante transformación; si se hace reaccionar mayor canti-

valora el exceso de bisulfito con una solución de yodo $\frac{1}{10}$ normal (1 cm³ de solución $\frac{1}{10}$ normal de yodo = 0,0075 gr de pentosas).

En muchos vegetales, junto con las pentosanas se encuentran también *metilpentosanas* que se pueden determinar precipitándolas con floroglucina y disolviendo luego en alcohol la metilfurfuroolfloroglucida, siendo las otras casi insolubles (*Ishida y Tollens* 1911).

dad de ácido oxálico o se usan ácidos minerales, en vez del oximetilfulfuro se obtiene ácido levulínico.

Los trabajos de *U. Nef* (1910) tienden a demostrar que en las plantas las pentosanas no se pueden derivar de las exosas, sino que más bien pueden formarse o de las aldotetrosas con aldehído fórmico, o de las diosas con aldehído glicérico; a su vez las *exosas* no podrían formarse de las pentosas con formaldehído, sino mejor de dos moléculas de aldehído glicérico o por la condensación de 3 moléculas de diosa o bien también con una molécula de diosa y una molécula de aldotetrosa.

Xilosa. Se obtiene haciendo hervir con ácido sulfúrico diluído los vegetales que la contienen en estado de pentosana y especialmente el yute, el salvado, la paja, y aun mejor los huesos de albaricoque y los zuros del maíz. Lleva también el nombre de *azúcar de madera* y además puede obtenerse por descomposición del ácido glucónico.

Cuando es pura, cristaliza y forma una osazona que funde a 160°.

La **d-arabinosa** es levógira, pero se obtiene del d-gluconato de calcio con H_2O_2 o de la d-glucosa. Cuando está pura forma cristales prismáticos.

La **l-arabinosa** es el isómero racémico ópticamente inactivo y se encuentra en ciertos casos anormales en la orina de los enfermos de *pentosuria*.

La **l-arabinosa** se obtiene de la goma de plantas por ebullición con ácido sulfúrico diluído. Es dextrógira, pero se hace preceder su nombre del signo *l* (levógira) por derivarse químicamente de la l-glucosa. Forma cristales de sabor dulce que funden a 160°, y su osazona funde a 157°.

Pentosas son también: la **ribosa**, que con hidrógeno naciente da la *adonita* (alcohol pentavalente $CH_2OH (CHOH)_3 CH_2OH$ que es el único alcohol-azúcar hasta ahora descubierto en las plantas, cuyas hojas son capaces de convertirlo en almidón; el *adonis* contiene hasta 4 % de adonita); y la **d-lixosa**, que se obtiene del ácido galactónico y funde a 101°.

Son homólogos superiores las *metilpentosas* la **fucosa** contenida en las algas; la **quinovosa**, la **isorramnosa** y la **ramnosa** (o *isodulcita*) $C_5H_{10}O_5 \cdot CH_3$ que se obtiene hirviendo con ácido sulfúrico diluído la quercitina y otros glucósidos.

Según *Rosenthaler* (1909), se puede reconocer la *metilpentosa* en presencia de pentosas calentando la solución durante algunos minutos, en baño maría hirviente, con HCl de peso específico 1,19, y observando después en el espectroscopio el líquido amarillo obtenido: el metilfulfuro procedente de la metilpentosa (aunque sólo se trate de 0,0005 gr) da bandas de absorción entre el azul y el verde; la reacción es aún más sensible si se calienta en presencia de un poco de acetona; entonces el líquido se tiñe de rojo (por el metilfulfuro) y en el espectro se observa netamente un haz de absorción en el amarillo (raya *D*); las pentosas dan esta reacción si el líquido se calienta. Obtiénense otras reacciones sensibles con floroglucina, con orcina, resorcina, pirogalol, acetato de anilina, etc.

Exosas $C_6H_{12}O_6$

Se hallan con frecuencia en la Naturaleza y existen diversos isómeros ópticamente activos, porque contienen 4 átomos de carbono asimétrico, y forman también isómeros inactivos por racemización. Son sustancias de sabor dulce, muy solubles en agua, poco solubles en alcohol y nada en el éter; cristalizan muy difícilmente y se descomponen si se someten a destilación. Sus hidrazonas son solubles en agua y las osazonas son insolubles. Hirviendo las exosas con ácido clorhídrico, todas dan ácido levulínico ($CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$) cuya sal de plata forma cristales característicos; junto con el ácido levulínico se obtiene una masa oscura amorfa, llamada *substancia húmica*. Con amoníaco metilalcohólico, las exosas forman las osaminas, por ejemplo la glucosamina $C_6H_{11}O_5 \cdot NH_2$. Las exosas reducen en caliente al reactivo de Fehling o la solución amoniacal de plata. Con oxidantes forman ácidos exónicos y después ácidos más bajos hasta el oxálico.

Con cal forman alcoholatos descomponibles con CO_2 ; con lechada de cal a la ebullición se obscurecen y dan exosacarina $C_6H_{10}O_5$ (lactona del ácido sacarínico). Por la acción del ácido sulfúrico junto con el nítrico concentrado se forman pentanitratos; con alcoholes y HCl gaseoso las exosas dan éteres (*glucósidos*). Las exoaldosas dan la reacción de la fucsina y el ácido sulfuroso (pág. 370), pero las exocetosas no la dan. En las páginas 506 y 696 fué ya explicada la formación de las osazonas.

La hidroxilamina forma oximas, p. ej. la *d-glucosoxima*, la cual puede dar el nitrilo correspondiente, y por eliminación de HCN, la pentosa aldehídica (*d-arabinosa*).

Las exosas se forman también fuera de los organismos por hidrólisis de las exopoliosas, calentándolas con ácidos diluidos o sometiéndolas a la acción de ciertas enzimas.

Los signos de actividad óptica (*d*, *l*, *i*) que se anteponen a los nombres de las exosas son los correspondientes a las sustancias de que se pueden considerar derivadas, pero en realidad por sí mismas poseen a menudo una actividad óptica opuesta: esta denominación convencional crea algunas confusiones.—Téngase presente también que las exosas y las pentosas rebajan su poder rotatorio cuando se disuelven en una solución $1/100$ normal de álcali a la temperatura de 37° .

Sintéticamente las exosas se pueden obtener del aldehído fórmico (v. nota de la pág. 698); de los alcoholes exavalentes por oxidación poco energética; de los ácidos exónicos por reducción. *E. Fischer* consiguió la síntesis completa de la *d-glucosa* partiendo de la glicerina, pasando del aldehído glicérico a la fructosa inactiva, de ésta, con H, a la manita inactiva, la cual, por oxidación, da la manosa y el ácido manónico racémico, desdoblable en sus componentes activos mediante la estricnina; el ácido *d*-manónico con piridina y agua produce en caliente ácido *d*-glucónico y éste por reducción se transforma en *d-glucosa*.

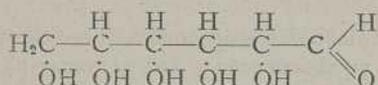
Las relaciones entre pentosas y exosas han sido estudiadas en una de las últimas notas (pág. 700).

Como ya hemos dicho, la *fermentación* con levadura ocurre sólo con d-glucosa, d-fructosa, d-galactosa, d-manosa y con glicerosa; por el contrario, no fermentan la sorbosa, las pentosas, la l-glucosa, la l-fructosa, la l-manosa, la d-manoeptosa; es decir, sólo un grupo determinadó de estereoisómeros es susceptible de fermentación.

La *estructura* de las exosas se deduce en parte de las reacciones señaladas y de los siguientes hechos:

En las exosas la *cadena* de los 6 átomos de carbono es *normal*, porque reduciéndolas con hidrógeno forman un alcohol exavalente, el cual con ácido yodhídrico, en caliente, es ulteriormente reducido y forma el yoduro de exilo normal secundario, $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CHI.CH}_3$, cuya constitución se deduce de que forma un alcohol secundario que por oxidación da origen a n-propilacetona $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_3$, y ésta, por oxidación, da finalmente ácidos butírico y acético de constitución conocida.

Las exosas contienen 5 grupos oxhidrúlicos, porque hervidas con anhídrido acético y un poco de acetato sódico o ZnCl_2 dan origen a pentacetil-derivados. Su fórmula de constitución, por lo tanto, sólo puede ser:



y no se puede suponer que existan átomos de carbono con dos grupos OH, porque si en un momento determinado pudieran formarse, inmediatamente se eliminaría de ellos una molécula de agua; además, la exosa con H_2 forma la *exita* que no tiene carácter aldehídico y si sólo carácter alcohólico, y de ninguna manera abandona H_2O ; por lo tanto no puede contener dos OH unidos a un solo átomo de carbono; tampoco se puede admitir que

el átomo de carbono terminal contenga 3(OH), es decir $-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, porque

se separaría fácilmente agua y se formaría un ácido, y en este caso la solución acuosa debería conducir la corriente eléctrica y tener una constante de disociación muy superior a la del ácido acético. Pero en realidad, nada de esto se verifica.

Verdad es que se conocen combinaciones con las bases (para las exobiosas), pero son alcoholatos (sacaratos).

Existiendo varios tipos de exosas y teniendo todas el mismo carácter, deberán todas corresponder a la misma constitución, y las diferencias de propiedades serán debidas a la diversidad de formas estereoisómeras.

Teóricamente se prevén 16 aldosas estereoisómeras activas (sin contar las racémicas) y prácticamente se han preparado ya 11. El poder rotatorio de las *osazonas* y de las *hidrazonas* puede ser también opuesto al de las exosas de las cuales proceden.

d-Glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (impropiamente llamado *azúcar de uva* o *dextrosa* o *azúcar de almidón*). Es una aldosa que abunda en las uvas (junto con levulosa, como azúcar invertido) y en muchos frutos dulces, acompañada de d-fructosa. Tiene sabor dulce puro, pero menos intenso ($\frac{2}{3}$) que el de la sacarosa. Hállase en la orina de los diabéticos; cristaliza al sepa-

rarse de sus soluciones acuosas con 1 molécula de agua, y la pierde a 120°; del alcohol cristaliza anhidra y funde a 146°. La solución acuosa tiene un poder rotatorio +53° a la temperatura de 20°, pero presenta el fenómeno de la mutrorrotación (desviación casi doble) en las soluciones recientes no hervidas. Ese poder rotatorio permite la determinación cuantitativa de la glucosa por medio del polarímetro (v. azúcar). Con los fermentos se desdobra distinta y completamente en alcohol y CO₂ (v. págs. 206 y 220).

La solución de sacarosa (exabiosa, dextrógira) calentada con ácidos diluidos se transforma en partes iguales de glucosa (+) y fructosa (levulosa); la mezcla es levógira y lleva el nombre de *azúcar invertido* (v. más adelante) (1); y la acción de los ácidos se denomina *inversión*, por producir una inversión de sentido en la actividad óptica.

La d-glucosa por oxidación da *ácido d-glucónico* (véase pág. 498) CH₂OH — (CHOH)₄ — CO₂H y después *ácido d-sacárico* bibásico CO₂H.(CHOH)₄.CO₂H; éste da una sal de potasio poco soluble en agua (como el tártaro), característica de la d-glucosa, porque basta oxidarla con HNO₃ para que el ácido sacárico precipite con solución saturada de acetato potásico.

La d-glucosa por reducción da *d-sorbita* (alcohol exavalente) y da también una osazona C₆H₁₀O₄(N₂H.C₆H₅)₂ que funde a 204-205° y dos fenilhidrazonas que funden a 115° y a 144°.

La glucosa calentada a más de 140° se transforma en *caramelo*.

En solución diluida, reduce en caliente la sal de cobre del reactivo de Fehling y en esta reacción se basa la determinación cuantitativa de la glucosa (2).

(1) **Azúcar invertido** (o *azúcar de uva*). Se encuentra ya formado en las uvas y en la miel (v. más adelante) y en el zumo de muchos frutos. Los fermentos descomponen más rápidamente la glucosa que la levulosa y por lo tanto en ciertos momentos el poder rotatorio del azúcar invertido (−19°,7; v. más adelante: Ensayo químico de los azúcares) puede aumentar hacia la izquierda.

Se obtiene p. ej. por el método *Wohl-Kullrep* calentando a 95°-100° una solución de sacarosa al 80 % con 0,04 % de ácido clorhídrico y 0,2 % de ácido tartárico o fórmico. Después se neutraliza con sosa. Partiendo de una solución a 75 % se obtiene azúcar invertido que queda líquido; partiendo de solución de azúcar al 80 %, el azúcar invertido que se obtiene cristaliza. Con este método se evita la concentración que vuelve parda la masa. Mezclado con 25 % de miel, difícilmente se distingue de la miel natural (v. más adelante). Tiene sabor dulcísimo y agradable aroma (mejor que la glucosa); úsase en grandes cantidades para preparar conservas, mermeladas, frutas en almíbar, miel artificial, para azucarar mostos, etc.

(2) **Determinación cuantitativa de la glucosa.** La glucosa sólida comercial contiene de 65 a 75 % de glucosa; la líquida, de 35 a 45 %. En las soluciones puras se puede determinar la glucosa por medio de la densidad (con areómetros) sirviéndose de la siguiente tabla:

Densidad a 17°,5	Grados Bé	% glucosa pura	Densidad a 17°,5	Grados Bé	% glucosa pura
1,0192	2,7	5	1,1310	16,4	35
1,0381	5,3	10	1,1494	18,8	40
1,0571	7,5	15	1,1680	20,6	45
1,0761	10,1	20	1,1863	22,7	50
1,0946	12,4	25	1,2040	24,4	55
1,1130	14,6	30	1,2218	26,1	60

Barfoed propuso la siguiente reacción para descubrir la presencia de pequeñas cantidades de *glucosa* (hasta 0,2 mg) en una mezcla de lactosa, maltosa, dextrina y sacarosa: en un tubo de ensayo se ponen 5 cm³ de reactivo *Barfoed* (formado por 45 gr de acetato neutro de cobre y 1,2 cm³ de ácido acético al 50 %), se agrega la solución acuosa diluida (aproximadamente 1 %) y se calienta durante 3 1/2 minutos en baño maría hirviente, y luego se deja enfriar 10 minutos y se filtra. Si sobre el filtro queda Cu₂O rojo, puede asegurarse la existencia de *glucosa*.

FABRICACIÓN DE LA GLUCOSA (1). Se mezclan 100 Kg de almidón o de fécula con 300 litros de agua hirviente a la cual se ha agregado primero 3 Kg de ácido sulfúrico concentrado ó 1 Kg de ácido clorhídrico concen-

La determinación por vía química, así en la *glucosa* sólida como en la líquida, se lleva a cabo mediante el reactivo de *Fehling* de la manera que se explica más adelante (v. *Ensayo de las materias azucaradas* en el capítulo de la sacarosa) disolviendo unos 10 gramos de *glucosa* sólida, ó 15-20 gr de jarabe, en un matraz graduado y completando con agua el volumen de 100 cm³, filtrando luego sobre filtro seco y tapado. La determinación con el polarímetro no sirve de ordinario, a causa de la dextrina, que casi siempre existe hasta 40% aumentando la desviación.

La *dextrina* se determina disolviendo 5 gr de *glucosa* en 400 gr de agua, agregando 40 cm³ de HCl de peso específico 1,125, calentando durante 2 horas en baño maría hirviente, enfriando, neutralizando exactamente con NaOH y completando el volumen de 500 cm³. En esta solución se determina la *glucosa* total (es decir, incluso la procedente de la inversión de la dextrina) con el reactivo de *Fehling*. Buscando la diferencia entre la hallada ahora y la hallada antes (es decir, sin inversión) y multiplicándola por 0,9 resulta la cantidad de dextrina.

La *acidez* no debe exceder de 2 cm³ de sosa cáustica normal por 100 gr de jarabe; las cenizas varían entre 0,2 y 0,7 %.

(1) La preparación de *glucosa* del almidón fué descubierta por *S. Constantino Kirchhoff* en 1811. Durante el bloqueo continental, el precio del azúcar de caña colonial se había elevado a precios altísimos (10 pesetas el Kg) y en Europa llegaba a faltar la goma arábiga, la cual fué reemplazada por un substitutivo propuesto por *Vauquelin* y preparado por *Legrange* en 1804 transformando el almidón en dextrina por la acción del calor, hasta volverlo soluble. *Kirchhoff* intentó la misma transformación del almidón por vía húmeda en caliente, en presencia de ácido sulfúrico, y entonces obtuvo una solución que purgada del ácido sulfúrico mediante caliza, formaba, una vez concentrada, un jarabe dulce que en parte cristalizaba. Calentaba por 36 horas 100 partes de fécula de patata con 400 partes de agua adicionada de 1 parte de ácido sulfúrico y 10 partes de carbón decolorante. El descubrimiento se difundió rápidamente por toda Europa porque permitía entonces preparar el nuevo azúcar a 1,20 ptas. el Kg, y tenía mejor sabor que el primer azúcar impuro de remolacha que en aquella época se preparaba. En 1812 el gran duque *Carlos Augusto* de Sajonia-Weimar implantó la primera fábrica de *glucosa* de fécula de patata en Tiefert, bajo la dirección de *Döbereiner*. Al levantarse el bloqueo continental la fabricación de la *glucosa* como substitutivo del azúcar perdió importancia, pero la producción fué siempre en aumento por sus variados usos industriales y para preparar conservas de fruta. Desde 1880 tomó nuevo impulso en la América del Norte, donde se comenzó a preparar en grande escala *glucosa* de almidón de maíz.

Saussure fué quien primero explicó la transformación química del almidón en *glucosa* por hidrólisis; *Lampadius* mejoró la fabricación introduciendo el caldeo al vapor en vez del caldeo a fuego directo. *Manbréné*, *Allihn* y después *Soxhlet* abreviaron notablemente la duración del caldeo (redujéronla a menos de una hora) usando autoclaves a presión. Todas las demás operaciones de filtración y concentración en el vacío, siguieron los progresos de la industria del azúcar común.

trado; se calienta en un autoclave (cónico o cilíndrico, capaz de resistir a 6 atmósferas) llamado convertidor, revestido interiormente de plomo, si se usó H_2SO_4 , y exteriormente de una materia calorífuga. Con un chorro de vapor interior se calienta hasta unos 120° y durante una hora si se quiere obtener glucosa líquida con mitad de glucosa y mitad de dextrina; o se calienta a 140° y durante 2 a 3 horas si se quiere obtener glucosa cristalizada con sólo 30 % de dextrina. Déjase de calentar y se deja escapar el vapor del autoclave, con lo que son expulsados los malos olores (aceites empireumáticos) y el vapor se condensa en serpentines enfriados (se utiliza este calor para calentar el agua). La temperatura de la masa baja, y se mantiene luego a 80° hasta que una pequeña porción tomada para ensayarla no se tiña de azul con solución de yodo y no dé precipitado con acetato de plomo (o silicato de potasio), lo cual indicará que la dextrina y las materias gomosas están sacarificadas, y esto se conoce también porque el líquido deja de dar precipitado con alcohol.

Se decanta después la masa a unos 17° Bé (=30 %) de hidratos de carbono) en las tinas de neutralización provistas de agitadores y se agrega a pequeñas porciones carbonato de cal en suspensión en mucha agua, para eliminar el ácido sulfúrico; una vez agitado, se deja posar y se decanta el líquido en otro recipiente donde se precipita el sulfato de calcio que ha quedado disuelto, mediante un poco de oxalato amónico. Si en vez de ácido sulfúrico se ha usado ácido clorhídrico ($\frac{1}{4}$ %) para la hidrólisis, al fin se satura éste con carbonato sódico y el poco Na Cl que se forma no se advierte en el sabor.

Se filtra con filtros prensas, se evapora en el vacío a $30^\circ\text{-}32^\circ$ Bé, se decolora en caliente con carbón de huesos o con sangre seca mezclada con carbón de madera pulverizado, o se pasa a filtros verticales llenos de carbón de huesos, semejantes a los usados en las refinerías de azúcar; después se concentra en el vacío hasta $42\text{-}44^\circ$ Bé en el caso de querer preparar glucosa sólida compacta, y se separa ésta en las tinas de enfriamiento, provistas de agitadores, donde hacia los 65° se introducen algunos cristales de glucosa. Cuando la temperatura ha descendido a $18\text{-}20^\circ$, se deja en reposo durante 3-4 días y una vez transcurridos se centrifugan los cristales separados; así se elimina rápidamente la parte de jarabe que tiene disuelta la dextrina y otras impurezas. Para obtener *glucosa granulada* se concentran las soluciones solamente a $30\text{-}32^\circ$ Bé y en 8-10 días, en frío, se separa un *hidrato de glucosa granuloso* $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Cuando se desea obtener glucosa líquida muy densa (*glucosa imponderable*, es decir, glucosa tan densa que con los areómetros ordinarios no se puede determinar su densidad) se impide la cristalización dejando en ella un poco de dextrina, es decir, calentando con el ácido en autoclave a la presión de 2 atmósferas por 1 hora.

De 100 Kg de fécula seca se deberían obtener teóricamente 110 Kg de glucosa pura.

En algunas fábricas se sacarifica el almidón con un poco de ácido nítrico: así se obtienen jarabes de color menos subido y la operación es más rápida. El ácido nítrico se elimina después con ácido sulfuroso, por oxidarse éste a expensas de aquél, para transformarse en ácido sulfúrico fácilmente precipitable con cal.

Las ventajas de la transformación del almidón en glucosa mediante ácido fluorhídrico consisten en una hidrólisis rápida y completa, con facilidad de separar luego todo el HF en estado de F_2Ba con producción de glucosa de sabor puro.

En 1901 *Calmette* descubrió que calentando en autoclaves los cereales triturados con el doble de agua que contenga 1 % de ácido clorhídrico, durante una hora a 100°, otra hora a 110° y otra hora a 120°, y enfriando después, se puede transformar enteramente esta masa en glucosa mediante la acción de las mucedíneas. En Inglaterra se encuentra en el comercio el *bistol*, azúcar que sirve para alimentar el ganado y se dice que se obtiene tratando el serrín de madera bien pulverizado, en un autoclave a 6-7 atmósferas con una solución diluida de SO_2 : sería transformado en glucosa 25 % de madera (?).

Usos. Consúmense grandes cantidades de glucosa para fabricar jarabes dulces, para conservas de frutas, para dulces y vinos, para sofisticar la miel, para las fábricas de *caramelo colorante* (1), para las fábricas de licores, para el apresto de tejidos, etc; grandes cantidades de glucosa líquida se emplean en las fábricas de cerveza como substitutivo del malta para enriquecerla en extracto no fermentescible, etc.

ESTADÍSTICA Y PRECIOS. En Italia existían en 1903 una decena de fábricas que producían unos 30000 quintales de glucosa líquida y 1000 de glucosa sólida; en 1907 había ya doce fábricas y la producción fué de 813 quintales de glucosa sólida y 53875 quintales de glucosa líquida; en 1909-10, en 15 fábricas se produjeron 676 quintales de glucosa sólida y 65000 quintales de líquida, y el gobierno recaudó por impuesto de fabricación 1275000 liras; en 1910-1911 la producción fué de 66177 quintales de glucosa líquida y 1202 quintales de glucosa sólida. Antes de 1906 el impuesto de fabricación era de 23 liras por quintal sobre la glucosa líquida;

(1) **Caramelo** (o *color de azúcar o azúcar quemado*). Se prepara fundiendo y calentando en calderas de hierro con agitadores la glucosa o la sacarosa a una temperatura de 160-180° (no mayor); a la glucosa se añade 1 a 3 % de sosa para acelerar la operación y para saturar los ácidos que se forman (también de la sacarosa, que primero sufre una inversión parcial por la acción del calor), y después de la transformación completa se agrega 50 % de agua caliente, se agita y se filtra sobre carbón. Así se obtiene una masa de jarabe oscuro, soluble en agua y en alcohol, con color que va del pardo al amarillo según la dilución. La fórmula del caramelo puro sería $C_{125}H_{118}O_{50}$.

El obtenido de la sacarosa, que no contiene dextrina y se disuelve completamente en alcohol a 80 %, se usa para dar color a los licores; el de glucosa, que contiene dextrina y se disuelve enteramente en alcohol al 75 %, se usa para dar color a la cerveza y al vinagre.

Si contiene más de 5 % de cenizas, habrá sido preparado con mezclas; el de buena calidad contiene sólo 1 % de cenizas.

En Alemania el caramelo estaba libre de impuestos y se vendía a unos 40 francos el quintal. En 1911 Alemania exportó 21402 quintales de caramelo.

Italia en 1909 importó 2292 quintales de caramelo y 5067 en 1911 al precio de 60 a 70 liras el quintal.

España importó las siguientes cantidades de caramelo líquido y productos análogos: 4852 Kg en 1911, 12680 Kg en 1912, 14045 Kg en 1913 por 6039 ptas.; 3686 Kg en 1916, 4294 Kg en 1917, 6 Kg en 1918, 433 Kg en 1919 por 186 ptas.

54 libras sobre la sólida de primera clase y 34 libras sobre la de segunda clase; desde 1906, el impuesto se redujo a 20 libras para la líquida y 40 libras para la sólida; por otra parte, mientras los derechos de entrada eran antes de 1906 de 61 libras para la glucosa líquida y de 70 libras para la sólida, después fueron de 50 libras para la líquida y de 80 libras para la sólida.

La *importación* fué la siguiente: 606 quintales en 1909, 2095 quintales por 79610 libras en 1911, 2237 quintales en 1913, 33000 quintales en 1917, 23500 en 1909 y unos 66000 quintales en 1920 por 25000000 libras; la *exportación* es casi nula: unos 300 quintales de glucosa líquida.

En los *Estados Unidos* de América la producción de glucosa líquida, especialmente del maíz, era ya en 1907 de 800000 quintales, y en 1912 llegó a 4000000 quintales de glucosa líquida y unos 1500000 quintales de glucosa sólida, usada ésta en las confiterías; la líquida, por casi dos millones de quintales, es usada para conservas y mermeladas. Una sola fábrica de conservas de fruta consume anualmente 22000 quintales.

La *Argentina* en 1911 importó 21280 quintales de glucosa.

En *Francia* las 16 fábricas que existían en 1908-09 produjeron 200000 quintales de glucosa, de los cuales unos 48000 se usaron en las fábricas de cerveza y 72000 fueron exportados.

Inglaterra en 1910 importó 625000 quintales de glucosa por 15 millones de pesetas (en 1909, 465000 quintales).

Alemania, con unas 26 fábricas, producía y exportaba las siguientes cantidades de glucosa:

	<i>Glucosa sólida</i>		<i>Glucosa en jarabe</i>		<i>Caramelo</i>
	produc. quintales	exportac. quintales	produc. quintales	exportac. quintales	produc. quintales
1897-98	72000	—	348000	—	—
1901-02	99400	28874	492700	76800	48000
1902-03	96170	12026	545300	30620	—
1903-04	75050	6113	469461	13060	35630
1904-05	53000	2890	324340	10432	34690
1905-06	91900	—	582750	—	43000
1906-07	88300	—	477506	—	44244
1907-08	81836	—	466340	—	48461
1908-09	87623	—	506600	—	44180
1910-11	100640	4000	623160	20000	apr. 45186

(exp. por mitad)

En 1912-13 *Alemania* produjo en conjunto 1156677 quintales de glucosa.

En 1904-05 se explica la menor producción por la escasa cosecha de patatas y por la sobreproducción de azúcar de remolacha; y la menor exportación fué debida en parte al aumento de precio y en parte por el aumento de la producción en otras naciones. El consumo de glucosa en *Alemania* era en 1912 de unos 1,1 Kg por habitante al año, mientras en los *Estados Unidos* de América era de 4,8 Kg. Los *Estados Unidos* exportaron 160000 t de glucosa en 1911, especialmente como jarabe.

En *España* la exportación de glucosa fué de 1996 kilogramos por 1198 ptas. en 1910, 161 kilogramos por 97 ptas. en 1911, nula en 1912,

100 Kg por 60 ptas. en 1913; 4600 Kg por 2760 ptas. en 1916; 1927 Kg por 1156 ptas. en 1917; 1903 Kg por 1142 ptas. en 1918; 475 Kg por 285 ptas. en 1919. La importación española fué nula en 1911, de 568 Kg en 1912, 329 Kg en 1913, 1098 Kg en 1916, 13726 Kg en 1917, 4168 Kg en 1918, 3027 Kg en 1919 por 1302 ptas. El impuesto de fabricación de la glucosa estaba fijado por el artículo 1.º de la ley de desgravación de los azúcares, promulgada en la *Gaceta de Madrid* del 16 de julio de 1914, en 12 pesetas por 100 Kg de peso neto; pero la ley del 30 julio 1918 (*Gaceta* del 2 de agosto) lo elevó a 17,50 ptas. % Kg. Los derechos de aduanas, que así para la glucosa como para el azúcar y el caramelo líquido y otros productos análogos eran de 80 ptas. por 100 Kg, fueron reducidos por la citada ley de desgravación de 1914 (art. 3.º) a 60 ptas. por 100 Kg de peso neto. Las modificaciones posteriores, desde 1914 a 1921, están expuestas más adelante, al tratar la misma cuestión para el azúcar.

La glucosa líquida a 42º Bé se vendía en Italia antes de la guerra a 60-65 liras quintal; en Alemania, donde no existía impuesto de fabricación, costaba a unas 35 ptas. el quintal. La glucosa cristalizada costaba algo más.

d-Fructosa $C_6H_{12}O_6$ (o *levulosa* o *azúcar de fruta*). Abunda en las frutas dulces, junto con la glucosa; hállase en gran cantidad en la *miel* (1)

(1) **Miel.** Es producida por las abejas junto con la *cera* y se exprime de los panales dejándola fluir al sol (miel virgen) o por centrifugación (miel centrifugada). La consistencia, el sabor, el color y el perfume varían con los países de procedencia y con las plantas y flores que han servido de alimento a las abejas. Es en general siruposa, densa, amarillo-dorada; con el tiempo y con el frío se vuelve casi sólida y blanquecina por separación de cristallitos de glucosa. Contiene aprox. 20 % de agua, tiene un peso específico 1,410 a 1,440, contiene 60-80 % de azúcar invertido (o más precisamente 22-38 % de glucosa, 32-45 % de levulosa, 4-8 % de sacarosa y un poco de manita y de dextrina, 0,1-1 % de cenizas. Generalmente es levógira; sólo algunas clases son dextrógiras. A menudo se halla sofisticada con glucosa, melazas, dextrina, etc.

La *miel artificial* está en cambio formada por azúcar invertido y a veces mezclado con azúcar y glucosa. El azúcar invertido (*azúcar de uva*) es más dulce y tiene poder rotatorio levógiro, mientras que la mezcla de azúcar y glucosa es dextrógira.

Si a la miel de abejas se ha adicionado glucosa o azúcar invertido artificial, se pueden éstos revelar por la *reacción Armani Barboni* (1911) disolviendo 2 gr de la miel sospechosa en 10 cm³ de agua y agregando 1 cm³ de solución de acetato de bencidina; en caso de sofisticación aparece una intensa coloración amarilla.

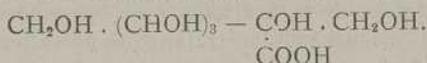
La producción de miel en Europa era antes de la guerra europea de unos 800000 quintales anuales; Austria producía 45000 quintales (1907) y Cuba exportaba 30500 quintales. La producción italiana no está bien conocida, y sólo se sabe que la Federación apística italiana entre productores vendió en 1913, 2577 quintales de miel en Italia y 1137 en el extranjero.

La importación y la exportación de miel de toda clase en Italia fue la siguiente:

	1908	1910	1912	1913	1915	1916	1917	1918	1919	1920
importación Q.	500	1392	1152	2120	228	741	11822	12877	1284	3000?
exportación Q.	2683	4489	1090	3070	6944	325	17	49	19	700?
L.	201225	336675	—	—	—	—	—	—	—	—

La miel importada en 1918 por 12877 quintales representa un valor de 7082350 liras. Antes de la guerra europea la miel se vendía en Italia a 70-80 liras el

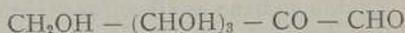
(que contiene azúcar invertido natural). Por hidrólisis de la *inulina* (o *inulita*: exapolirosa de los tubérculos de dalia) se forma sólo d-fructosa. Es *levógira* y fermenta. Su constitución es de *cetosa* $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, y en efecto, preparando la cianhidrina, se llega después al ácido eptónico



La *osazona* de la d-fructosa es idéntica a la de la d-glucosa, lo cual es evidente, dada aquella constitución.

La metilfenilhidracina forma osazonas sólo con las cetosas y no con las aldosas; con éstas forma sólo hidrazonas incoloras, generalmente solubles, que se pueden separar de las osazonas muy amarillas poco solubles (págs. 506 y 696).

Calentando ligeramente las osazonas con HCl se eliminan las dos moléculas de fenilhidracina y se forman las *osonas*, que contienen dos grupos carbonílicos (CO); y así, la glucosazona da origen a la *glucosona*



la cual adiciona hidrógeno nascente (Zn + ácido acético) siempre en el carbonilo terminal, y así se pasa de la glucosa a la fructosa. Por otra parte, reduciendo una cetosa se obtiene el alcohol exavalente correspondiente, el cual por oxidación da ácido exónico monobásico, y éste por eliminación de agua forma la lactona, que por reducción da origen a la aldosa. — La d-fructosa es *levógira* (-92° a la temperatura de 20°).

Se ha propuesto para la dieta de los diabéticos y de los tuberculosos

quintal, pero luego comenzó a subir el precio hasta 350 liras en 1916, 600 en 1917, 800 en junio de 1918 y 1200 liras en diciembre de 1918. A esta exagerada e injustificada especulación italiana fué debido que ya en 1917 se tuviera una grandísima importación de miel americana, que aumentó en 1918 y decreció notablemente en 1919 por haberse atenuado algo la especulación, reduciendo el precio en junio de 1919 a 600 liras el quintal, porque la miel americana, aun teniendo en cuenta el cambio, venía a costar en Italia, satisfechos los derechos de aduana, 350 liras el quintal.

Si esta industria de la miel fuese seriamente y racionalmente estudiada en Italia, donde se tienen todas las condiciones más favorables para el desarrollo de la apicultura en las más variadas regiones por la abundancia y variedad de flores y plantas preferidas por las abejas, podría derivar de ella una notable riqueza para la nación, con empleo modestísimo de capitales de instalación, y sin necesidad de importar del extranjero materia prima alguna. Con un grande impulso, con un esfuerzo tenaz y racional, Italia podría dar vida a 30 millones de colmenas, con una producción de más de 6 millones de quintales de miel, que a 100 liras el quintal representarían un valor de 600 millones de liras anuales.

En América en 1919 se proyectó una escuela de apicultura con un primer fondo social de 100000 dolares.

En *España* no se conocen los datos de importación de miel por englobarla las estadísticas con las melazas que contienen más de 50 % de azúcar cristalizabile; de todos modos es mínima o nula. En cambio la exportación de miel de abejas es algunos años muy considerable: 51963 Kg en 1916, 398036 Kg en 1917, 1186129 Kg por 948903 ptas. en 1918, 401913 Kg por 321530 ptas. en 1919, especialmente dirigida a Francia.

Para el análisis de la miel véase VILLAVECCHIA, *Quím. analit. aplicada* tomo II.

y como substitutivo del azúcar de caña, porque es más dulce y porque en los jarabes y en la miel impide la cristalización de los otros azúcares.

En vista de estas aplicaciones se han buscado procedimientos de fabricación industrial, y ya *Honig* en 1895 y *Steiner* en 1908 propusieron extraerla de las raíces de la achicoria y de los tubérculos de dalia en estado de *inulita* (1) machacándolos, tratándolos en caliente (menos de 65°) con un poco de lechada de cal o con vapor, exprimiéndolos con prensas: el zumo, defecado con arcilla, se deja cristalizar en un refrigerante giratorio, después se centrifuga la masa de cristales de inulina, se redisuelve ésta con agua caliente y se transforma en fructosa por la acción de los ácidos diluidos (véase *Glucosa*); la solución de fructosa se concentra en el vacío. *Steiner* calcula que esta preparación industrial puede dar fructosa a 1,25 pesetas (v. D. R. P. 143540) el Kg.

Una *reacción característica* para reconocer la fructosa junto a otros azúcares reductores se obtiene con la siguiente solución: a 12 gr de glicocola disueltos en agua caliente, se agregan lentamente 6 gr de hidrato de cobre puro y se calienta en baño maría durante 15 minutos hasta que el hidrato se ha disuelto; se enfría a 60° y entonces se agregan 50 gr de carbonato potásico, se completa con agua el volumen de 1 litro y se filtra. Este reactivo es reducido en *frio* sólo por la levulosa (solución de 1-5 %) en un tiempo de 4 a 9 horas; los otros azúcares y hasta las pentosas sólo lo reducen a temperatura superior a 40°.

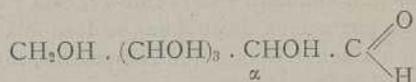
d-Manosa $C_6H_{12}O_6$ (aldosa, estereoisómera de la glucosa). Es fermentescible y se obtiene por oxidación de la manita, que es el correspondiente alcohol. Funde a 136° y forma una hidrazona poco soluble en agua (a diferencia de las otras monosas) que funde a 195-200°. Con los oxidantes forma primero ácido *d-manónico*, monobásico, y luego el *d-manosacárico* bibásico $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

He aquí un método general para transformar una exosa en otro estereoisómero y que por lo tanto se puede emplear para transformar la d-manosa en d-glucosa: la d-manosa se transforma primero por oxidación en ácido d-manónico; éste se disuelve en quinolina y se hace hervir; enton-

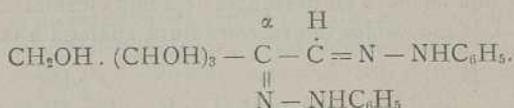
(1) La *inulina* es un hidrato de carbono cuya magnitud molecular no está todavía bien precisada $(C_6H_{10}O_5)_n + H_2O$, y por hidrólisis con ácidos diluidos se transforma completamente en levulosa. Tiene un poder rotatorio (una vez desecada a 100°) $[\alpha]_D = 36,57$ y con la tintura de yodo no se tiñe de azul. Sólo algunos fermentos la descomponen. Hase propuesto emplearla para hacer pan para diabéticos, y sirve para obtener levulosa. Los tubérculos de la dalia contienen 10-15 %, las semillas y las raíces de achicoria 6-11 %, según las estaciones; el *taraxacum* (diente de león) contiene 2 % en marzo y 24 % en octubre; la émula campana o helenio (*inula helenium*) contiene 27 % en mayo y 44 % en septiembre. Cuando está pura se presenta en gránulos redondos, blancos, microscópicos, inodoros e insípidos. Es poco soluble en agua fría, muy soluble en la caliente, insoluble en el éter y en el alcohol; soluble en sosa cáustica y en las soluciones amoniacales de óxido de cobre o de níquel.

Fórmanse directamente en las hojas de las plantas (hasta 4 %) por la asimilación del CO_2 y luego emigra a los tubérculos, ya de día ya de noche, y no se sabe si primero es hidrolizada. En las plantas constituye una reserva térmica y se logra fisiológicamente, transformarla en las plantas completamente en levulosa.

ces se forma una parte del ácido estereoisómero d-glucónico y la lactona de éste puede ser reducida a d-glucosa. E inversamente: el ácido d-glucónico, hervido con quinolina, se transforma parcialmente en ácido d-manónico y se pasa luego a la d-manosa. La estereoisomería de estos productos depende sólo de la disposición diferente de los grupos alrededor del átomo de carbono asimétrico en α :



porque la osazona de la d-manosa es idéntica a la de la d-glucosa, cuya constitución está demostrada:



Y precisamente es el átomo de carbono α , inmediato al carbono aldehídico, el influido cuando se hierve un ácido exónico con quinolina o piridina.

Tratando la *glucosa*, la *fructosa* y la *manosa* con soluciones alcalinas muy diluídas se forma una parte de los otros dos isómeros (y disminuye el poder rotatorio), de modo que con la porción inalterada se forma una mezcla de las tres sustancias que se encuentran en cierto estado de equilibrio; la fructosa sería un producto intermedio, porque la manosa dextrógira a medida que se transforma se vuelve levógira, por formación de la fructosa, y después va disminuyendo la desviación levógira, a medida que la fructosa se convierte en glucosa.

1-Manosa y 1-glucosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (aldosas). Se obtienen mezcladas, por síntesis cianhídrica, partiendo de 1-arabinosa y reduciendo la lactona del ácido resultante. Con esta síntesis, en general, partiendo de un aldehído se llega a dos estereoisómeros ópticamente activos, porque se produce un nuevo átomo de carbono asimétrico, y existe igual probabilidad de formación para los dos isómeros. Pero la mezcla final sería inactiva sólo en el caso de que la molécula de que se hubiera partido fuese inactiva, mientras que si la molécula de la cual se parte (como en el caso de la 1-arabinosa) posee ya actividad óptica, a los dos isómeros resultantes no corresponderán rotaciones iguales y de sentido contrario, sino que uno de los isómeros resultantes *aumentará* la rotación en el mismo sentido de la sustancia activa de que se parte (y aumenta porque se introduce un nuevo átomo de carbono asimétrico) y el otro isómero la *disminuirá* en tanto cuanto la aumenta el primero.

d-Galactosa $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (aldosa). Se forma oxidando la dulcita $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ o bien hidrolizando el azúcar de leche y en tal caso resulta mezclada con glucosa. Funde a 168° , fermenta y presenta el fenómeno de la polirrotación. Es una aldosa, y en efecto por oxidación da primero el ácido *d-galactónico* monobásico y luego el ácido *múico* bibásico $\text{CO}_2\text{H} \cdot (\text{CHOH})_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ que es establemente inactivo.

B. Exabiosas

Las biosas conocidas se desdoblan casi todas en exosas (dos monosas diferentes o una monosa única). No existen biosas que den una exosa y una pentosa.

Este desdoblamiento de las biosas, llamado *hidrólisis*,



puede producirse por ebullición con ácidos diluïdos o por la acción de una enzima, y como se verifica en todo caso con gran facilidad, se admite que las monosas no están unidas entre sí en las biosas mediante átomos de carbono, sino más probablemente por los átomos de oxígeno; pero la hidrólisis no parece ser una reacción monomolecular (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 97).

Obtiénense biosas sintéticas tratando p. ej. las exosas con cloruro de acetilo, y las *acetocloroexosas* resultantes, en presencia de alcoholato sódico y de una exosa, dan el derivado acetílico de una biosa; con sosa se eliminan después los acetilos y queda la biosa.

También con ciertas enzimas se pueden obtener biosas partiendo de monosas; p. ej. con la *maltasa* se obtiene la *isomaltosa* (y no la maltosa como antes se creía: pág. 206). La *lactasa* del kefir actúa sobre la glucosa mezclada con galactosa formando *isolactosa*; en cambio, con glucosa sola se obtiene otra biosa. Glucosa y galactosa se condensan también por la acción de la *emulsina* (pág. 203).

Las exabiosas que estudiaremos son: la maltosa, la lactosa y la sacarosa (para la *melibiosa*, v. más adelante: *Rafinosa*).

Maltosa

Forma cristales de la fórmula $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$; es fuertemente dextrógira. Como ya vimos en la fabricación del alcohol y de la cerveza, se obtiene industrialmente del almidón por la acción de la diastasa (páginas 202, 203 y 213). Entre los diversos azúcares, la maltosa es el más fácilmente asimilable; síguenle la glucosa y la sacarosa.

La hidrólisis de la maltosa con ácidos diluïdos conduce sólo a la d-glucosa. Da las mismas reacciones que las monosas; reduce, en efecto, el licor de Fehling y con fenilhidracina forma la maltosazona $C_{24}H_{32}N_4O_9$; por oxidación, la maltosa da el ácido *maltobiónico* $C_{12}H_{23}O_{12}$ monobásico, que por hidrólisis forma ácido *d-glucónico* $CH_2OH(CHOH)_4COOH$; esto demuestra que en la maltosa existe un solo grupo carbonílico (CO) y no los dos grupos, correspondientes a dos moléculas de glucosa: y en efecto, da una osazona con dos moléculas de fenilhidracina y no con cuatro moléculas, y forma un ácido monobásico (*ácido maltobiónico*) en vez de formar uno bibásico. Por consiguiente, las dos moléculas de glucosa están unidas en la maltosa de manera que un solo carbonilo queda libre y actúa como tal, mientras el otro sirve para enlazar las dos moléculas unidas; por lo tanto,

si escribimos entre paréntesis los residuos de las monosas que no tienen el carbonilo libre por estar su oxígeno enlazado a los otros residuos de monosas, y en cambio escribimos fuera del paréntesis los residuos de monosas que tienen el carbonilo libre, podemos representar la maltosa por la siguiente fórmula racional $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$.

La maltosa no es fermentescible directamente, pero la maltasa contenida en el malta la transforma en glucosa fermentescible (pag. 203).

La isomaltosa no fermenta, es dextrógira $[\alpha]_D = +70^\circ$ y con fenilhidracina da una isomaltosazona fácilmente soluble.

Lactosa (o azúcar de leche) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$

Está contenido en la leche (hasta 5 %) y es menos dulce que el azúcar de caña. Por hidrólisis se desdobra en d-galactosa y d-glucosa y da las reacciones de las monosas (reduce el reactivo de Fehling, etc.). No fermenta con la levadura de cerveza, porque la invertasa en ella contenida no la hidroliza. Contiene un grupo carbonílico libre en la molécula de glucosa, mientras el otro carbonilo, el de la galactosa, mantiene unidas las dos moléculas de monosa; y por lo tanto su fórmula racional será: $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5$. Y en efecto, oxidando la lactosa con agua de bromo se forma ácido lactobiónico monobásico que por hidrólisis da d-galactosa y ácido d-glucónico.—El agua fría disuelve 16,6 %; el agua hirviendo 40 %.

Preparación industrial. No conviene elaborar azúcar de leche en una fábrica de queso si la producción de suero no alcanza a 60-80 hectolitros diarios durante todo el año. Hoy día se prepara rápidamente empezando la fabricación inmediatamente después de la primera coagulación del queso, sin separar posteriormente la albúmina disuelta (1). La concentración se verifica en el vacío con aparatos de simple y de doble efecto (como en las fábricas de azúcar) de cobre estañado y después de haber neutralizado el suero; en el concentrador entra continuamente la cantidad de suero necesaria para mantener el líquido a la densidad de 30° Bé en caliente (unos 60 % de azúcar). Se pasa a recipientes de hierro de unos 700 litros de capacidad y se deja enfriar haciendo circular por el exterior (en una caja que rodea al recipiente) agua fría. Al cabo de 24 horas, la temperatura desciende a 20° y entretanto la masa se agita bien tres o cuatro veces. Después se separa una masa cristalina, fina como una papilla, en cuya superficie se presenta una capa aceitosa.

Para separar los cristales se diluye la masa en un poco de agua fría ($\frac{2}{3}$); y se centrifuga reteniendo en el tambor los cristales por una tela tupida. Cuando en el cesto de la centrifuga se ha recogido suficiente cantidad de cristales, se lava la masa rociándola ligeramente con agua fría,

(1) Las queserías que no obtienen suficiente suero se limitan a purificarlo haciéndolo hervir con adición de suero ácido para coagular la albúmina, filtrando después y enviando el suero filtrado a establecimientos industriales que lo compran.

y así se obtiene el azúcar bruto, ligeramente amarillento, en cantidad que corresponde a 3,6-4,3 % del suero empleado.

Este *azúcar de leche bruto* contiene 88 % de azúcar y 12 % de agua y algunas impurezas (albuminoides, etc.). El líquido que sale de la centrífuga contiene aún aproximadamente 30 % del azúcar total (porque no estaba cristalizado, sino que se encontraba como jarabe). Este líquido, que tiene ordinariamente una densidad de unos 15° Bé, se lleva a la ebullición con un chorro de vapor directo, en un recipiente que tiene un doble fondo, plano y taladrado. La albúmina se coagula y al cabo de media hora de reposo se separa compacta en la superficie; entonces por el grifo del fondo se saca el líquido y la hogaza de albúmina se recoge en el doble fondo; se separa con espátulas para exprimirla y prensarla en sacos; utilizándola como pasto para los cerdos o mezclada con harina para hacer panes. El líquido exprimido, que ya no contiene albúmina, se concentra en el vacío hasta 35° Bé (medidos en caliente) y se deja enfriar como de ordinario en vasijas de hierro durante algunos días (removiendo la masa de vez en cuando). Así se obtiene una papilla oscura con mucho azúcar cristalizado. Se diluye con mucha agua *fría* y se centrifuga como antes para recoger el azúcar.

Como resultado de la centrifugación se obtiene aproximadamente de 0,3 a 0,7 % de azúcar, con respecto a la primitiva cantidad de suero. Como *promedio* diario, considerando la producción de un año, se puede obtener en conjunto un rendimiento de 4,3 % de azúcar de leche bruto, con respecto al suero empleado (en invierno se obtiene un rendimiento máximo de 4,8 % y en verano uno mínimo de 3,9 %).

El líquido obtenido de la segunda cristalización y centrifugación no conviene que se trabaje ulteriormente, ni aun por ósmosis; es preferible utilizarlo como pasto para el ganado, porque es rico en sales potásicas, en nitrógeno y en ácido fosfórico.

El azúcar bruto obtenido conviene venderlo en seguida a las refineras, o refinarlo, o aun desecarlo para entregarlo directamente al comercio. Dejándolo amontonado se altera un poco su riqueza y su calidad.

La *refinación* se practica empezando por disolver el azúcar en una caldera abierta de doble fondo (calentada a fuego indirecto) con agua a 50°, agitando bien hasta obtener una solución a 13-15° Bé (24 a 27 % de azúcar), agregando un poco de carbón de huesos y aproximadamente 0,2 % (del azúcar) de ácido acético. Cuando está próximo a hervir, se agrega sulfato de magnesia (aproximadamente 0,2 %) y se mantiene durante algunos minutos en ebullición. Llega un momento en que se forma mucha espuma (si es preciso se cierra la llave del vapor; pero conviene atender desde el principio a no llenar en exceso la caldera) y la temperatura se eleva hasta 102°-105°; precisamente entonces el carbón decolora la masa y absorbe los olores desagradables. La albúmina se coagula en grandes copos (por el ácido acético) y el ácido fosfórico precipita con la magnesia. El líquido caliente se filtra en el filtro prensa. La porción sólida que queda en el filtro prensa, una vez lavada con agua y tratada con la cantidad conveniente de ácido sulfúrico, constituye un excelente superfosfato nitrogenado. El líquido transparente que ha atravesado el filtro prensa se concentra como de ordinario en el vacío a 35° Bé, en caliente (65 % azú-

car), evitando la formación de espuma. Se deja pasar luego el líquido a los aparatos cristalizadores de igual manera que se hace con el azúcar bruto, y cuando se ha obtenido la máxima cantidad de cristales, se centrifugan éstos y se obtiene el 1.^{er} producto refinado. El líquido se concentra de nuevo y da el 2.^o producto refinado, y de las aguas madres se obtiene después de otra cristalización, el 3.^{er} producto refinado. Estos tres productos forman conjuntamente el 3 a 3,5 % del suero primitivo y se pueden mantener separados o bien se pueden cristalizar de nuevo los tres mezclados.

Para obtener la harina de azúcar blanquísima, tal como hoy se comercia, se disuelve el producto refinado (1.^o, 2.^o ó 3.^o) en agua caliente hasta formar una solución a 15° Bé, se calienta hasta la ebullición y se agrega un poco de sulfato de alúmina (0,1 %), se pasa al filtro prensa, y el líquido claro como el agua se concentra como de ordinario hasta 32° Bé; se deja cristalizar después en recipientes de cobre, se centrifuga, se deseca en tambores giratorios inclinados por los cuales circula agua caliente. Se da por seco, cuando no se apelmaza al comprimirlo entre las manos. Cuando el producto está *frío*, se tritura y se tamiza para obtenerlo en polvo impalpable.

El rendimiento medio anual es de 2 1/2 Kg de harina de azúcar por 100 litros de suero primitivo.

La harina de azúcar no debe envasarse en seguida, pues tomaría mal olor (aunque después lo perdería por exposición al aire), sino que conviene dejarla por algunos días en recipientes abiertos.

Para obtener el azúcar arracimado se hacen cristalizar soluciones a 21-24° Bé en recipientes de madera en los cuales se encuentran numerosas varillas de madera; la cristalización dura unos 15 días y queda un líquido a 13° Bé que se puede concentrar nuevamente.

Según D. R. P. 184300, coagulando primero con anhídrido sulfuroso la albúmina del suero, se obtiene después por el procedimiento ordinario directamente un azúcar más blanco.

Las *albúminas* que se separan por ebullición del suero contienen, una vez exprimidas: aproximadamente 60 % de agua y 40 % de substancia seca, es decir, 17 % de substancias proteicas, 11 % de azúcar de leche, 2,3 % de grasa, 5 % de cenizas (1/2 insolubles en agua), 1,7 % de ácido láctico.

Las últimas aguas madres o *melaças de lactosa* son pardo-negruczas y contienen aproximadamente 73 % de agua, 6 % de cenizas (2/3 solubles en agua), 0,10 % de grasa, 0,6 % de nitrógeno, 1,5 % de ácidos calculados como ácido láctico y 22,5 % de substancias reductoras del licor de Fehling y calculadas como azúcar de leche.

Estadística y precios. La industria del azúcar de leche en Italia se ha desarrollado en estos últimos años ocasionando una exportación bastante notable, que en 1903 fué de 446 quintales por 37900 liras, en 1904 de 2000 quintales por 170000 liras y en 1905 de 3087 quintales por 277830 liras, pero descendió a 2900 quintales en 1906, a 1134 quintales en 1907, a 585 quintales en 1908, a 137 quintales en 1910, y a 740 en 1911. En 1912 Italia no importó lactosa y exportó 1307 quintales. En 1919 la exportación fué de 31 quintales y la importación de 249 quintales; en 1920 la importación fué

de 820 quintales y la exportación de 82 quintales. La producción italiana en 1911 era de 2000 quintales.

Alemania en 1905 importó 2800 quintales por 332500 pesetas y exportó 5485 quintales por 720000 pesetas; en 1909 importó sólo 135 quintales y exportó 1650 quintales.

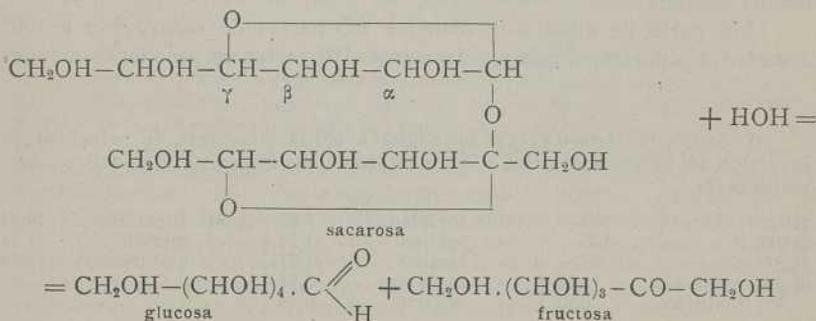
El precio oscilaba, antes de la guerra de 1914-1918, entre 85 y 120 pesetas el quintal.

Ensayo de la lactosa. Si se ha adulterado con sustancias minerales, éstas se reconocen por la proporción de cenizas, superior a 1 ‰; si se ha agregado dextrina, ésta no se disuelve en alcohol, y para reconocer la adición de glucosa o sacarosa, se prepara una solución acuosa al 10 ‰ del azúcar de leche, se agrega 0,2 gr de fermento comprimido fresco de cerveza y se mantiene en una campana durante 2 días a 20 ó 30°. Si la lactosa es pura no se debe desprender nada de anhídrido carbónico; pero si contiene glucosa o sacarosa, aunque sólo sea el 2 ‰, se desprende anhídrido carbónico, porque la invertasa contenida en los fermentos invierte la sacarosa, que después fermenta, pero no desdobra la lactosa, que por lo tanto no fermenta.

Se ha hallado también que con el *Bacterium bulgaricum* en una mezcla de sacarosa y lactosa, sólo se destruye la lactosa y no la sacarosa.

Sacarosa (o azúcar de caña) $C_{12}H_{22}O_{11}$

Químicamente se puede considerar la sacarosa como el producto de condensación de dos moléculas de exomonosas, es decir, glucosa y fructosa, que por hidrólisis con ácidos diluidos pueden ser regeneradas libres. Habiendo desaparecido en la sacarosa las reacciones características de las monosas, es decir, no reduciendo el licor de Fehling, no formando osazonas y no oscureciendo las soluciones de sosa cáustica, debe admitirse que en la molécula de sacarosa ya no existe libre el grupo carbonílico $OC=$ (aldehídico o cetónico), y la condensación de las dos moléculas de monosas debe haber ocurrido a expensas de los grupos carbonílicos. Esto se ve claramente en la siguiente ecuación, en la cual figura la fórmula de constitución de la sacarosa con los correspondientes enlaces lactónicos (pág. 700) tan comunes en estas sustancias, y la adición de una molécula de agua (hidrólisis) que deja libres las dos exosas:



y la fórmula racional de la sacarosa será: $(C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5)$ si cerramos entre paréntesis los grupos de las monosacucos carbonilos no están libres.

La sacarosa y en general las biosas no son alteradas por la acción directa de los fermentos alcohólicos y por la mayor parte de las enzimas, es decir, no pueden ser transformadas directamente en alcohol y CO_2 como ocurre con las exosas. Para que se inicie la fermentación alcohólica del azúcar de caña es necesario que primero se produzca la inversión mediante la *invertasa*, que siempre está contenida en la levadura y produce glucosa y fructosa fermentescibles; pero los fermentos que no contienen invertasa no pueden hacer fermentar la sacarosa. El *saccharomyces octosporus*, p. ej., deja inalterada la sacarosa, pero desdobra y luego hace fermentar la maltosa, porque contiene *maltasa* (no invertasa), que la desdobra en glucosa.

Como ya hemos dicho, la sacarosa es fácilmente hidrolizada por simple calefacción con una pequeña cantidad de ácidos minerales diluidos, y esta hidrólisis se llama también *inversión* (pág. 707), porque mientras la sacarosa es dextrógira ($+66^\circ,5$) la mezcla de partes iguales de glucosa y fructosa (*azúcar invertido*) resultante de la hidrólisis, tiene un poder rotativo inverso, es decir, levógiro.—La *velocidad de inversión* (s) es proporcional a la cantidad de azúcar que existe en cada instante en la solución, es decir, existe una *constante de velocidad de inversión* (k), porque la velocidad varía a medida que una parte del azúcar primitivo (p) se invierte en x y la velocidad $s = k(p-x)$. Esta constante k varía con la naturaleza del ácido que produce la inversión y su valor es proporcional al grado de disociación electrolítica de los diversos ácidos, es decir, un ácido invierte tanto más rápidamente al azúcar, cuanto más cationes H están libres; por esta razón es posible determinar también la *concentración de los iones* en diversas soluciones ácidas mediante la velocidad de inversión, que se puede medir por la cantidad de azúcar reductor que se forma en la unidad de tiempo en una solución azucarada de determinada concentración empleando los diversos ácidos.—En frío, el CO_2 y el SO_2 casi no tienen ningún poder de inversión sobre el azúcar (1).

La sacarosa funde a 160° y al solidificarse forma una masa amorfa, vítrea, opaca, que después cristaliza en prismas monoclínicos o rómicos inclinados, de ángulos romos; a temperatura más elevada se carameliza en una masa oscura, desprendiendo gas CO_2 (pág. 710). Tiene un peso específico de 1,5813. Calentada durante largo tiempo a $180-200^\circ$ desprende mucha acetona.

Una parte de agua a 0° disuelve 2,5 partes de sacarosa y a 100° disuelve 4,5 partes; y más precisamente, 100 partes en peso de soluciones

(1) Según *W. Ostwald*, si se hace igual a 100 la constante de velocidad de inversión del ácido clorhídrico a 25° , la de los demás ácidos para soluciones normales sería:

HCl	100	Ácido fórmico	1,53	Ácido succínico	0,54
HNO ₃	100	" málico	1,27	" cítrico	1,72
H ₂ SO ₄	53,6	" láctico	1,07	" sulfuroso	15,16
Acido oxálico	18,57	" malónico	3,08		
" fosfórico	6,21	" acético	0,40		

saturadas a diversas temperaturas contienen las siguientes cantidades en peso de azúcar: 64,18 partes a 0°, 65,58 a 10°, 67,09 a 20°, 68,70 a 30°, 72,25 a 50°, 76,22 a 70°, 80,61 a 91°, 82,97 a 100°. En cambio la sacarosa es casi insoluble en alcohol absoluto, poco soluble en alcohol metílico e insoluble en éter. Obtiénense fácilmente soluciones acuosas sobresaturadas, que después cristalizan rápidamente sin agua de cristalización, y este hecho se puede aprovechar en la preparación industrial.

Oxidando ligeramente la sacarosa con ácido crómico forma sustancias (pentosas, ácido glucorónico y quizás glucosas) que destiladas con HCl dan furfurool (v. pentosas). El ácido sulfúrico concentrado lo carboniza. Calentada largo tiempo a 100° con lechada de cal forma un poco de ácido láctico.

Sometida a destilación seca en presencia del triplo de óxido de calcio forma agua, mucha acetona y un líquido que contiene aldehído propílico, dimetilfurfurano, hidrocarburos etc. Calentando mucho tiempo las soluciones concentradas de azúcar, se produce una ligera inversión y una pequeñísima descomposición, que se hace sensible si se hallan presentes sustancias alcalinas (disminuyen los rendimientos en la fabricación) (1).

El azúcar de caña forma combinaciones (*sacaratos*) con las bases inorgánicas; así, con la cal da tres compuestos: el *sacaratato monocalcico* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO \cdot 2H_2O$ soluble en agua fría, insoluble en alcohol, se forma ordinariamente cuando se trata una solución diluída de azúcar a temperatura apenas superior a 15° con óxido o hidrato de calcio; el *sacaratato bicálcico* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2CaO$, también bastante soluble en agua, pero si a una solución muy diluída de azúcar se agrega óxido de calcio en polvo agitando por mucho tiempo y manteniendo la temperatura por debajo de 15°, se separa casi cuantitativamente la sacarosa en estado de *sacaratato bicálcico* insoluble junto con exceso de óxido e hidrato de calcio; tratando con agua este precipitado a temperatura superior a los 15°, el *sacaratato bicálcico* abandona una molécula de hidrato de calcio y entra en disolución el *sacaratato monocalcico*. La insolubilidad del *sacaratato bicálcico* en frío es utilizada industrialmente en el *procedimiento de Steffen* para obtener azúcar de las melazas (v. más adelante). Calentando a más de 70° así las soluciones del *monosacaratato* como las de *bisacaratato* de calcio se separa el *sacaratato tricálcico* $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO \cdot 3H_2O$ insoluble en agua. Conócese también un *compuesto doble* de *sacaratato monocalcico* y *carbonato de calcio*, que se forma en estado gelatinoso y difícilmente filtrable cuando se procede a la carbonatación con CO_2 de los zumos sacáricos defecados a temperatura inferior a 70° (v. más adelante). El *monosacaratato de estroncio* es también

(1) Fenómeno extraño es el de la combustión catalítica del azúcar observado por primera vez dejando caer unas pocas cenizas de cigarro sobre un terrón de azúcar; aproximándolo luego a la llama de una cerilla, el azúcar arde de un modo vivísimo; mejor resulta aún el experimento dejando caer sobre el azúcar una gota de sangre. El fenómeno ha sido estudiado recientemente por varios químicos y especialmente por *L. Brandt* (1920), que lo ha reproducido con otras numerosas sustancias: óxido e hidrato de magnesio, pero no con óxido de calcio; asimismo con una gota de silicato sódico, con carbonatos alcalinos (pero no con carbonato de calcio), con óxido de zinc, con óxidos de plomo, con cloruro amónico, con negro de platino, con una gota de ácido sulfúrico concentrado o de concentración media; no se produce con ácido nítrico y con ciertos nitratos, pero sí con otros. No se ha dado todavía una explicación racional de este fenómeno.

conocido, pero para precipitar el azúcar de las melazas se forma el *sacaratobiestrónico* insoluble en caliente. El *monosacaratobario*, única sal de bario conocida, es insoluble tanto en caliente como en frío y se usa para obtener el azúcar de las melazas (v. más adelante).

Una reacción sensible para descubrir la presencia de pequeñas cantidades de azúcar se indicará al tratar de las remolachas (pág. 734).

Pozzi-Escot (1909) ha propuesto una reacción aún más sensible para los azúcares: en un tubo de ensayo se ponen 2 cm³ de solución acuosa azucarada, se añade 1 cm³ de una solución de molibdato amónico al 5 %, se agita, y luego se añaden cuidadosamente a lo largo de las paredes 10 a 12 cm³ de ácido sulfúrico concentrado; si al cabo de 20 minutos se forma un anillo azul, quedará demostrada la existencia de más de 0,0005 % de azúcar, y si calentando la parte superior del líquido en el tubo hasta ebullición, aparece a los 30 minutos el anillo azul, será segura la presencia de al menos 0,00002 % de azúcar.

Preparación industrial de la sacarosa (1)

La sacarosa está contenida en cantidades varias (de 5 a 20 %) en diversos vegetales, p. ej. en la caña de azúcar (*saccharum officinarum*) de 15 a 20 %; en la remolacha (*beta vulgaris*) de 7 a 17 %; en el sorgo (*zahina*

(1) **Historia de la remolacha azucarera.** La primera materia azucarada utilizada por el hombre como alimento fué probablemente la miel de abejas. Los antiguos chinos, los indios, y también los persas y los árabes, conocían ya 200 años antes de Cristo la caña de azúcar, que más tarde debía introducirse en Egipto, en Grecia y en Sicilia; los médicos de aquella época utilizaban el zumo de la caña y la miel como medicamento. En el siglo vii el azúcar se encuentra en el comercio en forma sólida y en el siglo viii los persas lo obtenían en panes, extrayéndolo de la caña de azúcar, cuyo cultivo se extendió a partir del siglo ix, por medio de los árabes, en Egipto, Siria, Creta, Sicilia y España. En el siglo xv los portugueses introdujeron el cultivo de la caña de azúcar en Madera y en el Brasil; los españoles lo llevaron a las Indias occidentales y a Canarias, los holandeses lo iniciaron en Java (Indias orientales) y en la Guayana (América meridional). Hoy día el cultivo intensivo de la caña de azúcar se ha conservado y desarrollado en Cuba, Java, Manila, Martinica, Jamaica, Luisiana, Brasil, Perú, China, Japón, India oriental, Egipto y parte de Oceanía. En Europa sólo existe un pequeño cultivo en España.

En 1806, cuando Francia y las naciones aliadas establecieron el bloqueo continental contra Inglaterra (que duró hasta 1814), faltó en toda Europa el azúcar colonial, que suministraba Inglaterra, y tuvo que buscarse un substitutivo del azúcar de caña.

Ya en 1705 el agrónomo francés *Olivier de Serres* había descubierto que la remolacha contenía mucho azúcar y en 1747 el farmacéutico berlinés *Segismundo Margraf* intentó su extracción obteniendo hasta el 6 %. Pero entonces no podía concebirse la competencia con el azúcar colonial, mucho más económico. *Carlos Achard*, discípulo de Margraf, al cabo de 20 años de estudios y ensayos y cultivos, escogiendo las mejores variedades de remolacha, probó la preparación industrial del azúcar de remolacha, erigiendo un establecimiento en Cunern (Silesia). Pero no logró obtener más del 3 % de azúcar cristalino, y no pudiendo cubrir los gastos de fabricación, cerró el establecimiento. Entretanto Achard prosiguió perfeccionando su procedimiento, y cuando con el bloqueo continental el precio del azúcar en 1811 vino a decuplicarse, pudo de nuevo intentar su ensayo con ventaja, y entonces surgieron en Alemania diversas fábricas; pero éstas eran

o melca) azucarado (*Sorghum saccharatum*) de 7 a 12 %; en las ananas o piñas de América 11 %; en las fresas 5 a 6 %; en la caña de maíz, en el arce sacarino (*Acer sacchariferum*) etc. En cambio, la mayor parte de zumos dulces vegetales contienen glucosa (azúcar de uva) o levulosa.

Las plantas que se utilizan industrialmente para extraer el azúcar son: el arce, la caña de azúcar y la remolacha. Se ha ensayado también, pero sin éxito, la *caña de maíz*, que contiene hasta 14 % de azúcar, cuando se corta antes de madurar las mazorcas; pero el azúcar obtenido contiene hasta 12 % de azúcar invertido y otras impurezas. En la India ya en el siglo XVIII se usaba un jarabe sacarino obtenido del maíz; *Bonrepos* lo fabricaba en 1783 en Marsella; *Pallas* en 1834 logró obtener azúcar de maíz, cristalizado. *Vilmorin* y *F. Levallois* en 1912 obtuvieron 10 % de azúcar cristalizado.

I. El *Acer sacchariferum nigrum* que se ha cultivado mucho en América septentrional, es un árbol que emplea unos 20 años para alcanzar su máximo desarrollo de más de 9 metros de altura con un tronco de 80 cm de diámetro. Para extraer el jugo azucarado, en los meses de febrero, marzo y abril se practican tres orificios, con barrenas de hierro, en diversos puntos (levante, mediodía y poniente), de 1 cm de profundidad, de manera que perforen la corteza a 40 cm del suelo. En los orificios se introducen canchales de saúco por las que se descarga el jugo durante 5-6 semanas. Al año siguiente se practican los orificios en la cara opuesta. Así un arce da 120-130 litros de jugo que contienen unos 3 Kg de azúcar. El jugo debe laborarse día por día, pues de otro modo se altera: el tratamiento es casi igual al de los zumos de remolacha.

todavía tan imperfectas, que en cuanto cesó el bloqueo continental todas debieron suspender los trabajos. En cambio, en la misma época, en Francia, Napoleón I indujo a los más notables investigadores y técnicos a estudiar el problema del azúcar y rápidamente se perfeccionaron los procedimientos de extracción, con máquinas para la raspadura y prensadura de las remolachas. Introdújose con ventaja el uso del vapor para la concentración de los zumos, y la decoloración con carbón de huesos granulado, hasta el punto de poder luchar seriamente con el azúcar colonial, aun después de haber cesado el bloqueo continental. Y en efecto, en Francia existían en 1828, 58 grandes fábricas que producían anualmente 300 000 quintales de azúcar; Napoleón I había distribuido a título de premio 1 millón de francos para fomentar esta industria y él mismo había hecho instalar 4 fábricas y cultivar remolacha en 32 000 hectáreas de terreno.

En Alemania la grande industria azucarera renació hacia 1836, especialmente en las cercanías de Magdeburgo, donde también se hizo una feliz selección de las calidades de remolachas y se inició una corriente favorable a los destinos de la Agricultura, en aquel entonces deprimida por los malos rendimientos del cultivo de cereales. El desarrollo de esta industria fué favorecido con aranceles protectores por los gobiernos, tanto en Francia, hasta hace pocos años, como en Alemania, y después en Austria, donde la potencialidad de las azucareras fué constantemente aumentando. Después esta industria se desarrolló en Bélgica y en Rusia; pero en Italia no se inició hasta fines del siglo XIX. En Inglaterra hasta estos últimos años (1909) no se han hecho ensayos de cultivo de remolacha, y parece que con éxito.

En 1855 la producción mundial de azúcar de remolacha era ya de 1 500 000 t, y en 1900, sólo la Europa central producía 850 000; en el mismo lapso de tiempo la producción de azúcar de caña aumentó sólo de 1 ½ a 2 ½ millones de toneladas. (V. *Estadística*.)

En 1880 la América septentrional producía 54000 quintales de azúcar de los arces, y en 1904 la producción fué de 120000 quintales. En el Canadá (en Quebec) se fundaron tres escuelas para el racional cultivo e incisión del arce.

II. La caña de azúcar (o cañamiel) es la que primero sirvió para la fabricación del azúcar colonial.

Es una planta (*Saccharum officinarum*, fig. 261) que se cultiva desde tiempos remotísimos en Indostán, Persia y Arabia, y que después pasó



Fig. 261.

también a Egipto y a Grecia. En tiempo de los normandos se cultivaba también en Sicilia, de donde en 1420 pasó a Portugal, a España, y después a las Indias occidentales; los holandeses la introdujeron en las Indias orientales, donde adquirió gran desarrollo. Hoy día el máximo cultivo de caña de azúcar se hace en Cuba, Puerto Rico, Santo Domingo y el Brasil, y como siempre, en las Indias orientales (Bengala, Java y Filipinas). En México se obtienen 450 quintales de caña por hectárea, pero el cultivo es primitivo y la industria rudimentaria. En Java, en 1893, de una hectárea de terreno se obtenían 680 quintales de caña; en 1910, más de 1020 quintales por término medio. En Hawai, 600 quintales en 1895 y 835 quintales

en 1910. En Cuba se recolectan unos 1250 quintales por hectárea, pero podría ser algo superior, y también podría serlo el rendimiento de 10% de azúcar.

La plantación se verifica mediante acodos tomados en los viveros (obtenidos por semilla); se colocan a distancias de 1 metro uno de otro, y al cabo de 4 ó 5 meses se escarda. Al cabo de 12 meses despunta la caña, que requiere otros 6 meses para madurar y entonces tiene color amarillento, con una longitud de 3 a 6 metros y un diámetro de 4 a 6 cm; a veces la caña llega a pesar 9 Kg.

El tronco y las raíces de cada planta pueden dar caña 20 años consecutivos, sin necesidad de renovar la plantación. Los negros encargados de la recolección o *zafra* cortan de un golpe de podadera la parte superior de la caña, que sirve para el ganado, y de otro golpe cortan la caña por su base, y separan las hojas, que les sirven para cubrir las chozas; la caña se trabaja día por día, porque si se dispone en montones fermenta. La hormiga omnívora es el más terrible enemigo agrícola de la caña de azúcar. Una vez las cañas en haces, se elaboran aplastándolas en una suerte de molinos primitivos (*trapiches*) formados por tres troncos de madera, cilíndricos, verticales, forrados de hierro y movidos por ruedas hidráulicas o por caballos. Hoy día se usan tres cilindros horizontales y que se pueden aproximar más o menos para regular la presión a voluntad (fig. 262).

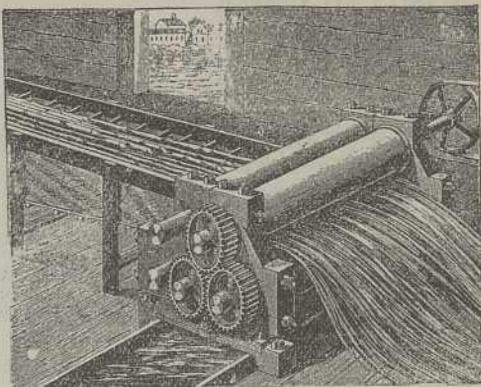


Fig. 262.

En las grandes fábricas se emplean ahora verdaderas baterías de estos grupos de tres cilindros (en la fig. 263 se ven cuatro de estos gru-

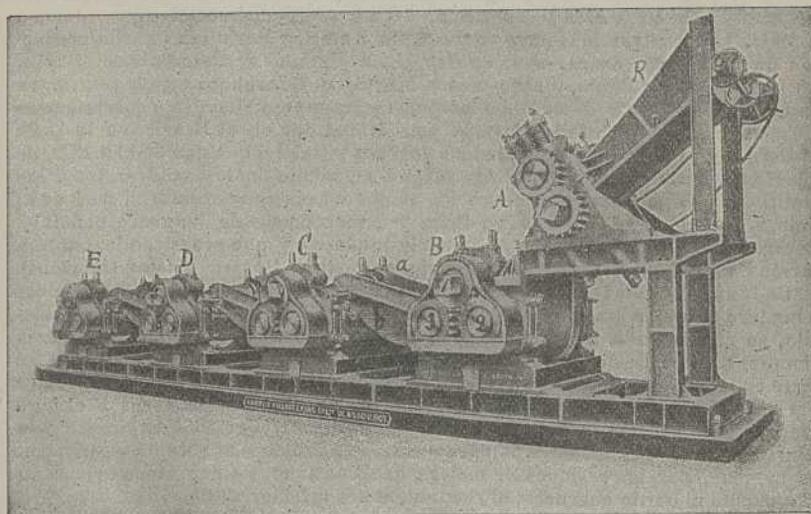


Fig. 263.

pos B, C, D, E), que están precedidos por dos cilindros A (Crusher) de robustos dientes que aplastan y desfibran al principio las cañas (fig. 264) y luego con bandas sin fin (*a b*) pasan de uno a otro de los grupos de tres

cilindros lisos exprimidores; la distancia entre cilindros 1-2 es algo mayor que entre 1-3, de modo que la presión aumenta de uno a otro cilindro. El



Fig. 264.

zumo exprimido se recoge en la larga cuba subyacente. Entre un grupo y otro de estos triples cilindros existen rociadores de agua para agotar mejor las cañas, que no obstante retienen al fin siempre 1-1 1/2 % de azúcar sobre el peso de la caña elaborada.

El jugo así extraído se llama *guaray* o *guarapo* y el residuo leñoso *bagazo*, el cual después de desecado es quemado

para calentar las calderas; en México se usa ahora el bagazo así como las hojas de henequén para fabricar espíritu. El zumo total, exprimido forma aproximadamente 90 % del peso de la planta y contiene 15-19 % de azúcar. En las Indias orientales, a causa del tratamiento malo e irracional, se pierde la mitad del azúcar, mientras en el Brasil, con procedimientos perfeccionados, se obtiene más de 60 % de azúcar puro (1). En

(1) A Alberto Bianchi, distinguido técnico que estudió diversas fábricas de azúcar de caña en la América del Sud, debemos algunas noticias que vamos a resumir. Los centros más importantes de la América Meridional por la producción de la caña de azúcar son: en *Brasil*, los Estados de Pernambuco, Bahía, Río Janeiro y San Paulo, y algo menos Macció y Maranhao; en *Argentina* se produce mucho azúcar de caña en las provincias septentrionales, especialmente en Tucumán. Las variedades de caña más difundidas en el Brasil son la *caña manteiga* y la *caña preta* importadas de Java y Haití y que dan de 10 a 17 % de azúcar cristalizado. Las azucareras surgen en medio de los cañaverales y las primitivas, que todavía concentran los zumos a la presión ordinaria, reciben el nombre de *engenhos* (*ingenios* en Cuba y demás países de lengua española), mientras que las provistas de maquinaria moderna y que practican la concentración en el vacío con aparatos de triple efecto se llaman *usinas* (fábricas).

En los *ingenios* las cañas desmenuzadas se exprimen en un molino de cilindros de madera (*trapiche*) movido por bueyes o caballos. El zumo, cuando no es defecado, se concentra a fuego directo en grandes pailas de cobre, luego se deja cristalizar en cajas de madera, se decanta la melaza y la masa cristalina se vierte en barriles de fondo agujereado; cuando se efectúa la defecación, se hace hervir el jugo exprimido, agregándole cal, se espuma varias veces y el jugo defecado pasa por una serie de dos o tres pailas, cada vez más bajas, y en la última se obtiene la concentración requerida.—El azúcar así obtenido está siempre húmedo, por los residuos de melaza que contiene, y tiene un color que va del amarillo al pardo negruzco; el rendimiento es inferior a 6 %.

En las *usinas*, donde el rendimiento puede llegar a ser de 10 y 11 % (con el procedimiento húmedo; o bien 7-9 % por el procedimiento seco; y 6 % cuando se exprimen las cañas en un solo par de cilindros), se exprimen las cañas en tres series de dobles cilindros con presión hidráulica, esparciendo poco a poco sobre las cañas parcialmente exprimidas zumo pobre (procedimiento húmedo); las cañas así exprimidas se usan como combustible. El zumo, que tiene una densidad de 5-10° Bé, se envía con bombas a los recipientes de sulfitación (con anhídrido sul-

el Norte América se ha empleado el procedimiento de difusión y se han reducido las pérdidas de azúcar a menos del 20 %; en Brasil se ensayó también la difusión, pero fué abandonada por demasiado costosa, especialmente por el combustible que requiere (1). En todas partes se tratan abundantemente con anhídrido sulfuroso los jugos recién exprimidos, para impedir su fácil fermentación; también se han hecho pruebas de decoloración con hidrosulfito sódico.

El azúcar de caña había sido superado por el de remolacha, pero en los últimos años recobró su antigua ventaja, aunque es casi todo consumido en el lugar de producción, más o menos refinado, mientras que el de remolacha es objeto de gran comercio en estado refinado o casi refinado y en algunos casos llega a competir con el azúcar de caña en las mismas regiones en que es éste producido. Sólo Cuba producía 700000 t de azúcar de caña en 1898 y produjo 1050000 t en 1904 y casi 2 millones en 1910. En los Estados Unidos el gobierno, para fomentar el cultivo de la caña de azúcar, ha ofrecido grandes primas para esta clase de azúcar (hasta 14 ptas. por quintal) y en 1910 pagó 345 millones de ptas. en primas, además de existir

furoso o bisulfito de calcio, pero no en todas las fábricas lo practican) y después pasa a recipientes de cobre de fondo esférico, de 2000 a 4000 litros, para la defecación con lechada de cal, calentando con serpentines de vapor indirecto y espumando una o dos veces; después de la carbonatación, los zumos pasan a otros recipientes situados más abajo, casi iguales a los primeros, donde se hacen hervir y se espuman nuevamente. El líquido pasa después a los receptáculos de sedimentación y al cabo de algunas horas se envía mediante bombas a los aparatos de concentración en el vacío de triple efecto, de los cuales sale a 23-26° Be para pasar a los recipientes de cobre de 2000-4000 litros (clarificadores), donde se hace hervir durante media hora con serpentines de vapor indirecto, hasta que deja de formarse espuma (que se va quitando a medida que se forma). El zumo pasa a otros recipientes y después a los aparatos de cocción al vacío, donde se inicia la cristalización, y después se completa el trabajo y el refinado como en las fábricas de azúcar de remolacha.

Muchas fábricas aumentan el rendimiento de azúcar blanco de primera calidad decolorando los jugos, no por sulfitación, sino por adición de *blanquita* (hidrosulfito sódico en polvo, de la Badische Anilin und Soda-Fabrik de Ludwigshafen) a razón de 300-500 gr por tonelada de azúcar, añadido en dos veces a los zumos cuando se encuentran en los clarificadores y cuando se encuentran en los aparatos de cocción. Cálculase que el precio de coste del azúcar de caña en fábrica, y sin contar los intereses del capital, era en la anteguerra de 19 pesetas en Java, 23 en Cuba y 31 en Hawai.

(1) Desde 1910, especialmente en Cuba, se ha tratado de utilizar el bagazo en vez de quemarlo, y por esto se elaboraban las cañas por el proceso de difusión. De tantos procedimientos como se patentaron, parece que sólo el de *Mc. Mullen* tenga probabilidades de éxito práctico porque permite utilizar la celulosa del bagazo. Las cañas de azúcar son directamente pasadas por máquinas rotativas especiales, de cuchillos y dientes cortantes, que arrancan y cortan toda la fibra externa adherida a la médula central de la caña. Toda la masa así recortada se deseca, se desmenuza de nuevo y se pasa a cernedores rotativos para separar las fibras largas (*fibre*) de la periferia de la caña, de las cortas (*pith*) que forman la médula. Estos materiales, comprimidos y embalados, se expiden hasta gran distancia, a las fábricas de azúcar que los agotan en los difusores comunes, y pasan el residuo a las fábricas de papel para preparar por los procedimientos ordinarios, dos clases de buena celulosa. El bagazo que antes se quemaba retenía todavía 1,3 % de azúcar, es decir, el 10 % del contenido total que se perdía.

una protección arancelaria de 30 ptas. por quintal. La producción de la India Oriental en 1904 fué en aumento y alcanzó a 2166000 t. (La producción mundial de azúcar de caña en 1903 fué de más de 68 millones de toneladas.)

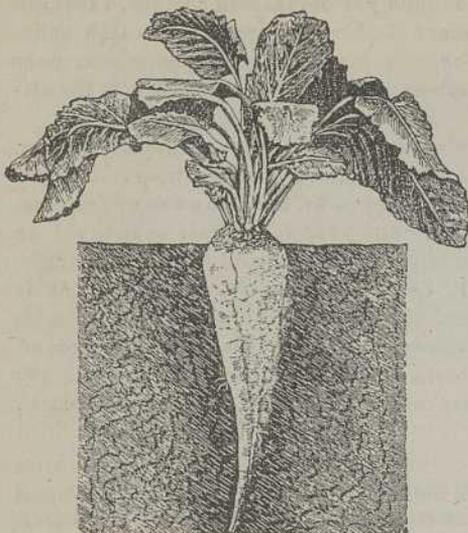


Fig. 265.

Las melazas del azúcar de caña son apreciadas por su buen sabor y aroma y por esto se hacen fermentar y se destilan para fabricar las mejores marcas de ron (siendo célebre el de Jamaica, isla situada al sud de Cuba).

III. Las remolachas eran plantas anuales, que por selección se convirtieron en bienales, porque sólo en el segundo año dan flores y frutos (o semillas). Existen diversas variedades de *Beta vulgaris* o *Beta maritima* (Linneo). Las variedades silvestres o primitivas

sólo contenían 5 a 6% de azúcar, pero por repetidas selecciones, cuidadosamente verificadas en los últimos 30 años, se han obtenido variedades que en las condiciones más favorables pueden llegar a contener hasta 18% de azúcar (1).

(1) Ya *Achará* había distinguido variedades de remolachas más adecuadas a la fabricación de azúcar, pero fué *Vilmorin*, en Francia, quien en 1856 seleccionó racionalmente la primera variedad muy rica en azúcar (la *blanca de Vilmorin*), reproduciendo repetidamente las remolachas que daban mayor riqueza en azúcar; pero ésta se determinaba sumergiendo el tubérculo en estudio en soluciones salinas de diversas concentraciones para determinar el peso específico y de éste se deducía la mayor o menor riqueza en azúcar. *Scheibler* demostró que no siempre existía proporcionalidad entre el peso específico y la riqueza de azúcar.

En Alemania *Rabbethge* y *Giesecke* (1862) practicaron selecciones con métodos más rigurosos, analizando algunas remolachas elegidas en diversas parcelas y determinando no sólo la riqueza en azúcar, sino también la pureza de los zumos, por el ensayo al polarímetro, llegando así racionalmente a alcanzar mayor rendimiento industrial. *Kuhn* mejoró después aún más la selección practicando el examen microscópico de las semillas.

La elección de las semillas es importante y conviene fiarse sólo de casas de seriedad reconocida; a veces la economía de unas pesetas, en perjuicio de la calidad de las semillas, conduce a graves pérdidas. Alemania en 1912 exportó 20000 toneladas de semilla seleccionada.

La preparación especial de las semillas (descortezado, mordentado, impregnación, etc.), parece que carece de toda importancia práctica, y en cambio, según *Briem* (1900), las repetidas selecciones y la adaptación a los nuevos cultivos intensivos podrá producir en 20 años un aumento medio de riqueza en azúcar de 14 a 19%, además del aumento de peso de las remolachas, puesto que entretanto las raíces se adaptarán a abonos más enérgicos.

Hoy día existen muchas variedades de remolachas que llevan el nombre

Las mejores variedades cultivadas hoy día derivan casi todas de la Klein-Wanzleben. La forma del tubérculo tiene gran importancia: así, las remolachas de forma redondeada son generalmente ricas en azúcar, pero dan para el agricultor una cosecha reducida; las oblongas e hinchadas son abundantes para la cosecha, pero pobres en azúcar, y en cambio las ahusadas y no muy lisas y con la menor cantidad posible de cuello y rabo (que forman el desperdicio para el fabricante), son las preferibles para los agricultores y para los industriales (fig. 265).

Además de las formas, se da hoy gran valor al peso específico y más aún al contenido en azúcar. La figura 266 representa esquemáticamente la riqueza en azúcar de las diversas zonas de una remolacha. El fabricante desecha el cuello y el rabo, porque la riqueza en azúcar del tubérculo disminuye del centro a la periferia y especialmente hacia la cabeza y hacia el rabo, los cuales dan además jugos más impuros.

Las remolachas de forraje o de huerto son amarillas o rojas, mientras que las seleccionadas para azúcar son blancas y si a veces están manchadas o teñidas con aquellos tintes primitivos, significa que la selección no fué buena y que ha comenzado una degeneración o bastardeamiento, por la vecindad de clases primitivas. Las remolachas con pocas hojas y peciolo largo son más pobres en azúcar y denotan también un terreno de naturaleza poco adecuada a su cultivo (1).

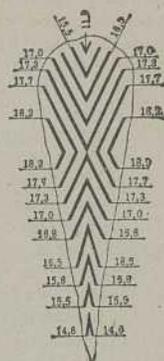


Fig. 266.

del seleccionador o el de la localidad en que fueron por primera vez seleccionadas. Entre tantas variedades son recomendables las siguientes: Klein-Wanzleben, Dippe, Kuhn, Braune, Vilmorin, etc., que se distinguen, aunque no siempre con facilidad, por la forma del tubérculo y de las hojas y por la riqueza en azúcar.

(1) Cultivo de la remolacha. Los terrenos arenosos o excesivamente compactos (arcillosos) no se prestan al cultivo de las remolachas. Los más adecuados son los terrenos medios, en los cuales se debe practicar, no obstante, en verano, una labor muy profunda (35 cm). En Italia, donde las lluvias están menos bien distribuidas que en el centro de Europa, se debe proceder a la siembra precoz, para evitar después los periodos de la estación excesivamente seca.

El abono debe ser abundante, porque de una hectárea de terreno las remolachas absorben anualmente 120 Kg de potasa (K_2O), 52 Kg de anhídrido fosfórico y 69 Kg de nitrógeno. Como abono fundamental presta buenos servicios el estiércol, pero los fabricantes de azúcar exigen de los agricultores que lo apliquen en verano, durante la labor de arado, y no en primavera; los abundantes abonos nitrogenados no se pueden aconsejar. Según Stocklasa (1910), los mejores abonos nitrogenados para las remolachas deberían obtenerse con un racional empleo de la nitragina (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 490). Como abono suplementario, se usa mucho el superfosfato (unos 4 quintales por hectárea) y el nitrato sódico (1 a 1 1/2 quintales por hectárea); para saber si un terreno tiene también necesidad de abonos potásicos (cainita, carnalita, cloruro, etc.) se analizan las aguas de drenaje, investigando si contienen o no sales potásicas. Pero en general se agregan 1 1/2-2 quintales por hectárea, porque cada año las remolachas absorben del suelo unos 160 Kg por hectárea. Mas en todo caso, estos abonos químicos deben suministrarse en varias veces antes del mes de mayo, porque de hacerlo más tarde los fabricantes podrían rechazar las remolachas, fundándose en la excesiva riqueza en sales de los jugos que así resultan más impuros: especialmente los cloruros impiden la cristalización de parte del azúcar. También el riego de las

Los principales componentes de las remolachas oscilan entre los siguientes límites: agua 75 a 86 %, azúcar 9 a 18 %, celulosa y lignina 0,8

remolachas está desaconsejado y prohibido.—Muchos terrenos de Magdeburgo iban a agotarse por el repetido cultivo de las remolachas, cuando se descubrieron los yacimientos de sales potásicas de Stassfurt que les permitieron recobrar la fertilidad primitiva. En Alemania en 1912 se emplearon 66 millones de quintales de diversos abonos (entre ellos 9 millones de abonos nitrogenados) sólo para el abono de las remolachas.

En la siembra (practicada con la sembradora Sack, en montoncitos alineados en filas distantes 35-40 cm, de primeros de marzo a 15 de abril) se emplea siempre un exceso de semillas (20-25 Kg por Ha) para compensar pérdidas inevitables, porque después de las primeras operaciones que siguen al nacimiento de las plantas, se dejan definitivamente 15 ó 16 de estas por m². De este modo las remolachas alcanzan el peso medio de 500 a 600 gr (las hay a veces de 4 a 5 Kg) y de 1 Ha de terreno en condiciones favorables se pueden recoger 300-400 quintales de remolachas (en el Ferrarés hasta 600 quintales, mientras el promedio en las otras provincias italianas oscila alrededor de 300 quintales). Si se retarda mucho la siembra, la remolacha no madura bien, queda ácida y da zumos más impuros.

La planta nace al cabo de 5 a 6 días de la siembra y cuando llega a adquirir unos centímetros de altura, los aldeanos y los muchachos proceden al aclarado con las binas o escardillos comunes, como se hace con el maíz; después, 2 ó 3 veces se practican escardas para destruir las malas hierbas y para mantener el terreno más fresco en verano.

Si la estación es húmeda, las remolachas maduran tarde (a fines de septiembre y en Alemania a fines de octubre) y son más pobres en azúcar, con tejidos más blandos que ceden fácilmente el jugo. En los años normales la recolección en Italia se hace en agosto, y a veces antes.

Cuando las remolachas están maduras, las hojas se secan un poco y si entonces las raíces no se recogen en seguida, en los climas cálidos pueden echar hojas de nuevo en detrimento de la cantidad de azúcar. Por esto las fábricas están instaladas de manera que puede procederse rápidamente y en corto tiempo al aprovechamiento industrial de toda la cosecha. Esta se efectúa en varias veces, porque el fabricante exige remolachas frescas, de 3 ó 4 días, ya que de otra suerte se alteran con facilidad.

Las remolachas que echan flores prematuramente (en primavera frías o por grandes sequías) dan tejidos duros y difíciles de agotar, y el fabricante exige que semejantes remolachas sean extirpadas o por lo menos que se supriman las flores. La podredumbre de las raíces, además de disminuir la cosecha en cantidad y en calidad, puede a veces echar a perder toda una partida de remolachas.—Entre los diversos insectos que dañan a

las remolachas, existe uno (la *altica*) que destruye las plantas débiles.

En terrenos trabajados poco profundamente o mal, o abonados tarde con estiércol, las remolachas fácilmente se bifurcan en el tubérculo y dan después mayor proporción de desechos, los cuales no son pagados por el fabricante.

Los contratos se hacían antes de la guerra en Italia a base de 2 a 2,50 liras el quintal para remolachas sin raíces y sin cuello (fig. 267) y se pagaban a 2,20 liras si la remesa se hacía en la primera quincena de agosto; en octubre a veces se pagaban sólo a 1,70 liras el quintal. Algunas azucareras de Italia han conseguido contratar remolachas a base del % de azúcar, como también se hace a menudo en el extranjero.

En general, el fabricante deduce una tara de 5 % por el desperdicio debido a tierra, guijarros, etc.; en casos excepcionales la tara se hace superior a 5 %. Ordinariamente no se aceptan remolachas con menos de 9 % de azúcar.

En estos últimos años se ha propuesto utilizar las hojas de las remolachas, desecándolas, para forraje: Alemania podría por sí sola producir por valor de 200 millones de pesetas anuales.



Fig. 267.

a 2,5 ‰, sustancias nitrogenadas (proteicas y amídicas) 0,8 a 3 ‰, grasas 0,2 a 0,5 ‰, sustancias minerales (sales potásicas y otras) 0,2 a 2 ‰. Otros componentes de menos importancia y que se encuentran ya formados en las remolachas son: glucosa, rafinosa, ácidos orgánicos (oxálico, málico, tartárico, cítrico, malónico, succínico, glutárico, glucónico, tricarbálico), compuestos amídicos y amínicos (leucina, aspárragina, betaína, tirosina), gomas, sustancias pécticas, coniferina, etc. El azúcar se forma en las hojas verdes de la remolacha bajo la acción de la luz solar y luego emigra y se acumula en las raíces.

El valor de las remolachas se establecía en otro tiempo con arreglo a la densidad de los jugos, determinada con el densímetro Brix, pero los resultados variaban bastante con la variedad de las remolachas y por otras causas. Hoy se acostumbra determinar la cantidad de azúcar con el polarímetro (p. ej. el Soleil-Ventzke-Scheibler o mejor el Haensch y Schmidt, con campo de tres zonas).

La muestra de las remolachas que llegan a la fábrica se toma dejando caer cincuenta, al azar, en un cesto, mientras se descarga el carro, luego se ponen las 50 en fila y se separan alternativamente una sí y otra no; con las 25 restantes se hace la misma operación y de las 12 que quedan se toma una que represente el tipo menor, otra que represente el medio y otra el mayor. Estas tres forman la muestra que



Fig. 268.

se somete a análisis y de ellas se toma una tajada longitudinal, mediante el *rallo Pellet* que da directamente una papilla homogénea, de la cual con una prensa de mano se exprime el jugo (fig. 268); 26,048 gr. de este jugo, bien mezclado (es decir, el peso correspondiente al peso normal del polarímetro) se pasan a un matraz graduado de 100 cm³, se agregan $\frac{2}{3}$ de agua y 5 cm³ de acetato básico de plomo, se agita energicamente, se agregan algunas gotas de éter para eliminar la espuma, se completa el volumen del matraz con agua fría, se pasa por un filtro seco, y el líquido filtrado se observa al polarímetro en tubo de 20 cm.

El densímetro Brix sirve al mismo tiempo para determinar la densidad con objeto de poder establecer la cantidad de sustancias no sacarinas (*no azúcar*) y decidir acerca de la pureza, buscando la razón entre el verdadero contenido en azúcar y el mayor contenido indicado

por el densímetro de Brix, para obtener el cociente de pureza multiplicando por 100.

El azúcar se puede determinar también extrayéndolo directamente durante 2 horas en un aparato Soxhlet (pág. 580) de 26,048 gr de pulpa de remolacha, adicionada de 3 cm³ de acetato básico de plomo y de 75 cm³ de alcohol al 90 %. El líquido alcohólico azucarado se enfría y se completa con agua el volumen de 100 cm³, se filtra con filtro seco y se observa al polarímetro en tubo de 20 cm.—Un ensayo muy sensible para saber si al cabo de las dos horas ha sido extraído todo el azúcar de la pulpa, consiste en tomar en un tubo un par de las últimas gotas que se desprenden del aparato de Soxhlet, agregar 2 cm³ de agua y 5 gotas de una solución alcohólica recién preparada de α -naftol (al 20 %); en esta mezcla se dejan caer con precaución a lo largo de las paredes inclinadas del tubo, 10 cm³ de ácido sulfúrico concentrado (exento de ácido nítrico), y si existe azúcar, en la superficie de separación de los dos líquidos se forma un anillo violeta (no verde, ni amarillo, ni rojizo; pág. 724).

Extracción del azúcar de las remolachas. Después de muchas incertidumbres, después de haber vencido múltiples dificultades técnicas y económicas, la industria del azúcar ha llegado en los últimos 40 años a adquirir grandísima importancia, así por la extensión como por los notables perfeccionamientos técnicos que hacen de ella un verdadero modelo de la grande industria química moderna (1).

(1) **Historia del desarrollo técnico de la industria del azúcar de remolachas.** En sus primeras tentativas industriales *Achard* (1786) extraía el azúcar cociendo las remolachas en agua, exprimiendo el jugo y concentrándolo hasta consistencia de jarabe para dejarlo luego cristalizar en frío. En Francia, para facilitar la separación del jugo se desmenuzaban las remolachas mediante rallos hasta convertirlas en papilla fina, que se exprimía en prensas de husillo, las cuales fueron más adelante reemplazadas por las hidráulicas, mucho más potentes. El jugo se defecaba después con cal y se concentraba en recipientes de cobre, previa neutralización con ácido sulfúrico. Por enfriamiento se obtenía el azúcar bruto, cristalino.

En cambio, en Alemania se trataba primero el zumo con ácido sulfúrico y después de dejarlo un rato en reposo se neutralizaba con creta, se calentaba con cal y se filtraba. La solución azucarada se concentraba a fuego directo y se decoloraba con negro animal, o con albúmina, o con sangre. La cristalización se verificaba en cubas anchas y bajas.

En algunos sitios se usaba el antiguo procedimiento colonial, concentrando los jugos hasta el punto de obtener por enfriamiento una densa papilla cristalina, que se introducía en moldes cónicos con el vértice hacia abajo. La punta del cono estaba cerrada por un tapón, que se quitaba para dar salida al líquido después de haberse solidificado el pilón de azúcar.

Sólo más tarde, a propuesta de *Weinrich*, se comenzó a neutralizar la cal adicionada a los jugos para la defecación, mediante ácido carbónico en vez del ácido sulfúrico que hasta entonces se había usado, evitando así la inversión del azúcar y permitiendo mejorar la defecación con mayor cantidad de cal. El ácido carbónico se preparaba primero tratando carbonato de calcio con ácido clorhídrico, pero era un procedimiento muy costoso; por esto se obtuvo más tarde por combustión del carbón y finalmente por simple calcinación de la caliza en retortas especiales o en hornos que permitían utilizar también la cal.

Otros perfeccionamientos experimentaron también los rallos, porque las células vivientes de la remolacha no dejan salir el azúcar, estando las paredes de

Vamos a seguir rápidamente todo el tratamiento de las remolachas que se realiza en una azucarera racional hasta la purificación del azúcar bruto (refinación) y la utilización de las melazas.

las mismas revestidas internamente de un protoplasma impermeable para el líquido azucarado frío. Era por lo tanto necesario romper cuanto fuese posible las células con raspas más perfectas.

Gran progreso determinó *Pelleton*, en 1836, con la *maceración en frío* de la papilla procedente de las raspas y mediante una contracorriente de agua, con agotamiento sistemático, perfeccionado por *Schützenbach*, quien disponía los recipientes llenos de papilla sobre una escalinata, haciendo penetrar el agua en el primer recipiente superior y recogiéndola en el último, inferior, para elevarla con bombas si convenía hasta el primero y así sucesivamente hasta agotamiento con nueva agua y substituyendo continuamente las papillas empobrecidas por otras recién preparadas. Era preciso atender mucho a la limpieza, para evitar la invasión de microorganismos capaces de invertir el azúcar. En 1837 *Schützenbach* propuso desecar primero las remolachas reducidas a tajaditas para extraerlas más cómodamente mediante agua a 90°, que volvía permeables al agua las células no abiertas por las raspas. *Fesca* y *Schröttler* centrifugaban en cambio la papilla reciente de remolacha de igual modo que se centrifugan moderadamente los cristallitos de azúcar, y rociaban por último con agua fría la pulpa en la misma centrifuga, para agotarla mejor. Pero todos estos procedimientos eran demasiado costosos o no agotaban por completo las remolachas y se perdía mucho azúcar.

El mayor progreso en esta parte de la elaboración del azúcar se realizó en 1864, cuando se logró extraer completamente el azúcar de las remolachas por el *procedimiento de difusión*.

También se facilitó la defecación separando el abundante precipitado de impurezas orgánicas producido por la cal, no ya mediante los lentos y engorrosos filtros de saquitos, sino por el uso de los *filtros prensas* ideados en 1828 por *Needham*, perfeccionados por *Kite* y aplicados a la defecación por *Danek*, en 1862. Así se efectuó un trabajo más rápido y más económico, que fue aún mejorado cuando se modificaron los filtros prensas de manera que se pudiesen lavar y agotar las hogazas de cal, mediante agua caliente, en el mismo filtro prensa.

Finalmente se logró una gran ventaja en la clarificación y decoloración de los jugos, con el uso de los filtros con negro animal (carbón de huesos) que ya en 1811 habían sido propuestos para otras industrias por *Figuier*.

El negro animal fijaba fácilmente las materias colorantes y la cal, y no retenía al azúcar; pero a medida que se enriquecía en carbonato de calcio, perdía la propiedad de fijar los colores y por eso debía ser renovado con frecuencia con grandes dispendios. Entonces se pensó en regenerar la actividad del negro animal tratándolo con ácido clorhídrico diluido, para eliminar los carbonatos, haciéndolo luego fermentar a temperatura conveniente y con humedad bien graduada, con objeto de destruir muchas materias orgánicas. Después se lavaba con agua abundante y se desecaba en largos tubos de hierro dispuestos en hornos y calentados hasta el rojo oscuro. Una fábrica de potencia de 4000 quintales diarios de remolachas debía tener disponibles 6000 quintales de negro animal para la temporada entera. El dispendio era notable y en estos últimos años han sido eliminados estos filtros de las azucareras, mejorando la defecación y reservándolos para las refineries.

La evaporación de los líquidos azucarados se había hecho a fuego directo, consumiendo conjuntamente 40 Kg de carbón por quintal de remolachas elaboradas.

En 1828, *Moulfarine* y *Pecqueur*, en Francia comenzaron a evaporar con serpentines de vapor (ya desde 1812 había propuesto *Howard* el evaporar en el vacío) y así el consumo de carbón se redujo a 25 Kg. Desde 1845 se comenzaron a usar aparatos al vacío o de múltiple efecto de *Rillieux*, los cuales, perfeccionados después, han permitido reducir el consumo de carbón a sólo 7 u 8 Kg.

Depósito y lavado de las remolachas. Cuando llegan las remolachas a la fábrica, descogolladas y limpias de tierra y piedras, se pesan (1 m³ de remolachas a granel pesa de 500 a 600 Kg) y descargan bajo

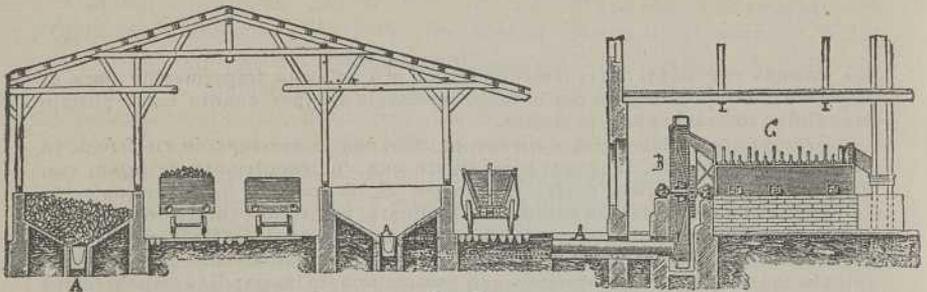


Fig. 269.

largos tinglados (fig. 269) sobre pavimentos de doble piso inclinado hacia un canal medianero (A) longitudinal y cubierto por rejas de hierro o madera separables (este transportador hidráulico lleva también el nombre de *riedinger*; fig. 270). No conviene tener mucho tiempo las remolachas en estos silos, porque al cabo de algunos días comienzan a alterarse con pérdida de azúcar ($\frac{1}{2}$ a 1 % al mes). Por esto las azucareras están montadas para un gran consumo diario de remolacha (4000 a 8000 quintales) con objeto de agotar toda la provisión de la temporada en 50-60 días. Para transportarlas al local donde deben sufrir el primer tratamiento, se van quitando porciones de la tapa del canal y se van dejando caer en él las remolachas, las cuales son arrastradas por la corriente de agua hasta el elevador principal B, que las separa del lodo y del agua y las conduce a la máquina C.



Fig. 270.

El elevador puede estar formado por una gran rueda con cajones de palastro perforado (fig. 271) o bien por una rosca inclinada con envoltura de palastro taladrado en G (fig. 272). Pero hoy día se elevan ventajosa-

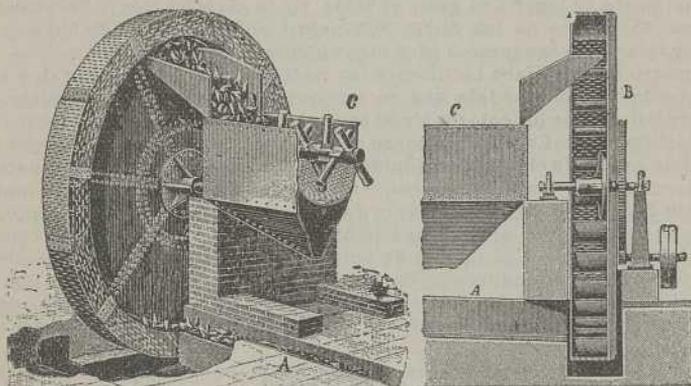


Fig. 271.

El elevador puede estar formado por una gran rueda con cajones de palastro perforado (fig. 271) o bien por una rosca inclinada con envoltura de palastro taladrado en G (fig. 272). Pero hoy día se elevan ventajosa-

mente las remolachas aplicando el principio de la bomba Mammot (*Química inorgánica*, tomo I, pág. 430) que permite también obtener un lavado más completo.

Para transportar del silo al elevador 3000 quintales de remolachas en 24 horas, con el transportador hidráulico, se necesitan por lo menos 1000 m³ de agua.

Las cubas destinadas al lavado son de 4 a 6 m de longitud y 1,5 a 2 m de anchura. Son de hierro o de cemento, llevan un árbol longitudinal con espátulas que remueven las remolachas en el agua y las transportan al extremo opuesto al de llegada; en el fondo existen hoyos o un plano inclinado en donde se recogen eventualmente las piedras para descargarlas después por las bocas D o E (figura 272).

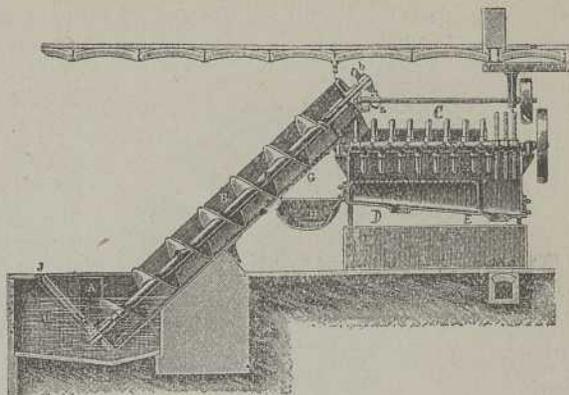


Fig. 272.

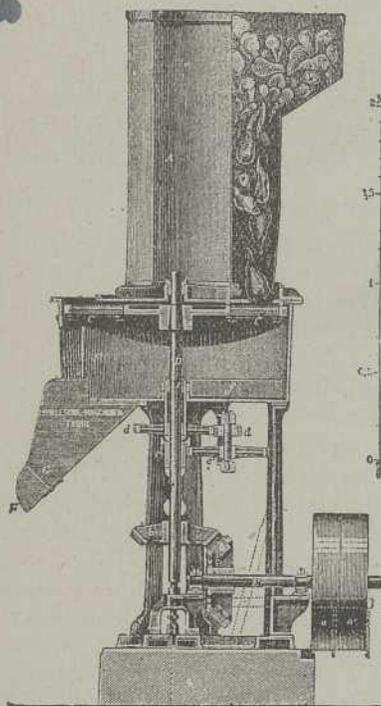


Fig. 273.

sección de media placa en la figura 274) en las cuales se ajustan los marcos de fundición con una serie de láminas onduladas cortantes, que vie-

Por estas lava-raíces se pueden hacer pasar en 24 horas hasta 5000 quintales de remolacha, consumiendo otros tantos Hl de agua.

De las lavadoras caen las remolachas en los cangilones taladrados de una gran noria o elevador vertical que las conduce al punto más alto de la fábrica para dejarlas caer en una doble balanza automática que descarga 50-100 Kg o más cada vez sobre la cortadora o trinchadora que reduce las remolachas a delgadas rebanadas, apropiadas para ser sometidas al procedimiento de difusión. Estas cortadoras están formadas por una caja vertical A (fig. 273) que recibe las remolachas, yendo éstas a apoyarse sobre el fondo, constituido por una placa redonda de fundición C que gira alrededor de un árbol vertical y está provista de ventanas rectangulares aa (10 a 15: véase planta y

nen a formar una especie de cuchillos de perfil variado (fig. 275). El peso de las remolachas superiores contenidas en la caja comprime a las inferiores contra los cuchillos, los cuales giran a gran velocidad y van sacando rajas. La forma de estas cortadoras varía mucho según el fabricante y a menudo el plato giratorio tiene un diámetro de 1,20-1,50 m con una velocidad angular de 100 a 140 vueltas.

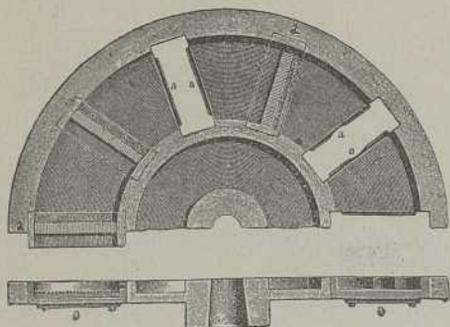


Fig. 274.

La caja de las remolachas tiene una altura de 1,50 m aproximadamente. Habíanse usado cuchillas de varias láminas superpuestas a distancias diversas y así se obtenían rebanadas lisas o prismas (si se cortaban longitudinalmente), pero se adherían fácilmente unas con otras y por consiguiente presentaban menor superficie para las siguientes operaciones de difusión; en cambio dan buenos resultados las de sección sinuosa y que a veces llevan laminillas verticales en las sumidades de las crestas que forman las láminas onduladas (figura 276) con objeto de impedir la formación de anchas rebanadas; así se obtienen rajadas en forma de canales triangulares. El lado de estos triángulos, en los cuchillos, es de 6 a 7 mm y el espesor de las tajadas está regulado por la mayor o menor elevación de las cuchillas sobre el piso de la placa *a* (fig. 275).

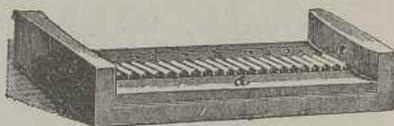


Fig. 275.

También existen cortadoras de fuerza centrífuga, con las cuchillas fijadas sobre la pared interna periférica del cilindro o caja vertical que recibe las remolachas y las proyecta por la fuerza centrífuga contra las cuchillas. Estos aparatos dan mayor rendimiento y una labor homogénea,

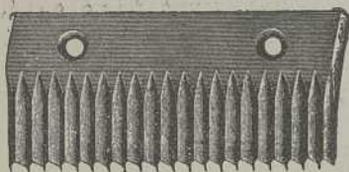


Fig. 276.

porque se pueden cambiar los cuchillos aun durante el trabajo. En general los filos se desgastan fácilmente, en especial si en el interior o en las oquedades de las remolachas están retenidos guijarros, y por esto se deben recambiar a menudo, so pena de no dar un corte limpio, sino aplastado, y entonces se ocasiona un retraso en

la extracción del azúcar en los difusores. Las cuchillas se afilan de nuevo con limas triangulares o con fresas especiales. Hoy se usan grandes trinchantes que llegan a producir diariamente 5000 quintales de rajadas.

Extracción del azúcar por difusión. Ya hemos expuesto en la página 734 las evoluciones y los progresos que se han realizado para

extraer lo más completamente posible el azúcar de las remolachas, y cómo se ha llegado hoy día a la adopción del procedimiento por difusión, que presenta notables ventajas sobre todos los que le han precedido (no obstante véanse más adelante los nuevos métodos de *Steffen* y de *Hyros-Kak* que no se basan en la difusión). El proceso de difusión se basa en las leyes generales de la ósmosis (*Quim. inorg.*, tomo I, pág. 112): si una solución azucarada (o salina, o cristaloides en general) envuelta por una membrana porosa se sumerge en el agua, lentamente pasan moléculas de azúcar del interior al exterior (exósmosis) y moléculas de agua del exterior al interior (endósmosis) y el fenómeno prosigue hasta que la solución azucarada en el interior y en el exterior ha alcanzado el mismo peso específico (entonces entran y salen por la membrana iguales números de moléculas), o bien se puede extraer todo el azúcar interior, si exteriormente se va renovando el agua. Otro tanto sucede con las células vegetales de las remolachas, que contienen azúcar; la membrana de la célula funciona como membrana osmótica, pero el azúcar se encuentra en la parte central de la célula y las paredes internas de la misma están revestidas por el protoplasma, el cual a la temperatura ordinaria impide o retrasa grandemente el fenómeno osmótico.

En cambio a la temperatura de 70° la ósmosis se verifica más fácilmente a través de las células de la remolacha, siendo una de las causas que el protoplasma se coagula y las paredes se vuelven permeables para las corrientes osmóticas. En estas condiciones es posible la extracción completa del azúcar (no queda más que 0,3 a 0,4 %).

La primera aplicación industrial fué intentada por *Julio Robert* en la célebre fábrica de *Seelowitz* (Mähren) en 1864 y los resultados fueron tan ventajosos que ya en 1867 unas 30 fábricas habían adoptado el procedimiento por difusión que hoy forma la base de toda azucarera racional e importante. No obstante, en los primeros años se había comprobado que los zumos obtenidos por difusión presentaban mayores dificultades de filtración después de la defecación con cal, porque ésta era reacia a la separación en comparación con la elaboración de los zumos exprimidos directamente. Pero una vez hubo el ingeniero *Jelinek* aplicado en 1865 los filtros prensas, que vió por vez primera en la exposición internacional de Londres (construidos por *Nedkam* y *Kite* para otras industrias), fué posible defecar sin inconvenientes hasta con 2-3 % de cal, en vez del 1 % que podía antes usarse como máximo. También se llegó a la idea de desmenuzar las remolachas en tiras para facilitar el fenómeno osmótico practicando después la extracción por agotamiento sistemático y continuo en una batería de recipientes cilíndricos dispuestos en serie y cargados con las remolachas desmenuzadas. El agua a 70°, al pasar por el primer cilindro, se lleva una parte del azúcar y pasa luego sucesivamente a través de los otros cilindros hasta alcanzar en el último la misma densidad (10 a 12 % de azúcar aproximadamente) que el jugo azucarado de las células de las remolachas frescas. Cuando las rajadas del primer cilindro están agotadas, se descargan y substituyen por nueva porción y este cilindro se considera entonces como el último de la serie; el agua pura entra por el 2.º cilindro, para completar el agotamiento de sus pedacitos, y continuando su paso por los otros cilindros alcanza la máxima concentración en el último que contiene las

rajas frescas. Váciase después el 2.º cilindro, y repónense en él pedacitos nuevos, convirtiéndose desde entonces en último de la serie, y comenzando el paso del agua por el tercero, etc. Así el proceso resulta

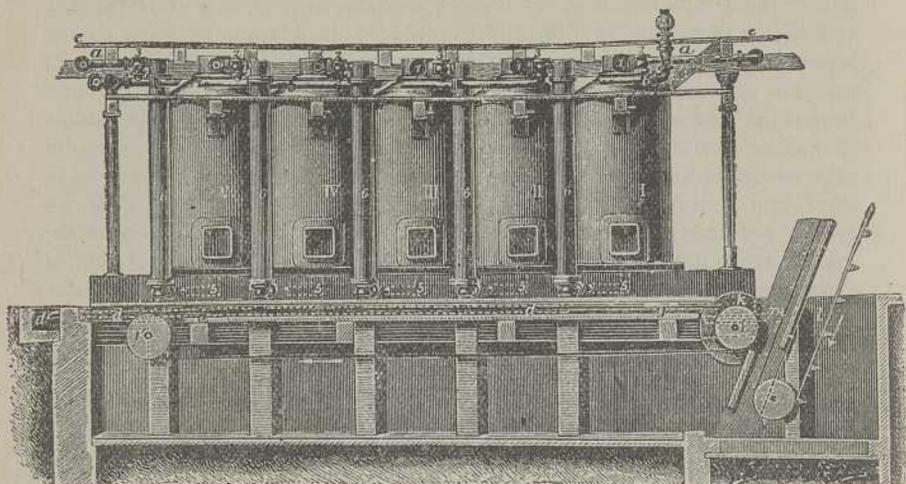


Fig. 277.

sistemático y continuo, trabajando noche y día durante toda la temporada de recolección de las remolachas. Para impedir que el agua que circula por los cilindros se enfríe, entre uno y otro se instala un tubo calentador que mantiene la temperatura de la solución a 70°.

BATERÍA DE DIFUSORES. Los difusores son cilindros de hierro verticales, de 40 a 70 Hl de capacidad, con una altura casi doble del diámetro.

Están provistos de una boca superior para la carga de las tajaditas y de una boca inferior central o lateral, para la descarga de la pulpa agotada.

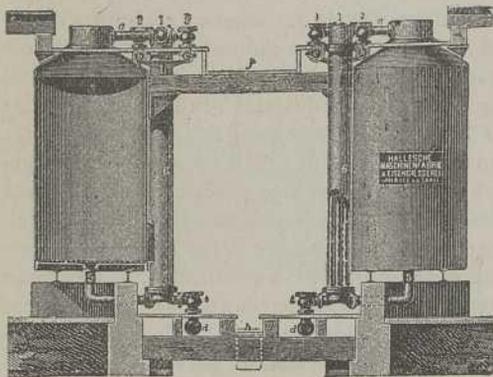


Fig. 278.

Dispónense baterías en serie de 12 a 14 difusores unidos entre sí por tubos y válvulas y con tubos calentadores intercalados. Para una fábrica que consuma P quintales de remolachas en 24 horas, se emplean difusores de capacidad $\frac{P}{100}$ Hl cada uno.

Con frecuencia se disponen los difusores en dos filas paralelas (figuras 277, 278 y 279) y si tienen la descarga lateral se pueden recoger las tajaditas agotadas sobre una hélice transportadora o una tela sin fin h , que

las conduce a los elevadores *m*; si la boca de descarga se encuentra en el fondo (fig. 280), existen dos canales con roscas para el transporte.

En algunos casos se disponen los difusores circularmente, como puede verse en sección y en planta en las figuras 281 y 282. La carga de los difusores se hace mediante vagonetas suspendidas que vienen de las corta-

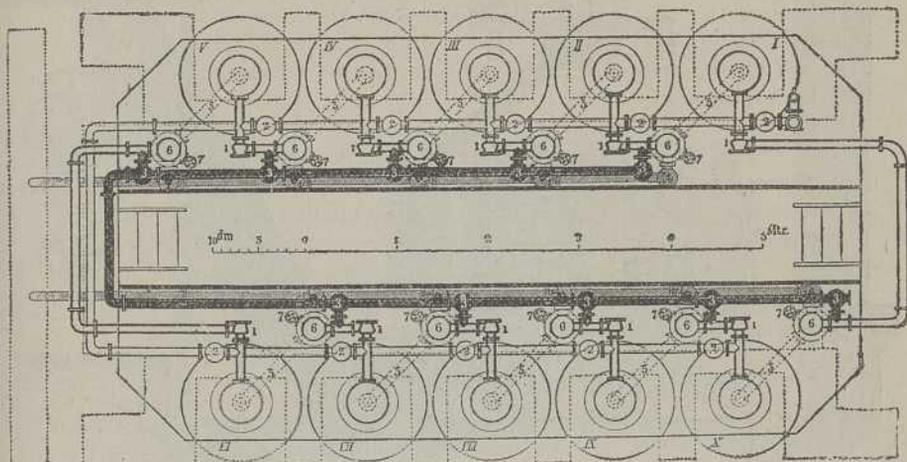


Fig. 279.

doras o por medio de una correa o tela sin fin que se mueve horizontalmente sobre dos rodillos y está flanqueada por una lámina fija que forma una orilla provista de puertas en correspondencia con las bocas de los difusores. Abriendo las puertas y cerrando el paso a las tajaditas que corren sobre la correa con una compuerta diagonal colocada sobre la misma, toda la materia arrastrada cae en un canal inclinado y pasa al difusor, hasta llenarlo; entonces se transporta la compuerta para ponerla en correspondencia con las bocas de otros difusores, hasta llenarlos todos.

Cuando los difusores de la batería están dispuestos circularmente, las cortadoras están instaladas en medio y en lo alto (fig. 281) con objeto de poder cargar todos los difusores mediante un simple canal inclinado E.

Un doble fondo taladrado y un disco también taladrado superior sirven en cada difusor para impedir que las tajaditas penetren en las tuberías que conducen el agua o los zumos. Para mejor evitar los arietazos al comenzar el trabajo, las tuberías están provistas de válvulas de seguridad. También existen sobre la tapa espitas para el escape del aire desalojado por el agua que penetra en los difusores. Las tuberías llevan termómetros para conocer la temperatura del agua o de los zumos que circulan. Existen tuberías para el agua fría,

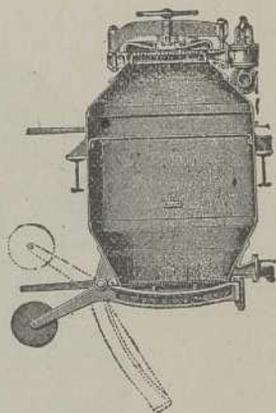


Fig. 280.

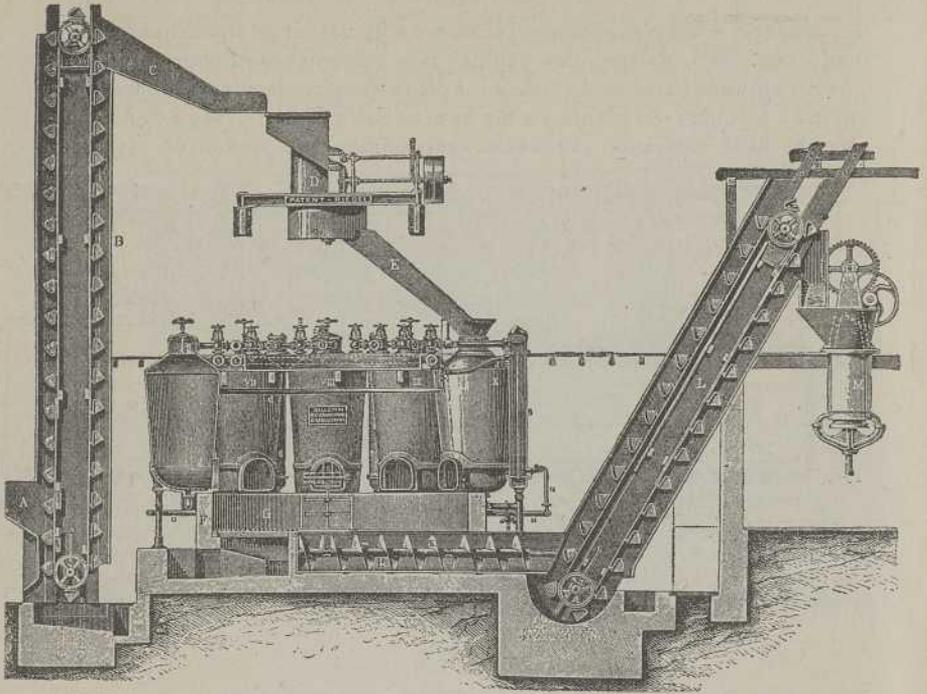


Fig. 281.

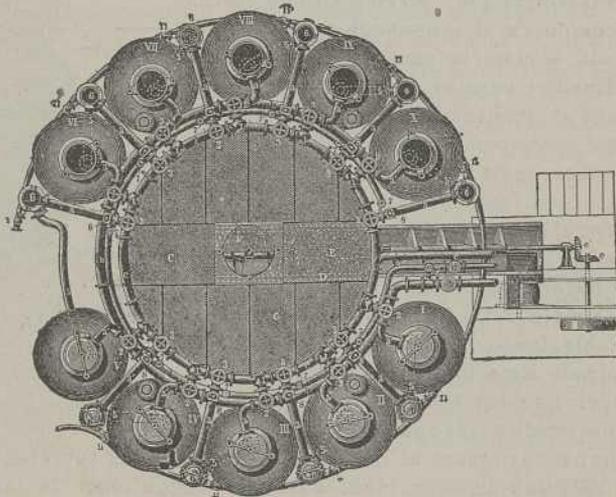


Fig. 282.

tuberías para la circulación del jugo, tuberías para el agua de lavado, tuberías para la descarga del agua, tuberías de vapor para los calentadores y tuberías para la descarga de los zumos.

Los calentadores (o calorizadores) que sirven para conservar la temperatura de los zumos en circulación, están formados por un par de tubos, por cuyo interior circula vapor (n.º 6, fig. 278) mientras están bañados exteriormente por los zumos en movimiento.

Menos racional es la inyección de chorros de vapor en el zumo, en cada calentador, porque además de diluir algo ese líquido, puede llegar a caramelizarlo.

El agua llega a la batería de difusores por dos tubos que se unen antes de la entrada; uno de los tubos procede de un depósito de agua fría, colocado a 8 ó 10 metros de altura sobre los difusores, y el otro procede de las calderas; así mezclando en la proporción debida el agua caliente con la fría se obtiene la temperatura deseada para la difusión, que primero es de unos 35° y después se hace subir hasta 70 ó 75° (1).

(1) **Cómo se pone en marcha una batería de difusores.** Las diversas tuberías comunes a todos los difusores, llevan intercaladas varias válvulas que ponen en comunicación las tuberías con los distintos difusores, y permiten también aislar cada difusor de los dos contiguos. La tubería de descarga de los zumos está provista de una válvula situada en principio a la izquierda de la tubería superior (esquema de una batería de difusores: fig. 283) que conduce a los medidores de zumo y después a la cuba colectora.

Dada una batería de 12 difusores (en dos filas paralelas o dispuestos circularmente) los tres primeros se cierran por arriba y por abajo mientras los restantes

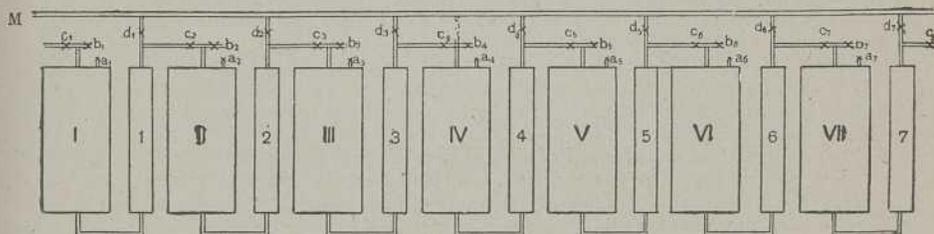


Fig. 283.

sólo se cierran por la boca inferior. En el difusor *I*, vacío, se hace entrar por c_1 agua a 35°, dejando abierta la espita de aire a_1 situada en la tapa; cuando *I* está lleno se cierra la espita de aire y se abre la válvula c_2 de circulación de los zumos, la válvula de vapor del calorizador *I* (no indicada en la figura) y la llave de aire a_2 del difusor *II*, el cual se llena así de agua a 50° (temperatura indicada por los termómetros aplicados a las tuberías del zumo, a la salida del calorizador).

Cuando también *II* está lleno de agua, se cierra la espita de aire y con las mismas maniobras se llena el difusor *III*, regulando la temperatura del calentador *2* de manera que se tenga en *III* agua a 70°. Mientras se efectúan estas operaciones en los tres primeros difusores (sin remolacha) se llena de masa de remolacha del difusor *IV*, poniendo en marcha las cortadoras, y llenando después sucesivamente los restantes difusores. Pero en cuanto *IV* está lleno, se cubren las tajaditas con el disco taladrado, se cierra la boca superior, se deja abierta la espita de aire a_4 , y abriendo después las espitas d_4 y d_4 de la tubería del jugo, *IV* se llena de solución, de abajo arriba, a 75°, después de haber atravesado el calentador *4* de arriba abajo. Es una ventaja hacer llegar el líquido por el fondo del difusor, porque así mantiene más elevadas las tajaditas y desaloja completamente el aire. En

La cantidad de zumo que se extrae en trabajo normal de cada difusor es de unos 48 a 55 litros por hectolitro de capacidad del difusor (es decir, 110-120 % del peso de las remolachas laboradas, porque cada hectolitro puede contener 50-60 Kg de tajaditas). La cantidad de agua necesaria para la difusión completa (comprendida el agua de lavado) es de 1,2 a 1,5 veces el peso de las remolachas, y por lo tanto, el recipiente del agua debe tener la capacidad de 3 a 4 difusores, por lo menos. Pero hoy día en muchas fábricas se recuperan las aguas de expresión de las rajadas agotadas (método *Claassen*) y las de loción final de los difusores, dejándolas sedimentar y filtrándolas toscamente, evitando que entren en fermentación. Esta recuperación del agua es útil en las localidades donde las prescripciones higiénicas impiden admitir aquellas aguas en las corrientes de agua públicas.

EXPRESIÓN Y DESECACIÓN DE LAS PULPAS. Las pulpas (tajaditas agotadas, con menos de 0,5 % de azúcar) que se descargan de los difusores, se conducen mediante hélices transportadoras o telas sin fin a un elevador que las descarga sobre la *prensa de pulpa* (*M*, fig. 281) para separarlas cuanto sea posible del agua que contienen (95 %).

Las prensas del tipo *Kluxemann* están formadas por un tambor giratorio vertical, cónico, de palastro taladrado *C* (figs. 284 y 285) que lleva paletas inclinadas y está envuelto por un cilindro fijo, también de plancha

el difusor *IV* el agua comienza a separar el azúcar de la masa y cuando el líquido ha subido hasta la espita del aire, ésta se cierra, junto con la *d₃* y en cambio se abren las válvulas *c₄*, *d₅* y *a₅*. De esta manera, estando *c₁* siempre en comunicación con el depósito de agua que se encuentra a unos 10 m de altura, el agua a presión empuja al líquido de *I* a *II*, de éste a *III* y de éste a *IV* y a *V*, siguiendo el camino *I*, *1*, *c₂*, *II*, *2*, *c₃*, *III*, *3*, *c₄*, *IV*, *4*, *d₄*, *d₅*, *V*. Cuando el jugo llega a *a₅* se repite la maniobra anterior, es decir, se cierran *a₅* y *d₄* y se abren *c₅*, *d₆* y *a₆*, y se empuja el zumo de los cilindros anteriores hacia *VI*, a través de *c₅*, *V*, *d₅*, *d₆*, *6*, y siempre a la temperatura de 70-75°.

El jugo de *VI* no se envía a *VII* sin antes descargar una porción en el medidor del jugo (que luego lo envía a un recipiente especial) abriendo la válvula general *M* y manteniendo cerrada *d₇* para que el jugo vaya saliendo por *M*, hasta el límite indicado por el medidor; después se cierra *M* y se abre en cambio *d₇*, y se llena el difusor *VII* de la manera ordinaria. En todos estos casos la presión es producida siempre por la tubería de agua que llega a *I* (comunicante con el depósito de agua a la altura referida). Cuando *VII* está lleno, antes de enviar el jugo a *VIII* se descarga una porción en los medidores, mediante la válvula *M*, maniobrando las espitas como en el caso anterior, y así se continúa la operación hasta que se llega al *XII* y último difusor. Pero al llegar al *IX* conviene descargar uno tras otro los difusores *I*, *II* y *III*, que contenían agua, y llenarlos sucesivamente de tajaditas, de manera que cuando los jugos lleguen a *III* pueda tenerse la seguridad de que la masa contenida en *IV* (es decir, las primeras tajaditas que han sufrido la acción del agua) está agotada y puede descargarse y cargarse inmediatamente con nuevas porciones; entonces el jugo de *III* se envía a *IV*, y entretanto se descarga la masa agotada de *V* y se recarga este difusor con nueva remolacha, y así sucesivamente. El agua a presión pasa sucesivamente de *I* a *II*, a *III*, etc. Así el trabajo entra en su régimen normal y continuo y se tiene una producción tanto mayor cuantas menos interrupciones se verifiquen en el trabajo. A cada accidente, el operario inteligente encargado de toda esa espietería cierra en seguida el vapor y el agua, para no llegar a caramelizar los zumos o para no perder azúcar en las tajaditas.—La temperatura de los difusores es de 35° en el que sigue al difusor que recibe el agua nueva, luego se pasa a 60°, y el último (que precede al que recibe el agua pura) tiene una temperatura de 70-75°.

perforada. Las paletas, dispuestas en hélice a lo largo del cono, comprimen la masa de pulpa contra el cilindro perforado, transportándola poco a poco hacia abajo, donde el espacio, a causa de la conicidad del eje, va disminuyendo, exprimiendo así una buena porción del agua a través del cono y del cilindro perforados, contenidos en una envoltura *E*; toda el agua se recoge en los tubos *F, G, H*, mientras las pulpas exprimidas caen por la boca anular *J*.

Se ha aplicado también un mecanismo análogo directamente al elevador de la pulpa, formado por una hélice transportadora inclinada. Así se elevan y prensan a un tiempo las pulpas.

La prensa Kluzemann ha sido perfeccionada por *Bergreen* y otros con objeto de obtener pulpas exprimidas con mucha menos agua y hasta 14-18 % de substancias sólidas.

De un quintal de remolachas laboradas resultan unos 90 Kg de pulpas prensadas, que por término medio contienen 85 % de agua, 1,5 % de

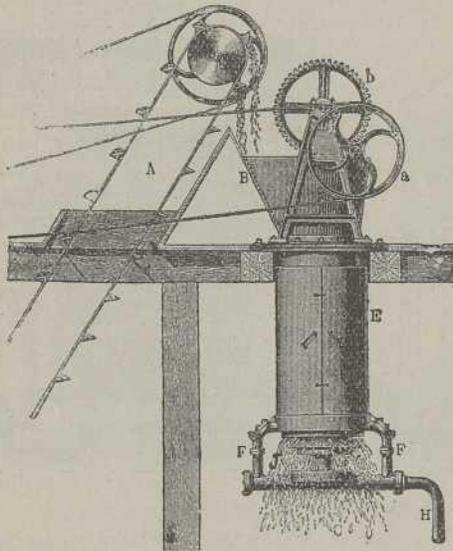


Fig. 284.

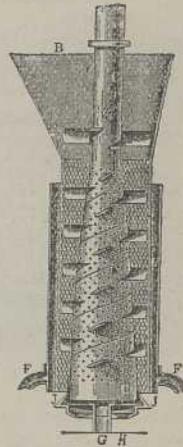


Fig. 285.

cenizas, 1,2 % de proteína, 0,27 % de grasa, 3,5 % de celulosa y 8 % de substancias extractivas no nitrogenadas (de ellas 0,5 % azúcar).

Las pulpas exprimidas se cargan directamente en los carros de los agricultores, que las adquieren como forraje a 1 peseta aprox. el quintal, pero en parte se les entregan gratis (el 30 % de las remolachas vendidas a la azucarera). Si no se pueden vender en seguida, se conservan en silos; y como en tal caso sufren fácilmente una fermentación pútrida, cuyas bacterias gasógenas atacan a la leche de los establos y producen la hinchazón de los quesos, en muchos países se les agregan cultivos de fermentos lácticos que impiden las otras fermentaciones y aumentan la digestibilidad de la masa. Donde el combustible no es caro, se prefiere desecar en seguida las pulpas, con desecadores especiales. Obsérvase también que las pulpas recién exprimidas enterradas en silos pierden hasta 40 % de sus

substancias sólidas, vueltas solubles o volátiles por las bacterias, y el azúcar se transforma casi completamente en ácido láctico. Para desecar las pulpas sirven también los humos de los hogares.

Entre estos desecadores, ha dado buen resultado el tipo *Biittner y Meyer* (fig. 286), propuesto en 1887-88 y rápidamente extendido en Alemania, Francia, Bélgica y Austria. Ya en 1898, 60 fábricas alemanas estaban provistas de este desecador. Las pulpas mojadas, con transportadores de hélice *p* se hacen caer por *f* en una cámara superior *B* formada de *A* canales de sección semicircular, en los cuales se mueven, en sentidos opuestos entre sí, ruedas con palas curvas que levantan y agitan las pulpas y las transportan a los agitadores de la cámara inferior, y éstos las pasan a una tercera cámara igual a las anteriores. Por *f* entra una corriente de aire a 400°, que llega por *A* de un hogar especial, y se mueve en el mismo sen-

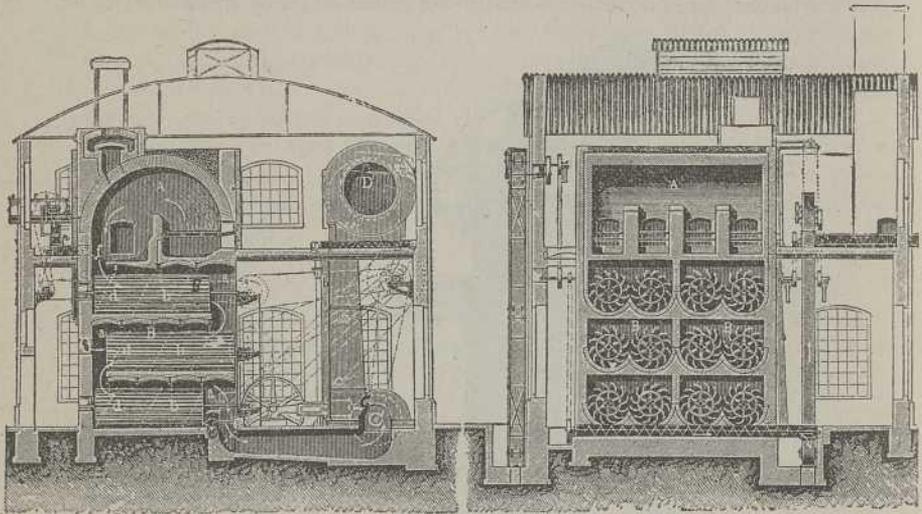


Fig. 286.

tido que las pulpas, aspirado por un aspirador interior *C*, que luego lo envía a la cámara de polvo *D* y de ésta a la chimenea. Las pulpas deben salir a 110° para que no se condense la humedad; la cantidad de pulpas se regula de manera que salgan con 12-14 % de humedad.

He aquí la composición de las *pulpas secas*: agua, 12 %; cenizas, 6,5 %; proteína, 8 %; grasa, 1,2 %; celulosa, 18 %; substancias extractivas no nitrogenadas, 55 % (5 a 7 % de azúcar) y se vendían en Italia (antes de la guerra) de 8 a 10 liras el quintal. Recientes ensayos de *Gorini* (1911) han demostrado que las pulpas secas no resultan esterilizadas y por lo tanto pueden comunicar a la leche malas propiedades. Algunos para forraje preparan las pulpas secas mezcladas con melaza.

Tratamiento de las remolachas por el procedimiento Steffen. *Carlos Steffen* patentó hace algunos años (D. R. P. 149593) un procedimiento de extracción del azúcar de las remolachas, sin recurrir a la difusión, proce-

dimiento muy semejante al usado por Achard 135 años atrás (nota de la página 734). Exprimiendo la papilla de remolachas (que contiene 75-80 % de agua) se obtiene un zumo que marca 20-25° Brix, y poniendo por lo tanto en contacto las tajaditas de remolacha con un zumo más diluido (15-17° Brix) y calentado a 85°, se logra enriquecer este último con azúcar tomado a las tajaditas, las cuales también se someten después a una prensación energética en caliente, y dan así pulpas finales también ricas en azúcar y por consiguiente de más valor para la alimentación del ganado; se obtienen menos melazas y más azúcar de *primera extracción* (con gran rendimiento), se consume menos agua, se economiza carbón y mano de obra y las instalaciones resultan menos costosas que con difusores. Por cada quintal de remolachas se deben evaporar 45 litros menos de agua. El aparato de Steffen está representado esquemáticamente en la figura 287: las remolachas pasan a una cortadora común *H*, las tajaditas caen en *G* y después en un cilindro horizontal *M*, en el cual se encuentra zumo calentado a 95-98° (600 litros del zumo a esta temperatura y 100 Kg de tajaditas dan rápidamente una mezcla a 85°); una hélice horizontal *Z* las transporta hasta *T* a otra hélice inclinada *F* de doble envoltura (la interna perforada); a medida que se elevan son en parte exprimidas por la misma hélice, y el zumo cae en *M*; de

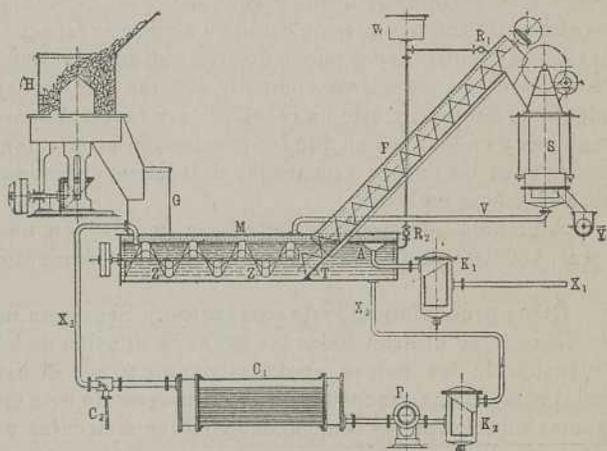


Fig. 287.

lo alto de la hélice pasan a la prensa de pulpas, de tipo igual al ya descrito en la página 745 (figs. 284 y 285). El jugo exprimido pasa de nuevo por el tubo *V* al cilindro *M*, las pulpas caen en *Y* y son transportadas al desecador. Para mantener el zumo a la temperatura de 85°, se extrae continuamente una porción mediante la bomba *P* a través del tubo *X*₂, se pasa al colador *K*₂, y al calentador *C*₁; si es preciso se inyecta vapor con el inyector *C*₂ y a través de *X*₃ se conduce al cilindro *M*. Para diluir continuamente el zumo en *M* hasta 15-16° Brix, se hace llegar al cilindro desde el recipiente *W*, tanto por *R*₂ como por *R*₁, es decir, a través de la hélice inclinada, agua ligeramente azucarada que procede, como pronto veremos, del lavado de las hogazas de defecación recogidas en los filtros prensas; por el embudo *A* se descarga continuamente el exceso de zumo, el cual pasa al colador *K*₁ para retener las partículas de pulpa y por el tubo *X*₁ se envía a los aparatos de defecación.

Por este procedimiento se pueden elaborar rápidamente grandes masas de material: en 2 a 3 minutos se calienta a 85° y se obtiene 70 a 80 % de

zumo, más puro que el de difusión, y aproximadamente 30 % de pulpa (con 70 % de agua y 10 % de azúcar), la cual una vez desecada contiene 10 % de agua, 7,6 % de substancias proteicas, 0,4 % de grasa, 10 % de celulosa, 36 % de substancias extractivas no nitrogenadas, 52 % de azúcar y 4 % de cenizas. El coste de la desecación de estas pulpas se calculaba en Alemania en unos 68 céntimos por 100 Kg de pulpa seca.

El procedimiento Steffen presenta tales ventajas que resarcan con creces de la disminución del rendimiento, inferior en 2 a 2 1/2 % de azúcar comercial, en parte también porque el azúcar restante se halla por entero en las pulpas secas, las cuales tienen así un valor casi triple del de las obtenidas por el otro procedimiento y se vendían en Alemania hasta a 14 pesetas el quintal; mientras que con el procedimiento por difusión hay varias pequeñas pérdidas absolutas.

No hay que ocultar que después de múltiples ensayos y de las discusiones sostenidas estos últimos años sobre el procedimiento Steffen, los técnicos más competentes no están de acuerdo respecto a las ventajas que hay que atribuirle, pero puede decirse que sólo las mejores instalaciones de difusión pueden quizás competir con las que trabajan por el procedimiento de Steffen, y éste ha resultado ser especialmente ventajoso en las regiones y en los años en que los precios son proporcionalmente más favorables para las pulpas azucaradas desecadas y destinadas a forraje, que para el azúcar en bruto.

Alemania por sí sola ya producía en 1910, en una docena de azucareras, 1300000 quintales de azúcar por el procedimiento de Steffen.

Otros procedimientos de extracción. Según un nuevo *procedimiento de Claassen* se utilizan todas las aguas de difusión de las melazas y las de expresión de las pulpas agotadas para extraer el azúcar directamente de las remolachas trinchadas en los difusores; de este modo todas las substancias solubles de las remolachas vuelven a circular y quedan utilizadas; así se consiguen también mayor rendimiento en azúcar y menor consumo de agua. Pero este procedimiento requiere mucha atención y varias precauciones.

El nuevo procedimiento *Hyross-Rak* requiere una maquinaria más perfecta que la Steffen, pero en muchos puntos los dos procedimientos se confunden con lesión de patentes; el caldeamiento a 85° se efectúa en tres fases y las pulpas al final no se desecan. Hasta ahora se conocen muy pocas aplicaciones de este procedimiento, que según *Herzfeld* debería fusionarse ventajosamente con el *Steffen*.

En otros procedimientos, como los de *Bosse*, *Naudet*, *Garez*, etc., se atiende especialmente al caldeo rápido de las tajaditas, ya debajo de la máquina trinchadora, haciendo seguir la expresión o la difusión.

Contadores de zumo. Son aparatos automáticos especiales que sirven para medir el zumo que se va extrayendo de los difusores, y con los que por un mecanismo especial queda inscrita automáticamente sobre una hoja de papel la cantidad de jugo obtenido en cada extracción y el tiempo que transcurre entre una y otra descarga. Esta hoja sirve así de compulsación de la marcha del trabajo e indica también sus interrupciones. El principio

en que se fundan estos aparatos es el mismo de los contadores de alcohol (página 260).

El zumo se descarga después sobre filtros toscos para retener las fibras vegetales eventualmente arrastradas. Este zumo diluído (10-12 % de azúcar) tiene un color pardo rojizo y se elabora ulteriormente en una serie de operaciones que vamos a describir.

Este zumo diluído está enturbiado por sustancias pécticas y otras impurezas en suspensión y tiende fácilmente a dar en pocas horas una fermentación ácida o alcohólica, debida a esporas que han resistido a la temperatura de los difusores. Las sustancias pécticas al fermentar producen dos ácidos mucilaginosos (el *ácido péctico* $C_{32}H_{44}O_{30}$ y el *ácido pectosínico* $C_{32}H_{46}O_{31}$) que comunican al zumo una gran viscosidad e invierten en parte el azúcar. Además del azúcar, el zumo contiene disuelto bioxalato potásico, que tanto abunda en las hojas de las remolachas (4-8 % de la substancia seca; también oxalato de calcio), pero menos en los tubérculos; contiene además mínimas cantidades de azúcar invertido, de ácido cítrico y málico, de colesterinas, resinas, *coniferina* (que por hidrólisis puede dar alcohol coniferílico y luego por oxidación la vanillina, que a veces perfuma ligeramente el azúcar bruto), pirocatequina, glutamina, betaína, alantoína, lecitina. Por la descomposición de las sales amónicas inorgánicas, siempre presentes, y del ácido glutamínico, se forma amoníaco, que se desprende durante la concentración de los zumos. La presencia de albuminoides es mínima y no bien definida. Algunas sustancias inorgánicas se separan luego con la defecación calcárea, en estado de hidrato de hierro, silicato, fosfato y sulfato de calcio; la magnesia y el hierro se separan con mayor dificultad.

Defecación calcárea (1). Cuando se trata el zumo fresco con cal, si ésta no se halla en exceso se separan los pectatos de cal, insolubles y el azúcar puede formar sacarato monocálcico soluble (v. pág. 723), pero si la cal está en exceso puede ocurrir la fermentación láctica y butírica, con desprendimiento de olores desagradables. Agregando la cal al zumo caliente no se producen fermentaciones, y parte de las impurezas orgánicas precipitan y parte son arrastradas por el carbonato de calcio en la subsiguiente saturación con CO_2 que descompone también el sacarato monocálcico y vuelve a poner en libertad el azúcar. El oxalato potásico

(1) En Francia, con 213 azucareras existen 95 estaciones de recepción de las remolachas para preparar los zumos defecados. Estas *raperies* pertenecen en Francia a grandes azucareras y distan 10 a 20 Km de la fábrica. Las raperías someten las remolachas al proceso de difusión; los zumos son defecados con cal (*chaulés*) y luego se envían por tuberías subterráneas a la fábrica central, donde se carbonatan y elaboran.

Con este sistema se evitan los largos y costosos transportes de las remolachas, pero ya antes de la guerra habían dejado de construirse más raperías, porque los ferrocarriles facilitaban el transporte directo de las remolachas hasta la fábrica.

El sistema de las raperías fué ideado por *Linard* en 1870. Algunas existen también en Bélgica. En Francia no hay destilería alguna de alcohol que posea raperías.

presente precipita como oxalato de calcio y se libera la potasa soluble; así también precipitan el ácido cítrico y málico y diversas materias colorantes, Una pequeña parte del oxalato cálcico se disuelve en el zumo sacarino.

El tratamiento de los jugos con cal se efectúa a 85° en recipientes especiales, provistos de agitadores. La cal se agrega en la cantidad establecida por los ensayos previos de laboratorio (2 1/2 a 3 1/2 %) y puede emplearse en terrones o en polvo y así al apagarse caliente al líquido, o

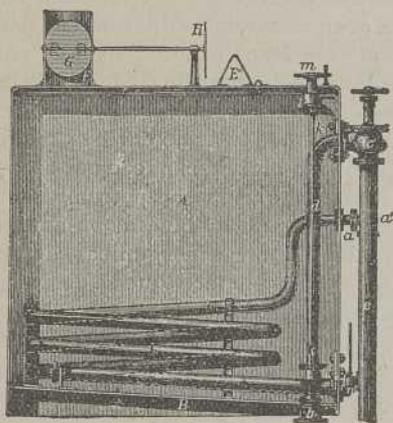


Fig. 288.

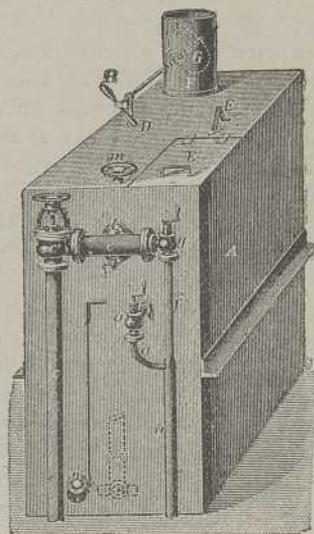


Fig. 289.

en forma de lechada de cal, cuya concentración se deduce con densímetros automáticos (flotadores) que dan la cantidad de cal en suspensión en la lechada (se agrega 10-15 % a la densidad de 22° Bé, es decir, con 229 g CaO por litro). Kowalski y Kosakowski han demostrado que obedeciendo al antiguo consejo de agitar muy bien los zumos durante la defecación y el caldeo (por 15-20 minutos) se puede reducir la cantidad total de cal hasta a sólo 1,5 %. La cal en los zumos se determina con una solución jabonosa (método *Pellet*) de manera análoga a como se determina la dureza de las aguas (*Quim. inorg.* tomo I, pág. 336).

A la defecación sigue en seguida la saturación o carbonatación con anhídrido carbónico; en algunas fábricas se procede a la defecación y a la saturación simultáneamente, de un modo continuo.

La saturación se hace a 70-75° porque a temperatura más baja el sacarato monocálcico presente forma con el carbonato cálcico una sal doble voluminosa, que vuelve la masa viscosa y de difícil filtración. Un exceso de CO₂ descompone lentamente esa sal doble (v. pág. 723).

El proceso de la saturación con anhídrido carbónico tiene una gran importancia y debe ser verificado rigurosa y continuamente por los químicos del laboratorio, porque de él dependen especialmente las pérdidas en el trabajo.

En Francia y en Alemania se procede a la saturación con CO_2 en dos fases, mientras en Austria se hace en tres fases (1).

Para no correr el riesgo de redissolver carbonato de calcio (como bicarbonato), se satura primeramente durante 20-40 minutos a la temperatura de casi 90° , hasta que queda cierto grado de alcalinidad (0,11 a 0,13 ‰), luego se filtra, se calienta en calentadores especiales, se satura el zumo otra vez, hasta 0,02-0,04 de alcalinidad, durante 15 minutos y se filtra de nuevo. En cambio, en Austria y en Bohemia en la segunda saturación

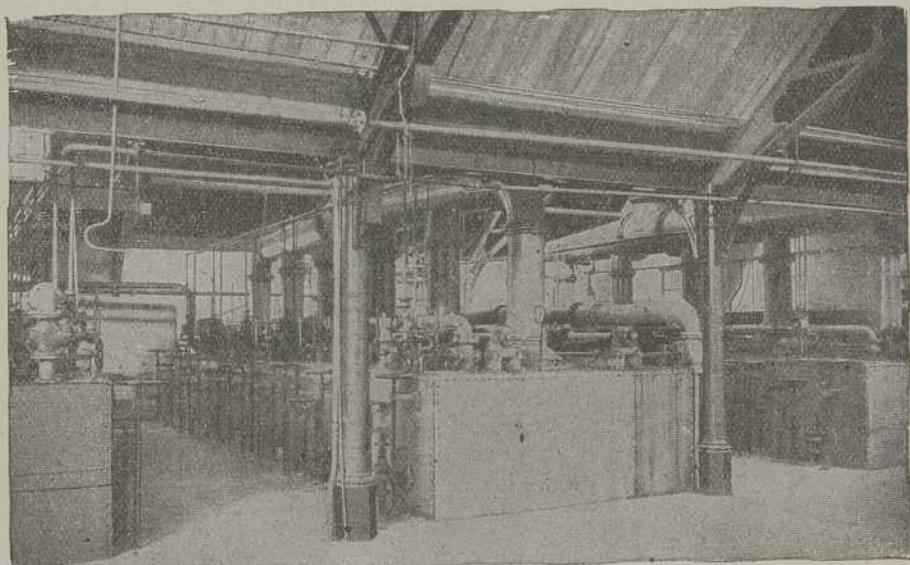


Fig. 290.

en caliente (95°) se agrega también un poco de cal ($\frac{1}{2}$ a 1 ‰ y se deja una alcalinidad de 0,05-0,07); se filtra y después se realiza la tercera saturación en caliente, a 100° , con ácido carbónico (durante 10 minutos) saturando hasta 0,01 a 0,03 de alcalinidad; se filtra otra vez y se calienta después largo tiempo en otro calentador (cocedor); se filtra nuevamente y entonces se puede enviar el zumo a las baterías de concentración.

(1) La cal y el anhídrido carbónico necesarios en las azucareras se preparan ordinariamente en hornos de cal verticales (*Quím. inorg.*, tomo II, pág. 154) cuya boca superior está en comunicación con uno o dos depósitos de agua en los cuales una bomba aspira los gases de los hornos para lavarlos, enfriarlos e impulsarlos hacia los saturadores del zumo, tratado ya con cal. En estos hornos se emplea buena piedra calcárea (privada de hierro, con pocos sulfatos y con poca sílice) y se mezcla con 9-10 ‰ de cok (debe excluirse el uso de la antracita, porque desprende impurezas fétidas y alquitranosas junto con el CO_2). Los gases del horno contienen 30 ‰ aproximadamente de CO_2 , y el tamaño de la bomba aspirante se calcula teniendo en cuenta que por cada quintal de cal producida se obtienen al menos 300 m^3 de gas. Para laborar 5000 quintales de remolachas en 24 horas se necesitan unos 300 quintales de piedra calcárea (en trozos, ocupan un volumen de 15 m^3) que dan 170 quintales de cal viva con un consumo aproximadamente de 85 quintales de cok ($= 9,3 \text{ m}^3$).

En algunas fábricas se practica ahora la tercera saturación con anhídrido sulfuroso, cuya acción purificante es mayor que la del CO_2 y al mismo tiempo decolora también las soluciones. Puede emplearse anhídrido sulfuroso líquido, pero resulta más económico producirlo en hornillos con corriente de aire (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 395).

Usanse métodos de saturación continua de contracorriente de zumo y CO_2 (*Horsm Deon* y también *Raboux*), pero sin grandes ventajas.

Habíanse usado en otro tiempo para la saturación con CO_2 unas cubas o cajas de saturación, de hierro (figs. 288 y 289), que llevan en la parte superior un grueso tubo para el escape de los gases sobrantes; las destinadas a la primera saturación tienen una altura hasta de 7 m, pero sólo contienen zumo hasta los 2 m (30-50 Hl); el espacio restante se va llenando de espuma, pues ésta se forma abundante y compacta en todo caso; las de

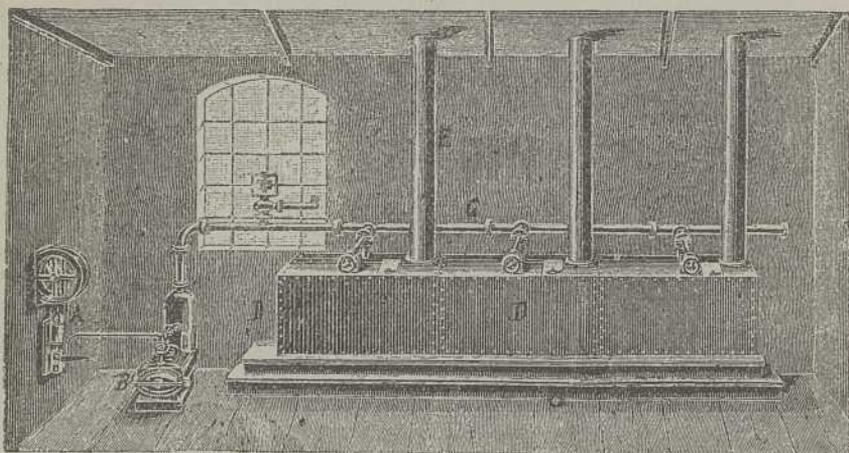


Fig. 291.

la segunda saturación, en las que se forma menos espuma, son de 3 m de altura (la fig. 290 representa una sala de saturación). Si se forma un exceso de espuma, se rebajará ésta agregando un poco de aceite de coco. Hoy día las cubas rectangulares se han ido abandonando porque en ellas existen puntos muertos, poco o nada agitados.

Para la primera saturación se calienta mediante un serpentín cerrado de vapor, y el anhídrido carbónico llega al fondo por un tubo agujereado *b* (burbujeador). Un cristal permite observar la marcha interna de la operación, y la puerta ordinariamente cerrada *E* sirve si conviene para inspeccionar y limpiar la parte interna del saturador.

El fin de la saturación se reconoce con el papel de fenolftaleína, que entonces deja de volverse violeta. Los operarios más inteligentes saben también hacer la valoración mediante buretas.

La figura 291 representa el conjunto de una instalación para la saturación con anhídrido sulfuroso. La bomba de aire *A* alimenta el horno de azufre *B* y la mezcla de aire y anhídrido sulfuroso pasa por la tubería *C* y burbujea en los saturadores *D*, saliendo el exceso por los tubos *E*.

Behm, Dammeyer y Schalmeyer propusieron purificar los jugos a 75° con una corriente eléctrica de 40-50 amperios y 6-8 voltios durante 8-10 minutos, usando electrodos de zinc. Parece que se sedimentan diversas impurezas orgánicas, pero aunque cabe augurarle ventajas, este procedimiento no se ha difundido todavía.

Filtración de los jugos defecados y saturados. Para separar el carbonato de calcio precipitado, se pasan estos jugos a los *filtros a presión* (*filtros prensas*) (1), los cuales dan paso a la solución azucarada transpa-

(1) **Filtros prensas (o filtros a presión).** Están formados por numerosos bastidores de fundición, que se alternan, uno hueco, otro macizo, sostenidos verticalmente sobre dos barras de hierro horizontales y paralelas. *A* es el bastidor hueco sencillo (figs. 292 y 293) y *B* el macizo (figs. 292 y 294) que está formado por un bastidor cerrado en toda su abertura por una placa de fundición acanalada por ambas caras; los canales de las dos caras terminan inferiormente en dos canales horizontales que comunican con una espita *r* (fig. 294 o fig. 292). Los canales de las dos caras están cubiertos por planchas perforadas. Sobre los bastidores huecos se envuelve una tela de algodón o de lino, formando así dos caras filtran-tes de las mismas dimensiones que los bastidores. La serie de bastidores alternados, acanalados y no acanalados, se comprime mediante el tornillo *V* contra la

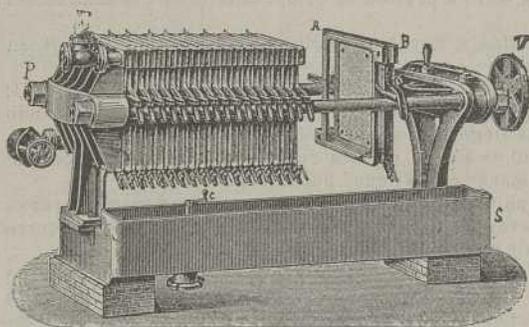


Fig. 292.

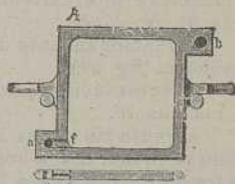


Fig. 293.

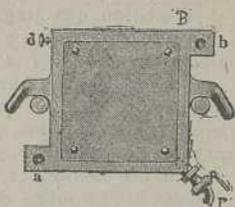


Fig. 294.

placa externa con nervaduras *P*, de manera que las telas forman cierre hermético en los bordes de todos los bastidores. Todos éstos llevan un apéndice inferior *a* y uno superior *b*, ambos agujereados: cuando los bastidores están unidos, los orificios forman dos canales continuos. El jugo turbio entra por *a* y por la comunicación *af* de todos los bastidores huecos, éstos se llenan de jugo, expulsando el aire por la válvula *d* y una vez ésta cerrada, el jugo a presión pasa a través de las telas de las dos caras, y el líquido filtrado, a través de los canales de las placas, se recoge y descarga por *r* en el recipiente *S*. Cuando el precipitado de carbonato de calcio ha llenado los bastidores *A*, las hogazas se lavan con agua, para separar todo el azúcar que retienen; como alternativamente comunica una placa acanalada con el tubo *b* y la otra placa acanalada no, si por *b* se hace llegar agua a presión, después de haber cerrado las espitas *r* de salida de las placas que comunican con *b*, y dejado abiertas las espitas *r* de las placas que no comunican con *b*, el agua atravesará la hogaza de carbonato de calcio en el sentido del espesor y pasará a la placa acanalada siguiente (la que no comunica con *b*) y se descargará

rente y retienen todas las substancias precipitadas o en suspensión, en forma de hogazas o tortas, que una vez lavadas se separan fácilmente desatornillando el filtro y apartando los bastidores; así caen sobre canales

por las espitas *r*. De este modo toda hogaza está bien atravesada por el agua de lavado y ésta se puede medir en el recipiente *S*. Abriendo después el filtro prensa, se puede separar de los bastidores las hogazas de carbonato de calcio.

Cada filtro prensa puede contener 20 a 50 bastidores, de 3-5 cm de espesor y 60-100 cm de lado. El zumo a filtrar es introducido por las bombas a la presión de 3-4 atmósferas o más.

Cuando la masa a filtrar contiene relativamente poca substancia sólida se pueden suprimir los bastidores vacíos o cámaras, y se usan bastidores llenos, de mayor espesor, de modo que formen contornos o bordes salientes (v. fig. 295, *a, b*) dejando acanaladuras *i* en la cara interna, y así cuando dos o más bastidores están unidos, entre uno y otro queda un espacio de 2 ó 3 cm que forma las cámaras *M, N*, en que se recogen las hogazas de la substancia sólida retenida por las telas filtrantes *h* apoyadas en planchas perforadas *g* y fijadas en la parte central agujereada mediante un dado atornillado *O*. Cuando todas las placas o bastidores están perfectamente aproximados unos a otros (apretándolos fuertemente entre las dos placas de los extremos, mediante tornillos y palancas), el cierre entre bastidor y bastidor es perfecto, formando las dos telas enfrentadas una guarnición agujereada perfecta en correspondencia de los orificios *a, b, c, d*, de modo que todos estos orificios unidos forman verdaderos tubos o canales que comunican alternativamente mediante los canalillos *s, r, t, u* con las cámaras *M', N', N, M*.

El funcionamiento de este filtro a presión se comprende bien examinando el esquema (fig. 295).

La substancia líquida y sólida a filtrar se mantiene continuamente agitada en la tina *W*.

Abrense las llaves I, III, VIII, IX y X, cierránse las II, IV, V, VI, VII y XI; pónese en marcha la bomba, la cual aspira la papilla de la cuba *W*, que pasando a través de las llaves I y III llega a la cámara *M*, la llena hasta mitad, rebosa hacia la cámara *N* hasta mitad de altura, de ésta rebosa en la *M'*, y así sucesivamente hasta que todas las cámaras están llenas por mitad.

A medida que llega la papilla, el aire que se encontraba en las cámaras es expulsado por arriba y a través de las telas llega a los canalillos *r* y *u*, corre por los tubos *a, a', d, d'*, y sale por la llave IX.

Continuando en marcha la bomba, las cámaras acaban por llenarse completamente de papilla. Cuando las cámaras están llenas, la bomba comienza a ejercer cierta presión, que empuja a la parte líquida de la papilla a través de las telas de cada bastidor, y así el líquido, por el paso que le ofrecen las acanaladuras de los bastidores, sale por los canalillos *r, u*, y al fin por la llave IX.

Cuando el líquido comienza a salir por la llave IX se cierra ésta junto con la VIII y la X; se abren en cambio las llaves V, VII, hasta que el líquido, que ahora es empujado a salir por los canalillos *s* y *t*, para penetrar en los tubos *b', c, c'*, pasa límpido al tubo *g*, que lo reconduce a la tina *W*.

En este momento empieza el buen régimen de la filtración; entonces se cierra la llave VII y se abre la VI, que permite al líquido límpido llegar a los recipientes especiales, los cuales pueden instalarse a cierta altura, ya que la bomba puede empujar el líquido a algunos metros de elevación.

Cuando las cámaras *M, N, M', N'*, etc., se han llenado de la substancia sólida restante, el manómetro *m* comienza a indicar presiones siempre crecientes, hasta 8-12 atm., y la bomba comienza a marchar con demasiada carga, tendiendo a hacer resbalar la correa que la acciona.

Entonces se para la bomba por medio minuto, luego se vuelve a emprender la filtración durante un minuto, y así sucesivamente, hasta que el manómetro tienda a indicar presiones superiores a 12-16 atm.

Párase otra vez la bomba y se inicia la segunda fase de la operación.

Cierrase la llave I y se abre la II; vuélvese a poner la bomba en marcha, la cual entonces aspira el agua de loción contenida en la cuba *Z*; y se prosigue de

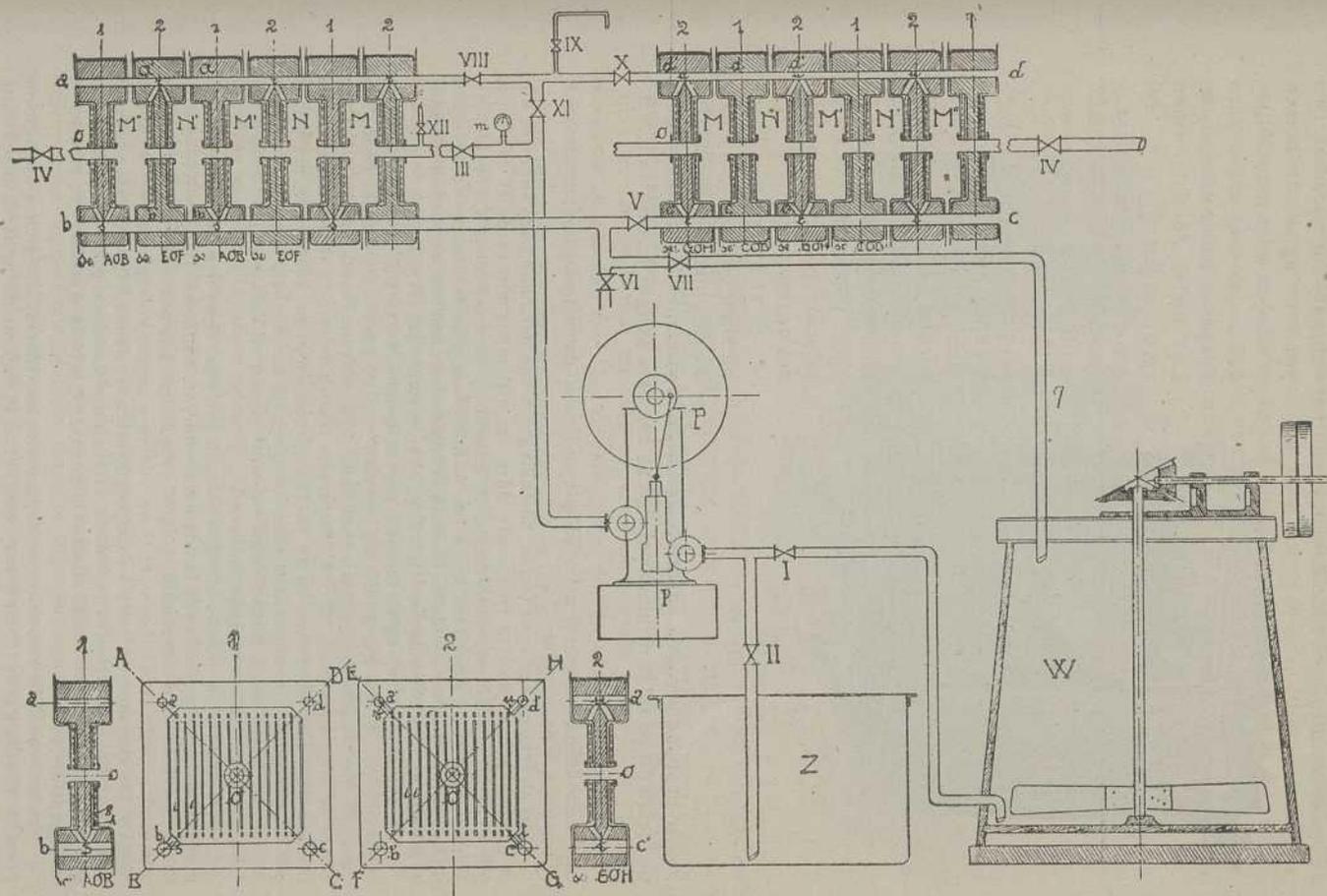


Fig. 295.

o vagonetas inferiores y a menudo se emplean como aboños calcáreos. Las

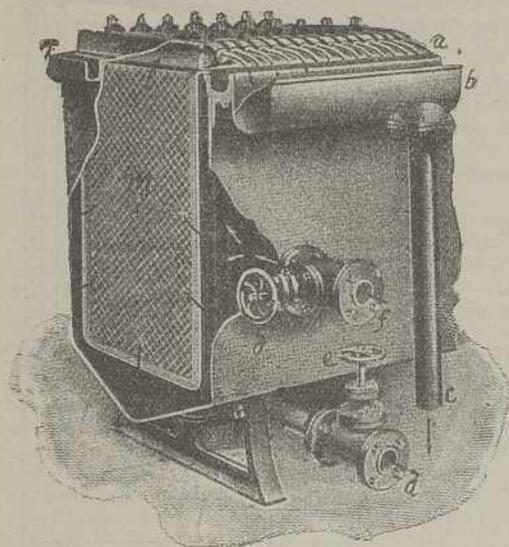


Fig. 296.

primeras aguas de lavado se añaden a los jugos filtrados; las últimas sirven para apagar la cal de defecación. Las tortas de cal forman aproximadamente 8 % del peso de las remolachas y después del lavado común contienen a veces hasta 3 % de azúcar (o sea 0,2 % del peso de las remolachas); algunos dicen que no conviene lavarlas más a fondo porque se obtienen soluciones demasiado diluidas que no conviene evaporar, incluso porque entran en disolución pequeñas cantidades de impurezas.

Si se quiere lavar completamente las tortas para extraer todo el azúcar, Gre-

ding propone recoger separadamente en 4 porciones las últimas aguas de loción diluidas; la primera porción se usa para apagar la cal y la 2.^a, 3.^a

este modo hasta que por el grifo VI sale un líquido de densidad un poco inferior al líquido que pasaba antes.

Las ulteriores *aguas de loción*, hasta llegar a una densidad poco superior a 1, se pueden recoger en otro recipiente, para ser utilizadas más tarde si conviene.

El lavado podría considerarse así terminado, y sólo en casos excepcionales, cuando se trata de recuperar hasta los últimos vestigios del líquido componente de la papilla, que aún queda en la masa sólida de las cámaras, se puede proseguir el lavado abriendo las llaves VIII, X y XI y cerrando las III y V.

De tal manera el agua tomada por la bomba de la tina Z penetra en los tubos *a, a', d, d'*, y a través de los canales *v* y *u*, pasa a los surcos de las dos caras de los bastidores 2, y para salir debe atravesar horizontalmente la hogaza sólida de la cámara *M, N, M', N'*, filtrarse a través de la tela de las dos caras de los bastidores I, correr a lo largo de los surcos de estos bastidores, para salir por los canalillos *s* y alcanzar el tubo *b b'* que conduce al recipiente de las aguas de lavado. Esta agua puede recorrer sólo el camino del tubo *b b'*, y no el del tubo *c c'*, por hallarse cerrada la llave V.

Terminado así el lavado, cuando el agua que sale tiene una densidad aproximadamente igual a 1, se para la bomba, se cierran las llaves II, VI y XI, se abre la llave XII del aire comprimido y la *N*, esta última por pocos segundos, de modo que el aire vacíe el canal central *O*, se vuelve a cerrar en seguida *N* y se abren V y VI. De este modo el aire es empujado a través de las hogazas como sucedía con la papilla en la primera fase de la filtración, y desaloja gran parte del agua que aún se encontraba en las mismas hogazas, y que pasa al mismo recipiente que las aguas de loción.

Así terminada la operación, se separan los bastidores, aflojando el tornillo de presión, y las hogazas, compactas y casi secas, se separan de las caras de los bastidores y se recogen en una cubeta subyacente, montada sobre una carretilla de pequeñas ruedas para transportarla fuera de la fábrica a un sitio en que no estorbe.

y 4.^a son sucesivamente usadas para el último lavado en la subsiguiente filtración, que se termina de ordinario con agua pura tibia de condensación. De tal modo esas tortas de cal contienen menos de 0,01 % de azúcar.

Las tortas de cal agotadas, que se producen en tan enorme abundancia, son buscadas como abono porque en estado seco contienen 68 % de CaCO_3 ,

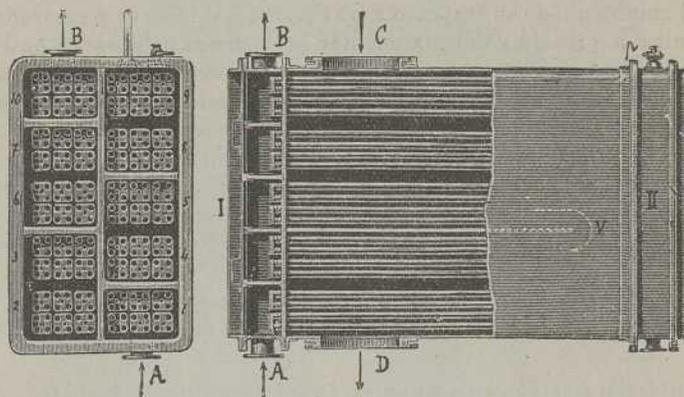


Fig. 297.

1,5 a 2 % de P_2O_5 (es decir, casi todo el fósforo tomado por las remolachas al suelo), 0,25-0,50 % de nitrógeno orgánico y algo de potasa.

La superficie filtrante de los filtros prensas, necesaria después de la primera saturación, se calcula en $\frac{1}{2}$ m² por tonelada de remolachas labradas en las 24 horas; para la segunda saturación basta $\frac{1}{4}$ de m². Las tortas de cal forman de 12 a 14 % del peso de las remolachas (es decir, 4 veces el peso de la cal viva empleada). Para lavar y agotar bien las tortas, se necesita 1 litro de agua por Kg de torta de cal (1).

(1) La casa *Dehne*, de Halle, ha construido grandes filtros prensas con 50 bastidores de 120 cm y hasta de 150 cm de lado. Para obtener un perfecto ajuste, después de haber apretado los bastidores girando los dados dentados *P* (fig. 298) con largas palancas de mano, se obtiene por último el apretón final y definitivo con una disposición especial de palancas angulares constituidas por dos brazos horizontales *B* y *B'* cuyos extremos externos se pueden aproximar ligeramente mediante un tornillo *W* movido por el volante *A*, apoyándose en grandes pernos *C* y *C'* y obligando así a tirar unos pocos milímetros hacia afuera los dos gruesos dados fijados a los brazos con pernos *D* y fijados también a las dos columnas horizontales *F* que llevan todos los bastidores, de modo que la última placa móvil gruesa de cabeza *Z* es tirada y estrechada fuertemente junto con todos los bastidores contra la placa fija y de la cabezada opuesta. El ángulo de las dos palancas está formado por *B' C' D*. En la figura 299 se ve el mismo filtro-prensa en su conjunto con placas surcadas *T'* y con bastidores vacíos sin llaves *T* para obtener grandes tortas de cal; *n n* son dos apoyos para la larga columna horizontal *F*.

En estos últimos años los filtros prensas han sido sensiblemente perfeccionados. Recordaremos aquí el filtro prensa americano de *Kelly*, que ha sido extensamente aplicado en muchas industrias y especialmente en las azucareras porque requiere mucho menos mano de obra, da mayor rendimiento (mayor rapidez), da menos desgaste de telas, requiere menor presión y permite un lavado final de las tortas de cal más racional y más completo. Como se ve en la figura 300, de la pág. 760, el filtro consta de dos partes principales, un cilindro horizontal *A* fijo, con la boca anterior abierta para poder introducir por ella todos

Con frecuencia, después de la segunda y tercera defecación, en vez de filtros prensas se emplean *filtros mecánicos Danék* (fig. 296) más sencillos, más rápidos y que sirven también para la filtración basta de los jugos de los difusores, con objeto de retener substancias en suspensión y residuos de las pulpas. Estos filtros de poca presión dan líquidos más límpidos.

El zumo en todo su trayecto a través de los difusores y saturadores se encuentra a presión y debe aumentar su temperatura de 70° hasta 100°, pero como en todas las tuberías pierde calor, para que no deposite sacarato monocálcico o se produzcan pérdidas y enturbiamientos se hacen necesarios *calentadores* del zumo de primera saturación, después otros para el de segunda saturación, etc. Los calentadores están formados por una suerte de calderas tubulares divididas en tres compartimientos por las dos placas *p* (fig. 297); los dos compartimientos extremos, *I* y *II*, están divididos a su vez cada uno en 10 cámaras comunicantes entre sí alternativamente dos a dos ora por un extremo ora por el otro.

Las cámaras opuestas están en comunicación por haces de largos tubos de 4 a 5 cm de diámetro, por los cuales se hacen circular los zumos,

los bastidores rectangulares filtrantes, fijados verticalmente en la tapa *D*. Cada bastidor *C*, de dobles paredes surcadas y agujereadas, está cubierto por una bolsa de tela bien adherente, y la parte baja está fijada contra un grifo *R* que se descarga desde la parte exterior de la tapa.

Cuando todos los bastidores están bien fijados, el haz *B* se hace correr por las guías *E* tirando de él mediante cables *m* unidos a contrapesos *6*; entonces se fija bien la tapa *D* contra el cilindro *A* de modo que el cierre sea hermético. Por la parte inferior del cilindro se hace entrar el líquido turbio que se va a filtrar

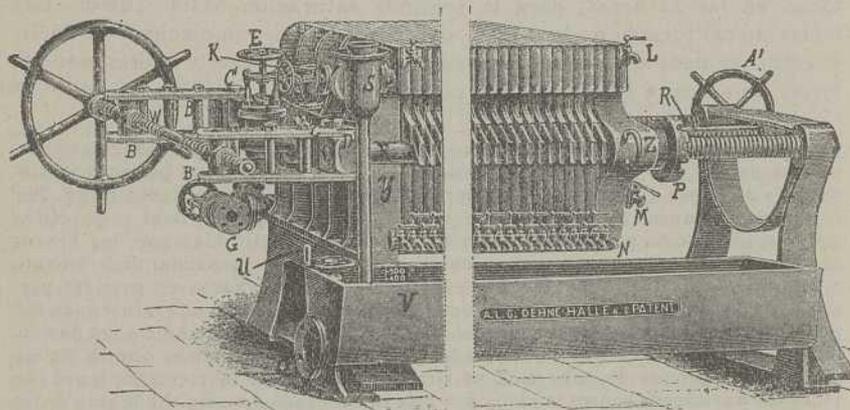


Fig. 298.

y el aire desalojado sale por la válvula de regulación 7; cuando todo está lleno a válvula 7 se cierra automáticamente y entonces se abren los grifos *R* que comunican con el interior de cada bastidor mientras el líquido que se va a filtrar y llega al cilindro *A* se halla al principio una presión de 0,2 atmósferas. Cuando sobre cada bastidor se ha formado una capa de hogaza de caliza de unos 3 cm de espesor (indicados automáticamente en una escala exterior), se suspende la llegada del líquido, se abre la válvula 7 que deja entrar aire mientras por debajo se descarga el líquido turbio que ha quedado en *A*; cuando *A* está vacío se llena de agua y se inicia el lavado de las tortas de cal del mismo modo que se hizo para el primer zumo turbio, con lo que el agua a ligera presión expulsa gradual-

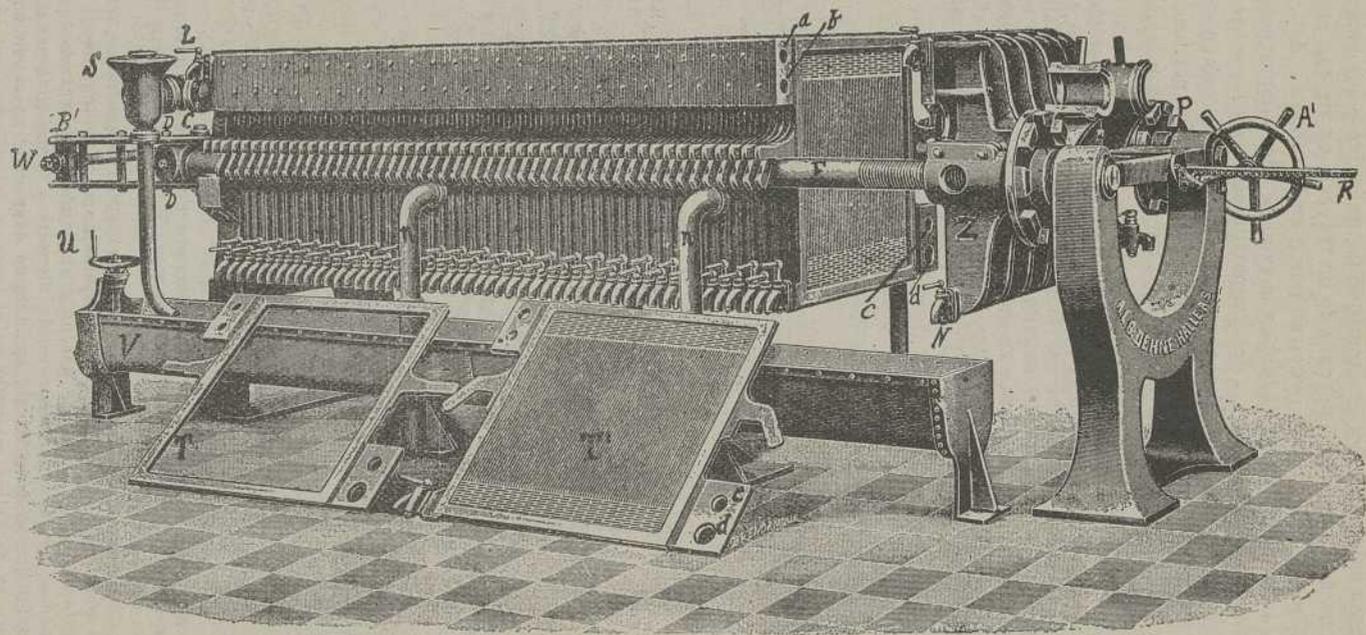


Fig. 299.

para que sean calentados por el vapor que los envuelve y que penetra por el tubo *C* para salir por el *D* después de un trayecto en zig-zag producido por los tabiques *V*. Los zumos penetran por *A* en la cámara *1* del compartimiento *I*, pasan a través de los tubos a la cámara *1* del compartimiento *II*, la cual comunica con la cámara *2* del compartimiento *II* y los tubos conducen los zumos a la cámara *2* del compartimiento *I*, la cual comunica con la cámara *3* del compartimiento *I*, de donde pasan los zumos, por los tubos, a la cámara opuesta *3* del compartimiento *II*, que comunica con la cámara *4*

mente el zumo que quedó en la hogaza de cal, que queda al fin perfectamente lavada, con producción de mínimas cantidades de aguas de lavado diluidas. Terminada la loción (que se verifica por la densidad del líquido filtrado), se descarga el agua que ha quedado en *B*, se suelta la tapa *D* que se extrae junto con los bastidores revestidos con caliza, haciéndola correr por las guías *E*. Haciendo penetrar en cada uno de los bastidores, mediante los grifos *R*, un chorro de vapor, las telas se hinchan un poco y sacudiendo todas las tortas de cal se des-

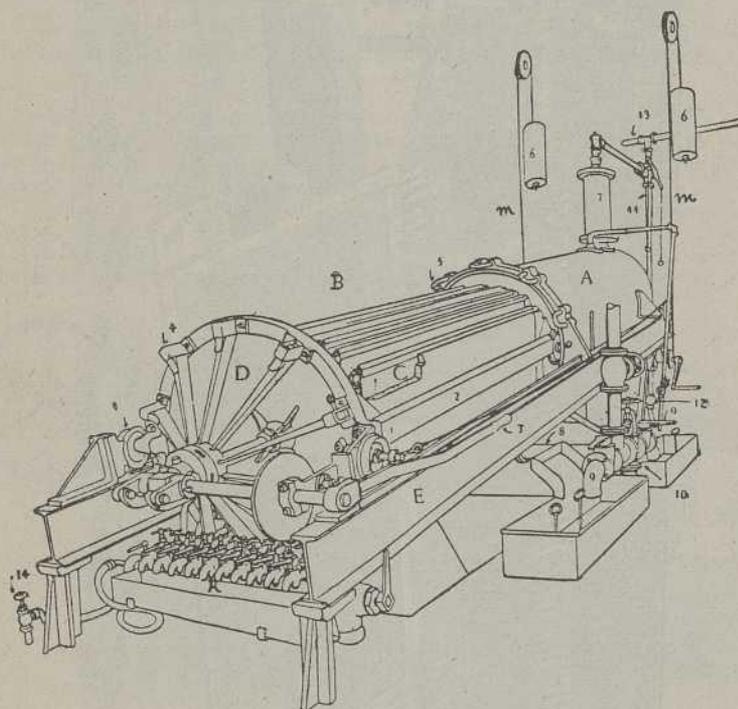


Fig. 300.

prenden y caen, y así después de un rápido lavado todo queda pronto para una nueva filtración. El filtro *Kelly* es construido para Europa por la casa *Wegelin* y *Hübner* de Halle a. S.

En estos últimos años se han perfeccionado los filtros continuos *Ridgway* y las casas americanas construyen semejantes muy ingeniosos (*Zenit*, *Oliver*, *Portland*, etc.), formados por un gran tambor agujereado, que gira horizontalmente, y está cubierto por tejido filtrante y sumergido por mitad en el líquido turbio que se debe filtrar; una lámina desprende rascando continuamente el estrato de caliza, mientras en el interior del cilindro una ingeniosa disposición permite hacer el vacío en los diversos sectores.

del II, y pasan luego a la 4 del I para penetrar a la 5 I y luego sucesivamente a las 5 II, 6 II, 6 I, 7 I, 7 II, 8 II, 8 I, 9 I, 9 II, 10 II y 10 I para salir por el tubo B.

Después del calentador de tercera saturación pasan los zumos a un último calentador llamado *cocedor* en el cual el zumo se cuece a fondo, pero no se halla a presión. Los calentadores se calientan a su vez con vapor.

Todos los zumos se hacen circular mediante *bombas de zumos*, de las cuales existe una para cada operación (para jugo bruto, para jugo de I saturación, para jugo de II saturación, etc.). Son bombas de pistón de doble efecto o bombas Girard. Su rendimiento es de 80-85 %.

Cuando el impuesto de fabricación del azúcar se pagaba tomando por base el volumen y la densidad de los zumos defecados, antes de enviar éstos a los aparatos de evaporación se hacían pasar por unas cubas, sometidas a la vigilancia de la Hacienda, que tomaba exactamente la densidad a 85-90° y después se reducía mediante tablas a la temperatura normal. Así se tasaba en Italia hasta 1903 a razón de 2000 gr de azúcar por hectolitro de zumo y por cada centésima de grado de densidad en más de la unidad (antes de 1900 el gobierno hacía pagar sólo por 1500 gr).

Concentración de los zumos. El jugo defecado, saturado y filtrado es ligeramente amarillento y perfectamente transparente; contiene 88-90 % de agua, 10-11 % de azúcar y 0,8-1 % de sales. Para obtener azúcar cristalizado se procede primero a una enérgica *evaporación* o concentración y después a la *cocción*.

El problema de la concentración de los zumos diluidos es el más importante en las azucareras, porque se trata de evaporar cantidades enormes de agua. Basta pensar que una fábrica que elabora 5000 quintales de remolachas al 12 % de azúcar obtiene unos 5000 quintales de zumo diluido, del que hay que evaporar primero unos 3940 quintales de agua, para llegar a 1060 quintales de zumo concentrado a 60° Brix, luego se deben evaporar otros 320 quintales de agua para obtener 740 quintales de masa cocida al 7 % de agua; en total es preciso evaporar 4260 quintales de agua en las 24 horas.

La evaporación o concentración al vacío permite realizar grandes economías de combustible y evita al mismo tiempo ennegrecer o caramelizar los zumos, porque con el vacío se rebaja la temperatura de ebullición (1).

(1) El *punto de ebullición del agua* a diversos grados de vacío (depresiones) es el siguiente (*Regnault-Claassen*): a 50 mm de vacío el agua hierve a 98°,1; a 100 mm 96°,1; a 150 mm 94°, a 200 mm 91°,7; a 300 mm 86°,5; a 400 mm 80°,4; a 500 mm 72°,5; a 600 mm 61°,6; a 650 mm 53°,6; a 700 mm 41°,7; a 720 mm 34°,2; a 740 mm 22°,4; a 750 mm 11°,8. Pero téngase en cuenta que las soluciones de azúcar hierven a temperaturas más elevadas que el agua y así con 30 % de azúcar y a la presión ordinaria el punto de ebullición es 100°,6; con 60 % es 103°,1; con 80 % es 110°,3 y con 85 % es 115°.

La temperatura de ebullición de un líquido a determinado grado de vacío se obtiene con suficiente aproximación aplicando la regla de *Dühring*: la diferencia entre las temperaturas de ebullición de un líquido dado $t_e - t'_e$ a dos presiones distintas, dividida por la diferencia entre las temperaturas de ebullición de otro líquido (p. ej. agua) $t_a - t'_a$ a las mismas presiones, da para esos dos liqui-

dos un número constante: $q = \frac{t_e - t'_e}{t_a - t'_a}$.

La concentración en el vacío estudiada y propuesta en 1812 por *E. C. Howard* hasta sin bombas de vacío y con condensadores de columnas barométricas, fué siendo perfeccionada por *Klark* en 1822, por *Degradand* 1827, *Roth* 1828 y *Rillieux* 1830, y este último obtuvo una notable economía de combustible produciendo la evaporación en los múltiples efectos y usando el vapor de escape de las máquinas de vapor; otros perfeccionamientos fueron introducidos en 1850 por *Robert* (1). Más tarde las grandes casas

Tómase de ordinario el agua como líquido de comparación por ser para ella bien conocidas las temperaturas de ebullición a diversas presiones, y se determina de una vez para siempre la constante q para el líquido dado, tomando por temperaturas t_e y t_a las correspondientes a la presión atmosférica, midiendo experimentalmente la temperatura t_e a una presión dada. Así se puede fácilmente determinar t_e para cualquier otra presión. De muchos líquidos ha sido ya determinada la constante q y está expuesta en la siguiente tabla, con la cual basta conocer t_a , t'_a y t_e para obtener el valor de t'_e .

TEMPERATURA DE EBULLICIÓN DE VARIAS SUSTANCIAS A DIVERSOS GRADOS DE VACÍO

SUSTANCIAS	Constan- te q	Milímetros de vacío				
		0	526	611	710	750
		Temperaturas de ebullición t'_e				
Agua	—	100	70	60	40	10
Alcohol	0,904	78,26	51,14	42,1	24,02	—3,1
Eter	1,0	34,97	4,47	—5,03	—25,02	—55,03
Acido acético	1,164	119,7	84,58	73,17	49,84	15
Cloruro de benzal	1,485	210,0	165,5	150,6	120,9	78,4
Benzaldeído y cloruro bencilo	1,353	178,0	133,4	113,9	96,8	56,2
Bencina	1,125	80,36	46,61	33,36	12,86	—20,9
Trementina	1,329	159,15	119,28	106	79,81	39,54
Acido butírico	1,228	161,0	124,86	111,6	87,02	51,2
Glicerina	1,25	290	252,5	240	215	177,5
Mercurio	2	357,25	297,25	277,25	237,25	177,25
Beta-naftol	2	290	230	210	170	110
Fenol	1,2	178	142	130	104	70
Cresol	1,2	190	154	145	118	82

- (1) El aparato *Howard* aplicado en 1813 en una refinería de azúcar para concentrar los zumos a presión reducida con simple efecto está representado en la fig. 301. Constitúyendo dos casquetes de cobre semiesferoides s y s_1 ; el casquete inferior está envuelto en una camisa de hierro f en la que circula el vapor de caldeoamiento, parte del cual circula además por un serpentín de cobre a' sumergido en el líquido a evaporar, que se carga por el tubo x , y el líquido concentrado se descarga por la boca Pv .

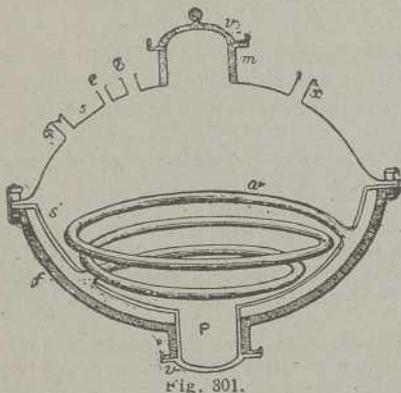


fig. 301.

Mientras que antes del uso de los aparatos de presión reducida, para concentrar 800 litros de solución sacarina diluida, hasta cristalización, se consumían 400 Kg de carbón, con los aparatos triples de *Rillieux* ya en 1882 el consumo de carbón se había reducido a 75 Kg.

En calderas de hierro abiertas, calentadas a fuego directo, se pueden evaporar 12-15 Kg. de agua por hora y por m^2 de superficie de caldeo; en calderas de cobre se puede evaporar hasta el doble. En calderas de cobre de doble fondo calentadas con vapor a 130° (vapor a casi 3 atm. de presión) se evaporan unos

constructoras aportaron continuos perfeccionamientos, especialmente del lado mecánico y aplicando muy ingeniosos recursos científicos. *E. Monti*, por ejemplo, propuso en 1907 (D. R. P. 194235) concentrar los zumos mediante congelación y separación del hielo privado de azúcar, pero hasta hoy día los resultados prácticos no parecen haber sido satisfactorios.

El tipo más común de los aparatos de vacío de simple efecto es la *boule* esferoidal (*tacho*) representada en la fig. 302.

El líquido se carga en la *boule* por aspiración y la cantidad se regula mediante la espita *a*.

El vapor llega por una tubería provista de la válvula de reducción *b* y de una válvula de seguridad *c* y el agua condensada se descarga por la tubería *d*. La *boule* está siempre provista de lentes de inspección *e* para vigilar la marcha de la ebullición en el interior, de un vacuómetro *f*, de un termómetro *g*, de una llave *h* para la entrada del aire al fin de la concentración, de otra llave para la toma de muestra, y de otra para poder introducir algún gramo de grasa para romper la espuma que se forma durante la ebullición y que de otra suerte sería arrastrada al condensador. El líquido concentrado se descarga por el grifo *i*. Los vapores que

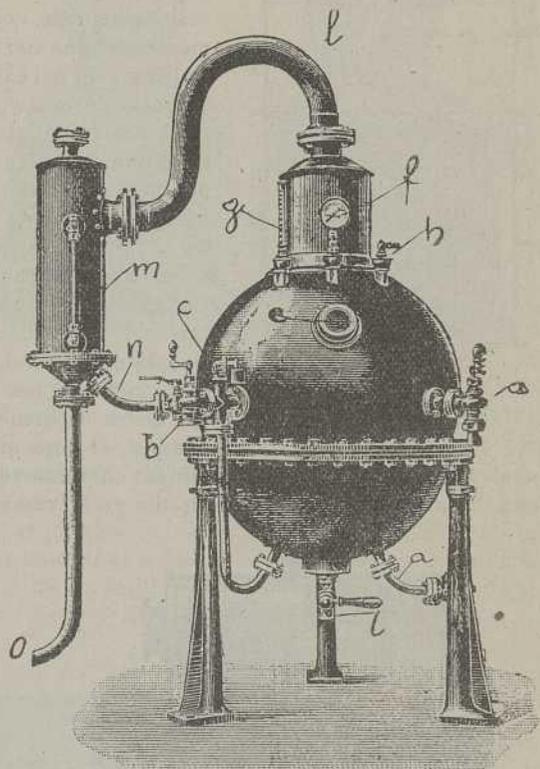


Fig. 302.

se desprenden pasan al tubo en cuello de cisne *l*, llegan al cilindro *m* donde se separan las gotículas de líquido arrastradas por el vapor; las gotículas condensadas vuelven a la *boule* por medio del tubito *n* y los vapo-

80 litros de agua por hora y por m^2 ; si el vapor circula por serpentines de cobre sumergidos en el líquido se pueden evaporar 100 litros de agua por m^2 .

En aparatos de *simple efecto*, con un vacío de 680 mm, usando vapor saturado a 130° se pueden evaporar unos 150 litros de agua, o bien unos 90 litros de soluciones algo concentradas por m^2 de superficie de caldeo y por hora; en cambio usando como manantial calorífico vapor de escape a 110° , se pueden evaporar respectivamente unos 105 litros de agua o unos 65 litros de soluciones diluidas o bien unos 40 litros de soluciones algo concentradas, por m^2 .

res pasan al condensador o a la bomba a lo largo del tubo *o*.—Este aparato, relativamente sencillo y poco costoso se usa a menudo en muchas pequeñas industrias de productos alimenticios y otras, para las cuales no se cree posible afrontar el mayor gasto que supone un múltiple efecto.

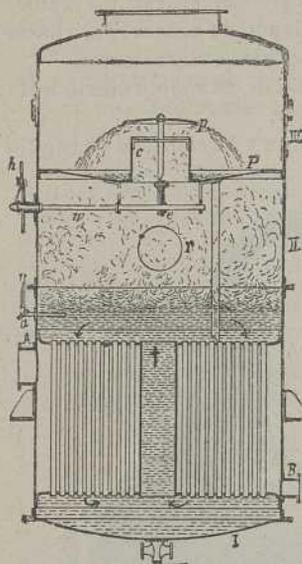


Fig. 303.

En los aparatos de múltiple efecto los diversos cuerpos de evaporación no son más que calderas de palastro o de fundición (habían sido de cobre), revestidas externamente de una tierra calorífuga para evitar la dispersión del calor. Estas calderas tienen distintas formas y están dispuestas ora vertical, ora horizontalmente. Ordinariamente se hallan divididas en tres compartimientos por medio de dos láminas que se mantienen fijas por un haz de tubos de latón (diámetro, 2-2½ cm; fig. 303) que ponen en comunicación al primer compartimiento con el tercero. En las calderas de tubos horizontales (figuras 304, 305, 306) el vapor de calefacción circula por los tubos de manera análoga a como circulan los zumos en los calentadores antes descritos (fig. 297 pág. 757) y en cambio, el jugo que se debe concentrar en-

vuelve y cubre todos los tubos. En las calderas verticales (fig. 303) el vapor que llega por *A* y sale por *B* circula en la cámara comprendida entre los

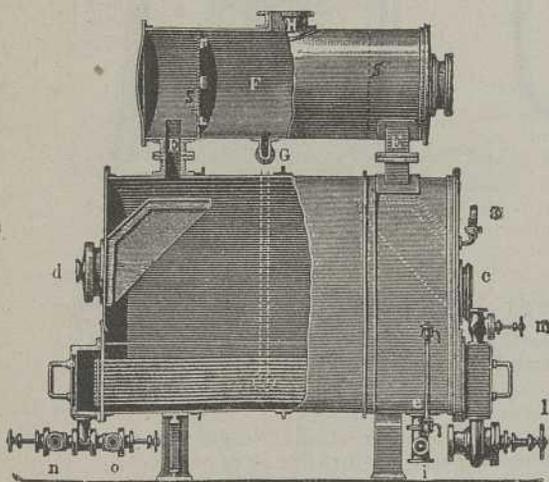


Fig. 304.

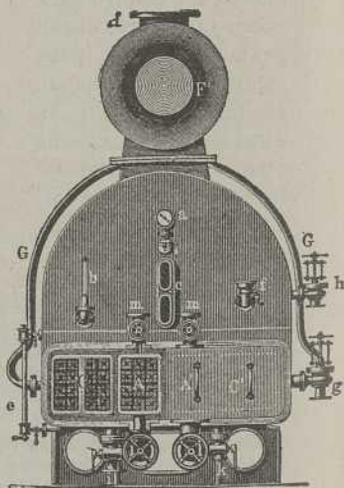


Fig. 305.

compartimientos *I* y *II*, envolviendo a los numerosos tubos que los ponen en comunicación. El líquido azucarado, así llevado a enérgica ebullición,

circula y pasa vertiginosamente de la cámara inferior a la superior, como indican las flechas de la figura. El nivel del líquido azucarado se mantiene un poco por encima de los tubos y se puede verificar en todo caso por un cristal exterior *a*; así se forma menos espuma y se tiene más espacio libre

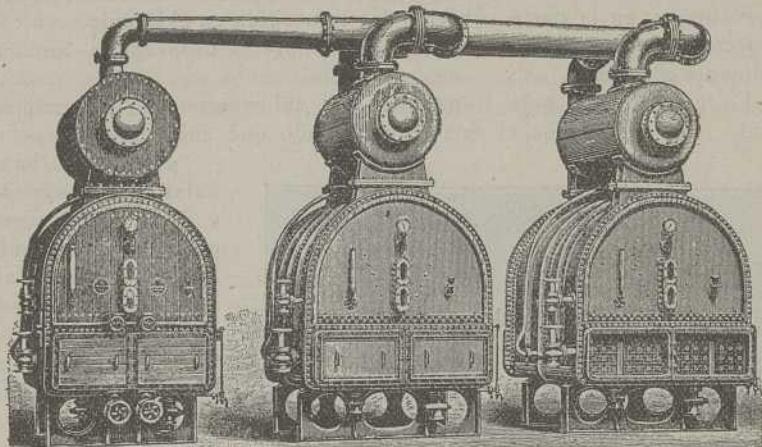


Fig. 306.

para el vapor y se evita el peligro de caramelización. Por la ventana de cristal *r* se puede observar siempre la marcha de la ebullición. Para separar las gotitas de líquido arrastradas por el vapor, a unos dos tercios de la altura de la caldera se encuentra un disco *P* con un gran orificio *C* al cual se superpone, a distancia graduable por la palanca *e w h*, una especie de paraguas metálico *p* contra el cual va a chocar el vapor, que así abandona las gotitas líquidas arrastradas; la distancia está bien graduada cuando el líquido condensado por encima de *P* no contiene azúcar.

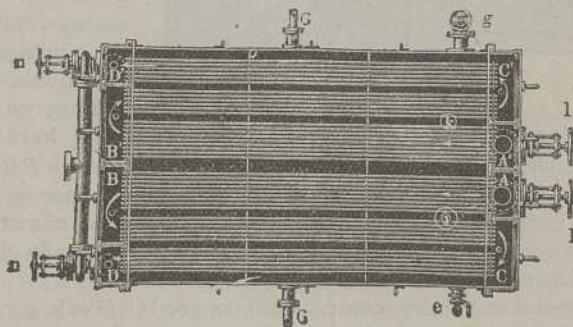


Fig. 307.

En los aparatos verticales los tubos de calefacción están mandrinados sobre las placas; el líquido en concentración circula por el interior de los tubos envueltos por el vapor de calefacción y las incrustaciones internas de los tubos se pueden eliminar mecánicamente; en cambio en los aparatos

horizontales el vapor de caldeo circula por el interior de los tubos, que están rodeados por el líquido que se concentra y sumergidos en él; la limpieza externa de estos tubos no es fácil y las incrustaciones se eliminan químicamente; pero es fácil la extracción de los haces enteros de tubos, que en general se hallan mejor conservados que los verticales, ya que estos últimos, en la parte superior—no sumergida en el líquido y en contacto con los vapores amoniacales que siempre se desprenden—son más fácilmente corroídos.

La evaporación y la transmisión del calor son tanto más rápidas cuanto más delgado es el estrato de líquido que cubre los tubos

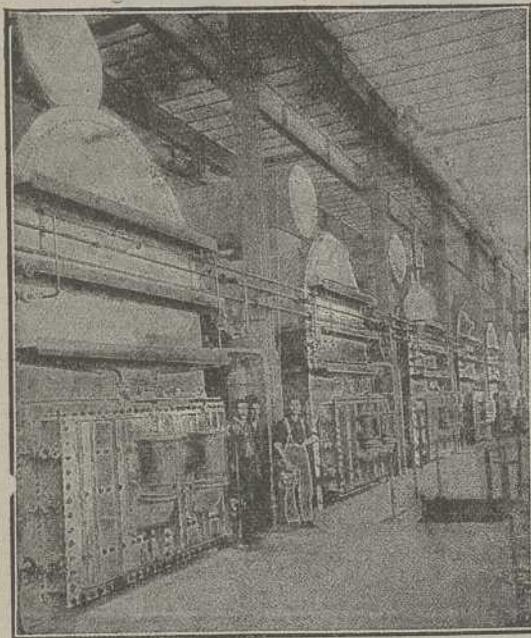


Fig. 308.

En las figs. ya señaladas 304, 305, 306 y 307 se ven los evaporadores horizontales de gran potencialidad, tipo *Wellner-Jelinek*. Tienen forma de boules rectangulares; los tubos de caldeo ocupan sólo la parte inferior, están cubiertos por una pequeña capa de solución azucarada y el vapor que calienta los diversos haces de los tubos es bien aprovechado porque recorre un largo trayecto. En efecto, el vapor directo penetra (fig. 307) por la espita *m* en las dos cámaras centrales *A* y *A'*, o bien penetra por la válvula *l* el vapor del cuerpo precedente.

En las dos cámaras *A* y *A'* el vapor atraviesa dos haces de tubos (94 cada uno, de 20 mm de diámetro) y llega a las cámaras *BB'*; de ellas, por medio de otros dos haces de tubos (64 cada uno) pasa a las cámaras *C* y *C'* y luego por otros haces de tubos llega a las cámaras *D* y *D'*, de las cuales por las espitas reguladoras *n* se va descargando el agua proveniente del vapor condensado.

El zumo que se va a concentrar penetra por la válvula *g* y el concentrado se descarga por el tubo *i* y pasa al cuerpo siguiente por medio de un montajugo. El vapor que se desprende sale por dos tubos superiores *E*, penetra en el gran cilindro *F* donde se distiende y pierde en velocidad, atraviesa los discos perforados *S* que separan la espuma y las gotículas en suspensión que por el tubo *G* son reconducidas a la parte inferior del aparato, mientras el vapor, por un amplia tubería *H*, pasa a las cámaras de

calefacción *A* y *A'* del subsiguiente cuerpo. Cada cuerpo está provisto de termómetro, de nivel *e*, de vacuómetro *a*, de ventanilla de inspección *c*, de paso de hombre *e* y de una espita para la grasa rompe-espuma.

En la fig. 308 se ve una batería de evaporadores horizontales de séxtuplo efecto, de una azucarera de Egipto.

Para comprender bien el proceso de evaporación y concentración en el vacío con aparatos de múltiple efecto debemos hacer preceder algunas consideraciones generales. Si suponemos que se deba evaporar el agua de un líquido homogéneo que tenga propiedades físicas (punto de ebullición, peso específico, tensiones de vapor, etc.) análogas a las del agua, tendremos la siguiente marcha:

En una boule de *simple efecto*, calentada con vapor a 112° y unida a una bomba de vacío que produzca una depresión de 608 mm, el líquido a evaporar alcanzará una temperatura de 60° y dará vapores a 60° .

En una instalación de *doble efecto*, alimentando el primer cuerpo con un líquido a unos 70° y calentándolo con vapor a 112° , tendremos en el segundo cuerpo (unido directamente a la bomba de vacío y a la columna barométrica) una depresión de 608 mm de mercurio, y por consiguiente el líquido a evaporar en el segundo cuerpo alcanzará la temperatura de ebullición de 60° y entonces en el primer cuerpo la depresión será de 304 mm y por lo tanto la temperatura del líquido en ebullición en el primer cuerpo será de 86° y emitirá vapores a 86° que irán a condensarse alrededor del haz tubular del segundo cuerpo, donde la temperatura es de 60° ; el salto de temperatura de 26° provoca la depresión de 304 mm en el primer cuerpo.

En una instalación de *triple efecto* (p. ej. fig. 309) el primer cuerpo a la izquierda está alimentado con solución precalentada en *A* y es después calentada en *D* por el vapor a 112° que llega por *G* al haz tubular *E*; el vapor que se desprende del líquido o solución del primer cuerpo, que hierve a $94,6$ porque hay un vacío de 112 mm (v. más adelante la tabla)

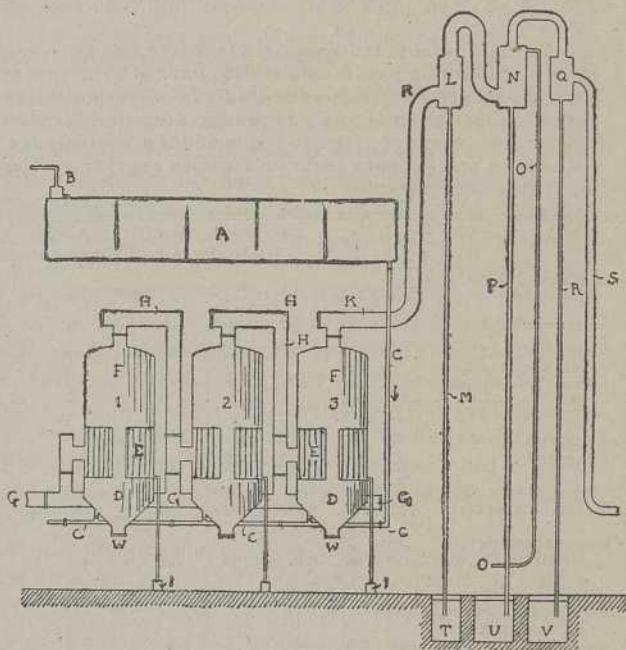


Fig. 309.

pasa a través del ancho tubo *H* y va a condensarse alrededor del haz tubular calefactor del segundo cuerpo, cuyo líquido entra así en ebullición a $77^{\circ},4$ porque el vacío es de 442 mm (v. tabla); los vapores que se desprenden de la solución del segundo cuerpo pasan a través de otro grueso tubo *H* y van a condensarse al rededor del haz tubular *E* del tercer cuerpo; éste comunica directamente por medio del ancho tubo *K* con las columnas barométricas *L N Q* y con la bomba de vacío por medio de *S R*, y así se produce en *F* (tercer cuerpo) un vacío de 608 mm y la solución hervirá en él a 60° (v. tabla). El salto de temperatura de la solución del primer cuerpo al segundo y del segundo al tercero es aprx. de $17^{\circ},4$ (v. tabla) (1).

(1) La siguiente tabla muestra la marcha de la evaporación, hasta con aparatos de cuádruple y quintuple efecto. Para el quintuple efecto se ve que la temperatura del primer cuerpo es de $101,6$ y la correspondiente presión es de 804 mm, es decir, superior en 44 mm a la presión atmosférica; prácticamente se alimenta este primer cuerpo con líquido y soluciones precalentadas a aquella temperatura y a aquella presión para tener un régimen regular y el máximo rendimiento en los otros cuatro cuerpos.

Aparatos JELINEK	Simple efecto	Doble efecto		Triple efecto			Cuádruple efecto				Quintuple efecto				
	I	I	II	I	II	III	I	II	III	IV	I	II	III	IV	V
Diferencia de temp. entre vapor calefactor y líquido $= \frac{52}{n}$ donde <i>n</i> es el número de los cuerpos	52	26	26	17,3	17,3	17,3	13	13	13	13	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
Temperatura del vapor calefactor	112	112	86	112	94,6	77,4	112	99	86	73	112	101,6	91,2	80,8	70,4
Temperatura del líquido en ebullición	60	86	60	94,6	77,4	60	99	86	73	60	101,6	91,2	80,8	70,4	60
Indicaciones del manómetro, depresión en mm de mercurio	608	304	608	112	442	608	27	300	434	608	804	207	393	521	608
Kg de vapor condensado por hora y por m ² de superf. calefactora (haces tubulares)	129,7	64,93	61,50	43,35	40,81	41,16	32,52	50,54	30,73	30,92	26,01	24,40	24,51	24,60	24,73
Sup. de calefacción teóricamente necesaria partiendo de un 1. ^{er} elemento con 100 m ² de sup. alimentando con líquido a 75° y con vapor calefactor a 112°	100	100	97,84	100	96,2	99	100	95,5	98	100	100	95,1	96,8	98,7	100,3
Kg de agua total evaporada mediante 1 Kg de vapor introducido en el 1 cuerpo a 112°	0,9	1,96		2,85			3,79				4,72				
Kg de vapor necesarios para evaporar 100 Kg de agua de la solución	111,11	51,3		35,8			26,38				21,18				

Si el primer cuerpo está alimentado de modo continuo con una solución azucarada de 12-14° Brix, del tercer cuerpo se puede continuamente descargar la solución a la concentración de 60° Brix. El vapor que se condensa al rededor de los haces tubulares de los distintos cuerpos se descarga como agua caliente por medio de válvulas de retención y de pequeñas columnas barométricas (*l* en fig. 309, o $x_4, 5, 6$ en fig. 311) cuyos extremos se sumergen en un pozo.

En la figura 309 se ve claramente cómo están dispuestas las tres columnas barométricas *M, P, R* que producen el vacío directamente en el cuerpo *III* de una batería de triple efecto. Para pequeños aparatos de simple o doble efecto llega a bastar una sola columna barométrica. El tubo *K* conduce el vapor del cuerpo *III* a la cámara *L*, provista de un tubo de hierro barométrico *M* de 12 m por lo menos de longitud, que penetra en un pozo o en una cuba de agua *T*. El vapor que se condensa se recoge en el tubo *M* hasta la altura correspondiente a la depresión o vacío que se forma en *L* y por lo tanto en 3. Pero la mayor parte del vapor se condensa en la cámara *N*, en cuya parte superior, por medio del tubo *O*, se hace caer el agua fría en lluvia finísima, que produce una rápida y abundante condensación de vapor y una fuerte depresión, y en la cuba *U* se recoge por lo tanto mucha agua caliente procedente del tubo barométrico *P*; algo de vapor se condensa todavía en la cámara *Q*, la cual está en comunicación por medio de un tubo *S* con la bomba aspirante que continúa haciendo el vacío. La bomba de vacío se puede poner también en comunicación por medio de pequeños tubos, con los tres cuerpos de evaporación para regular a voluntad el vacío. Es evidente que en los tubos barométricos, especialmente el *P*, es necesario que el agua se mantenga a temperatura no muy elevada para que no se evapore a su vez y para que contribuya eficazmente a la condensación del vapor.

Para una fábrica que elabora diariamente 5000 quintales de remolachas se necesita 1 m³ de agua por minuto con los condensadores ordinarios (teóricamente para condensar 1 Kg de vapor se necesitan 10-12 Kg de agua, y prácticamente más).

La bomba de vacío sirve también al principio de toda operación para extraer el aire por medio de pequeños tubos (visibles más adelante en *t, u* en la fig. 311) del haz tubular del cuerpo *III* y por lo tanto también del cuerpo *II* con el cual comunica. Pueden así extraer de vez en cuando los gases amoniacales provenientes de la descomposición en caliente de proteínas y amidas, y el aire que se acumula durante la concentración, proveniente de aire disuelto y arrastrado por la solución que se introduce en la batería.

La cantidad de agua que se evapora en cada uno de los cuerpos de múltiple efecto se puede conjeturar por el siguiente cálculo y por el diagrama de la fig. 310 que muestra cómo la cantidad de líquido evaporado aumenta del uno al otro cuerpo, en la hipótesis, no obstante, de que se trate de agua o de un líquido para evaporar de propiedades semejantes a las del agua (punto de ebullición, densidad, calor específico etc.), pues si se trata de soluciones salinas o sacarinas, a medida que aumenta la concentración y por lo tanto disminuye la tensión de vapor de la solución, disminuye algo la cantidad de agua evaporada, y así mientras en la práctica

es posible utilizar en cualquier otra forma una parte del vapor producido en el primero y aun en el segundo cuerpo, no se puede tomar del tercero y cuarto cuerpo, etc. En el primer cuerpo penetra la cantidad W de líquido a concentrar y en la cámara de caldeo del mismo entra el vapor D_v que calienta el líquido W a la temperatura media t_{m_1} haciendo evaporar la cantidad D_1 . Este vapor D_1 pasa a la cámara de calefacción del segundo cuerpo, calienta el líquido en él contenido a la temperatura media t_{m_2} , hace eva-

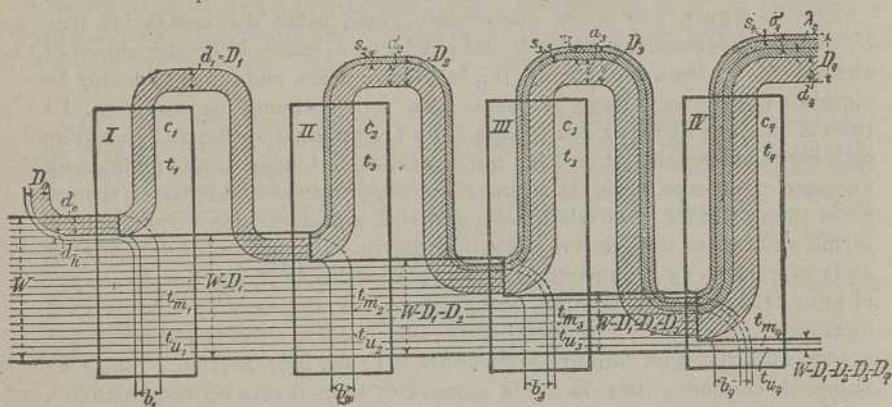


Fig. 310.

porar la cantidad D_2 y sale como agua condensada a la temperatura t_{u_2} , que es la de la parte inferior de este cuerpo.

El líquido $W-D_1$, que queda en el primer cuerpo, se hace pasar al segundo cuerpo, en el cual debe enfriarse de t_{m_1} a t_{m_2} y debe por lo tanto producir vapores, y precisamente producirá una cantidad de vapor S_2 dada por:

$$S_2 = \frac{(W-D_1)(t_{m_1}-t_{m_2})}{C_2-t_{m_2}} \text{ Kg de vapor}$$

siendo C_2 las calorías totales del vapor desprendido en el segundo cuerpo.

El vapor total que se produce en el segundo cuerpo, que es por lo tanto $D_2 + S_2$, pasa al tercer cuerpo y produce la cantidad D_3 de vapor, y a éste se agrega el vapor S_3 producido por la cantidad $W-D_1-D_2$ del líquido que entra en el tercer cuerpo y que se enfría de la temperatura t_{m_2} a la t_{m_3} que es la del tercer cuerpo. El vapor $D_2 + S_2$ se condensa y sale del segundo cuerpo a la temperatura t_{u_2} .

En los cuerpos sucesivos la marcha de la operación se repite y la misma fig. 310 muestra el camino recorrido por los vapores en un aparato de cuádruple efecto y la progresiva formación de vapor de efecto a efecto. Teóricamente, pues, teniendo en cuenta sólo el rendimiento de los vapores, ya que 1 Kg de vapor a 100° contiene más calor que 1 Kg de vapor a 60° , se deduce que 1 Kg de vapor a 100° puede producir más de un 1 Kg de vapor a 60° (1).

(1) Una instalación de concentración de séxtuple efecto, de la «Maschinenfabrik und Eisengiesserei» de Halle a. S., está representada en sección y en planta por la figura 311. Existen cuatro cuerpos concentradores (III-VI) y dos

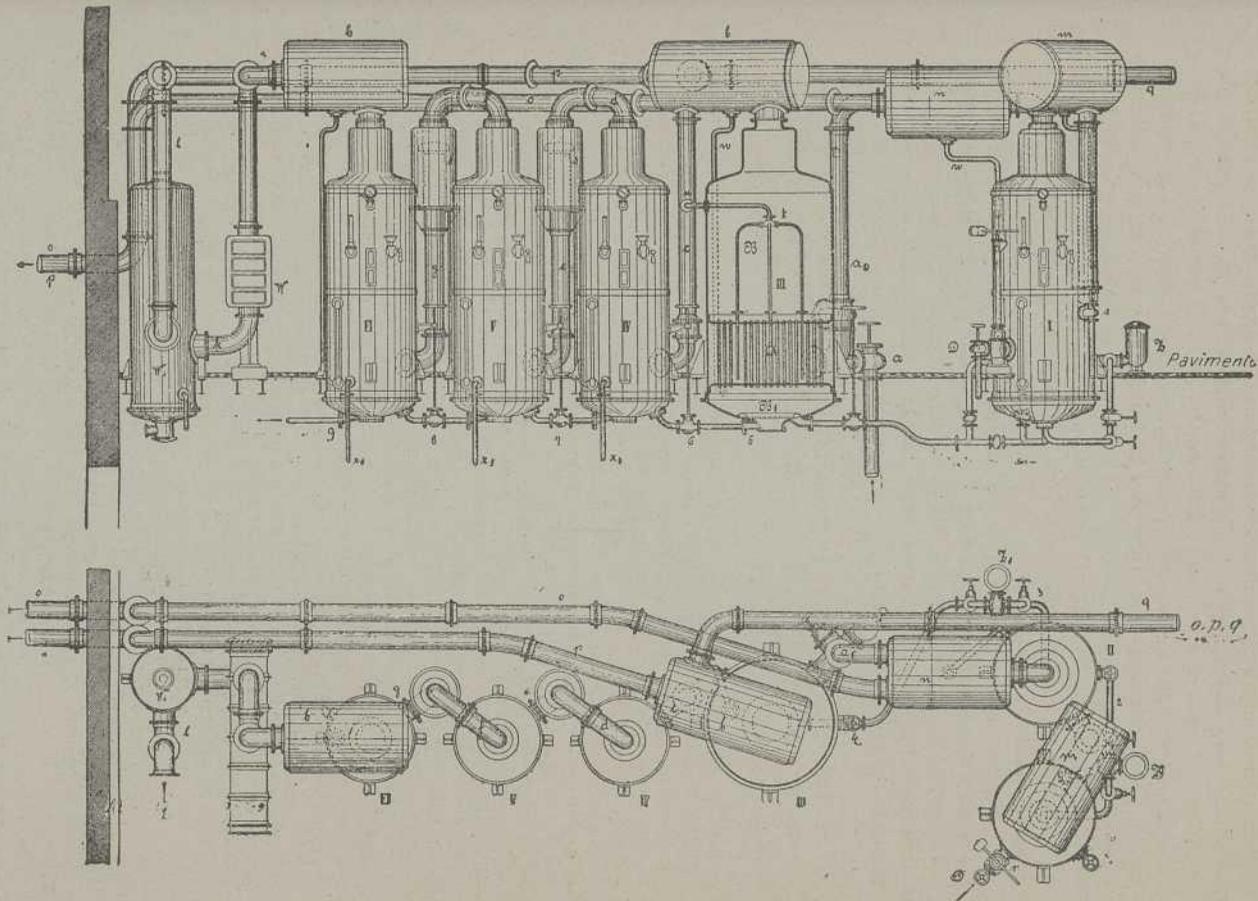


Fig. 311.

Para pequeñas instalaciones se han construido evaporadores horizontales simples, de haces tubulares calefactores, sobre los cuales cae el líquido que hay que concentrar formando una delgada capa en continua circulación. El vapor que se desprende es aspirado por el condensador de columna de agua barométrica. El tipo *Lillie* es el que ha dado mejores resultados y se ha difundido en América junto con el tipo *Yaryan* de doble efecto. El evaporador de *Kestner* en que el líquido circula en delgada capa y con gran velocidad, fué descrito en la *Química inorgánica*, capítulo de la sosa cáustica (tomo II, pág. 76); el líquido, aunque calentado a temperatura más bien elevada, no pardea ni se carameliza porque se mueve a gran velocidad.

Este tipo se presta para grandes producciones, aun resultando menos embarazoso que los otros sistemas, y el consumo de combustible está reducido al mínimo, y se presta para enlazarlo a otras instalaciones de los comunes múltiples efectos para aumentar la potencialidad de éstos con un gasto relativamente modesto.

Hoy día en diversas industrias se han aplicado también otros métodos especiales de evaporación, de los cuales vamos a mencionar algunos:

cuerpos precalentadores (I y II). El III cuerpo (que se ve seccionado) es calentado por el haz de tubos de latón *A*, mediante vapor de escape de la máquina de vapor, la cual en vez de descargar el vapor en la atmósfera o en el condensador, lo descarga en una tubería a la presión de $1\frac{1}{2}$ atmósferas (comprendida la presión atmosférica) y con la válvula *a* se regula la entrada en el III cuerpo, el cual recibe un poco de vapor, incluso del precalentador II a través del tubo *a'*. El vapor que se desprende del cuerpo III pasa a través del separador de gotículas *b* y llega por el tubo *c* al haz tubular calefactor del cuerpo IV. Las gotículas de zumo condensadas en *b* se descargan en el fondo del III cuerpo mediante el tubito *n*. Análogamente el vapor que se desprende del zumo en el IV cuerpo, pasando por el tubo *d*, por el separador de gotículas *s* y por el tubo *e*, llega al haz tubular calefactor del cuerpo V. Y el vapor que se desprende del zumo en V pasa por el tubo *f*, por el separador de gotículas *s* y por el tubo *g* y entra a calentar el zumo del cuerpo VI. El vapor que se desprende del zumo en VI pasa al separador de gotículas *h*, a los precalentadores *w* y *w*, y luego por el tubo *l* llega a los condensadores barométricos y a la bomba de vacío. Las temperaturas en los diversos cuerpos son: 60° en el VI, 76° en el V, 90° en el IV, 100° en el III. El precalentador I recibe vapor de calefacción a 120° directamente de una caldera a 2 atmósferas, regulada por la llave *D* y por la válvula tarada *r*; el vapor que se desprende del cuerpo I pasa por el separador de gotículas *m* y va a calentar el cuerpo II. El vapor que se desprende del cuerpo II va al separador de gotículas *n* y en parte pasa a calentar el cuerpo III y en parte puede ser tomado para otros usos con el tubo *o* (p. ej. para calentar el cocedor en el vacío). También del vapor que pasa del III cuerpo al separador de gotículas *b* se puede tomar una parte por los tubos *p* y *q* para destinarlo a otros usos en el establecimiento. —El zumo diluido precalentado débilmente en *w* y *w*, pasa al verdadero precalentador I a través de la llave *l* y luego a través del regulador *s* y del tubo *2* llega al cuerpo II, de éste pasa por el tubo *3*, por el regulador *s*, y por la llave *4* y llega al cuerpo III y así sucesivamente a través de los tubos *5*, *6*, *7*, *8* y *9* pasa al fondo de los diversos cuerpos por tubos agujereados *B*. Las llaves están todas reguladas de modo que se obtenga una alimentación continua en todos los cuerpos y una descarga continua de zumo concentrado del cuerpo VI. Para evitar disipaciones del calor, todos los cuerpos están revestidos de material aislante (madera, tierra, amianto, etc.). El aparato aquí descrito de séxtuple efecto tiene una superficie de calefacción total de los haces tubulares de unos 150 m².

Desde hacía tiempo era conocido el sistema de concentración de diversas soluciones por congelación del disolvente, que se puede eliminar en forma de hielo, exento de substancia disuelta, si la solución no está excesivamente concentrada (v. Crioscopia, *Quim. inorg.*, tomo I, pág. 124), y una vez separado el hielo se puede completar la concentración al vacío.

E. Monti (D. R. P. 194235 de 1907) propuso la aplicación industrial de ese proceso, que ha tenido aplicación especialmente en enología, pero quizás no sea conveniente en la industria del azúcar.

Un sistema especial de evaporación *Honigmann-Kayser* se describió en la *Química inorgánica*, tomo II, pág. 84.

Otro sistema que ha tenido diversas aplicaciones en estos últimos tiempos es el de *Prache y Bouillon*, llamado *evaporador autocondensador*.

El concepto fundamental de este método es el siguiente, ya conocido y parcialmente y más o menos felizmente aplicado por *Ritinger* 1855, *Siemens* 1872, *Felix, Piccard y Weibel* 1875, *Rey, Prache y Bouillon* 1906 a 1909: Si se comprime el vapor que se desprende a cierta temperatura de una caldera, su temperatura se eleva y puede servir para calentar el líquido de la misma caldera, que tiene temperatura inferior, y cediendo al mismo el calor de condensación, provoca una continua evaporación del líquido.

El órgano usado para producir la elevación de temperatura del vapor fué primeramente un compresor de pistón (*Piccard*) que en la compresión de 1000 Kg de vapor-hora con 0,85 a 2,30 kilogramos consumía 150 caballos-hora, aun obteniendo un buen rendimiento de 44 %, pero fué luego abandonado por el excesivo volumen del que derivaban fuertes dispersiones de calor, por las fáciles incrustaciones y por el coste excesivo; *Prache y Bouillon* usaron al principio con alguna ventaja turbocompresores, pero luego *Rey, Harlé, Prache y Bouillon* (1906-1909), acudiendo de nuevo a una patente de *Pelletan* de 1834, usaron un compresor térmico de chorro, formado sólo por partes fijas, como se había hecho con los inyectores *Giffard* (que dan un rendimiento de sólo 4 % de la energía cinética empleada), para los inyectores *Körting* etc.

El primer eyector *Prache y Bouillon*, llamado *termocompresor*, daba un rendimiento de 10 %, que se elevó luego a 25 %; no tiene órganos en movimiento, es de pequeñísimo volumen y de poco coste (fig. 312, en dos secciones verticales): el vapor vivo procedente de una caldera común de alta presión llega a 5, atraviesa la tela metálica 6 que retiene las impurezas arrastradas por el vapor, penetra en el tubo 1 rodeado por la caja 2;

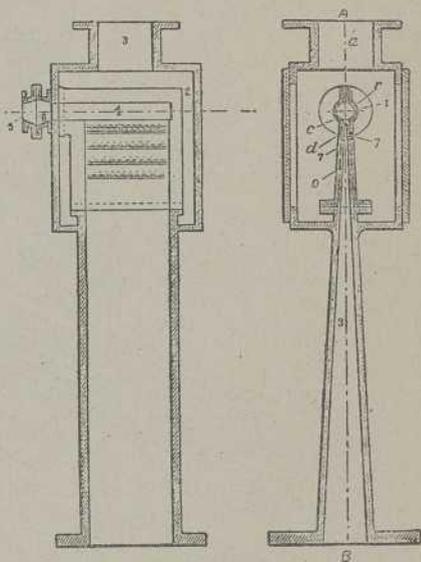


Fig. 312.

el tubo *i* es de forma rectangular y está constituido por dos canales, uno convergente *c* y otro divergente *d*, en el cual están dispuestas las luces *o* para la aspiración del vapor a baja presión que penetra por *a*.

Prache y *Bouillon* han aplicado su termocompresor a una caldera de forma especial para el racional movimiento de los líquidos a concentrar y del vapor calefactor, evitando lo más posible las incrustaciones. En la figura 313 se ve el esquema de conjunto del aparato: la caldera de evapo-

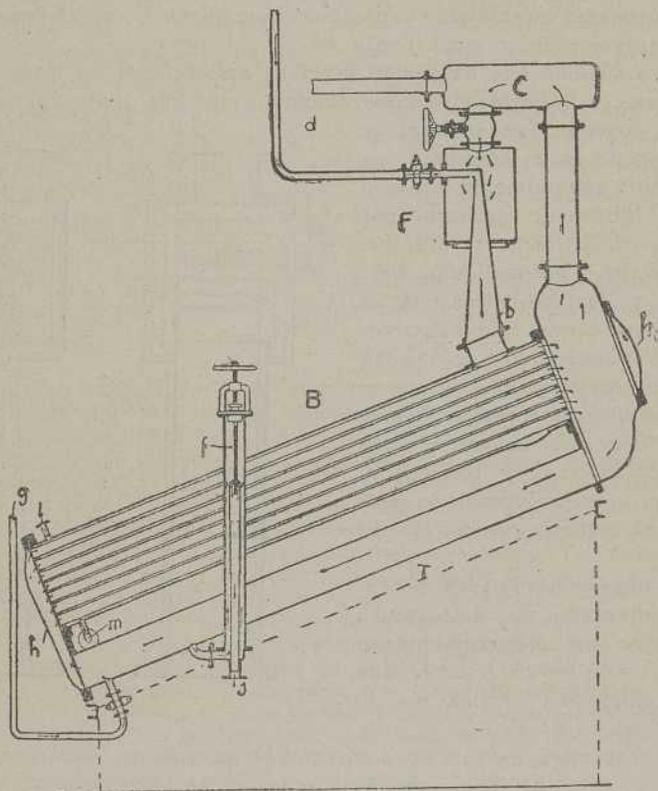


Fig. 313.

ración *B* es cilíndrica o paralelepípedica, inclinada 20° - 25° (según la naturaleza y densidad del líquido que se concentra) y en el interior se encuentra un tupido haz de tubos de 3 a 4 m de longitud y de 30 a 40 mm de diámetro, fijado por sus extremos a dos placas tuberas; *T* es un grueso tubo (que también puede hallarse al exterior de la caldera) que sirve para la circulación del líquido que se concentra en el sentido de las flechas, entrando por la parte baja de los tubos del haz y saliendo por la parte alta. Dos grandes puertas de inspección *h* y *h'* para la limpieza de los tubos están herméticamente cerradas por numerosas tuercas. El líquido que se concentra entra por *g* ya precalentado a 100° y el nivel está regulado por la válvula del tubo de descarga *f*s. El vapor que se desprende de la

solución (llamado *vapor pobre*) es en gran parte aspirado, a través del tubo *c*, por el turbocompresor *F*, que recibe el *vapor vivo* a elevada presión por el tubo *d*. La mezcla de los dos vapores sale del pico ligeramente comprimida y más caliente que el vapor y que el líquido de la caldera y penetra en *b* para envolver y calentar el haz de tubos.

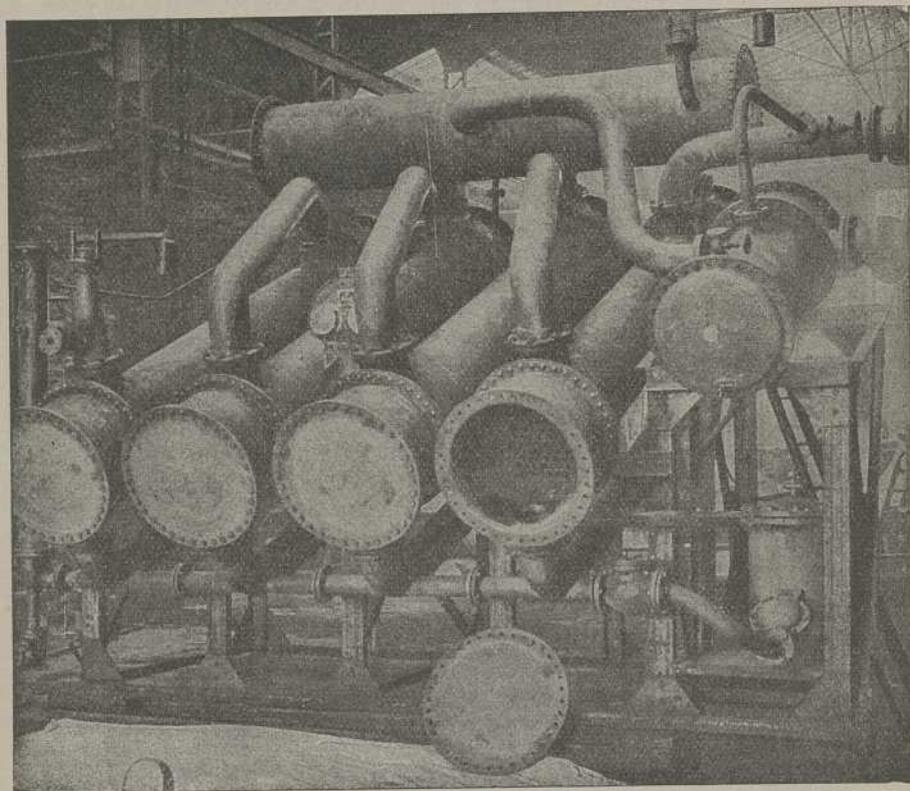


Fig. 314.

La cantidad de vapor pobre a 100° aspirada por el termocompresor, depende de la temperatura o presión del vapor vivo, y si la mezcla de los dos vapores se encuentra comprimida p. ej. a $\frac{1}{7}$ de atmósfera por encima de la presión ordinaria (es decir a 0,157 Kg) tendrá una temperatura de 104° y la cantidad de agua que podrá evaporar de la solución a 100° se puede leer en la correspondiente tabla (1).

(1)	Presión del vapor vivo	Kg de vapor pobre aspirados por 1 Kg de vapor vivo	Kg de agua evaporada por 1 Kg de vapor vivo mezclado con vapor pobre
	4 atm.	2,09	3,09
	6	2,58	3,58
	8	2,93	3,93
	10	3,35	4,35
	12	3,45	4,45
	14	3,70	4,70

Un termocompresor alimentado con 1 Kg de vapor vivo a 10 atm, aspira prácticamente unos 3 Kg de vapor pobre, y los 4 Kg en conjunto comprimidos provocan, al condensarse, la evaporación de 4 Kg de agua, cuyo vapor por 3 Kg es aspirado en el ciclo del termocompresor y el Kg restante de vapor a 100° puede ser empleado ya para precalentar la solución que se debe concentrar, ya para alimentar una batería de concentradores de múltiple efecto, produciendo p. ej. en un triple efecto la evaporación de otros 3 Kg aprox. de agua, de suerte que en conjunto con 1 Kg de vapor vivo a 10 atm se pueden evaporar 7 Kg de agua (es decir, 4 Kg en la caldera Prache y Bouillon y 3 Kg en el triple efecto) y por lo tanto 1 Kg de carbón (que da hasta 8 Kg de vapor vivo) puede evaporar con esta combinación 56 Kg de agua, en vez de unos 22 Kg que se obtendrían con sólo el triple efecto, o de los 32 Kg con sólo el evaporador Prache y Bouillon, cuyo coste es inferior al triple efecto.

En la figura 314 se ve una instalación Prache y Bouillon constituida por cuatro elementos en serie con los correspondientes tubos calefactores.

Las combinaciones del termocompresor Prache y Bouillon con otras instalaciones de evaporación ya existentes, para aumentar la potencialidad de éstas sin grandes gastos de instalación, son variadísimas, p. ej. en la fabricación de conservas de tomates, de agua destilada partiendo de agua de mar, en las jabonerías para concentrar las aguas glicerinosas, en las azucareras, en las fábricas de extractos tánicos, de cola, gelatina, glucosa, en las destilerías de alcohol para evaporar las vinazas (1) etc.; pero conviene más especialmente para la evaporación de líquidos homogéneos, y en la concentración de soluciones muy diluidas que deban evaporarse hasta

(1) En la destilería de alcohol Gullinelli, en Pontelagoscuro (cerca de Ferrara), en 1912 fué substituído un triple efecto Barbet (que tenía insuficiente superficie de evaporación y por esto requería fuertes temperaturas, que producían rápidas incrustaciones, las cuales rebajaban mucho los rendimientos) con un aparato Prache y Bouillon, que funcionaba aún en 1921 satisfactoriamente. Tratábase de concentrar las vinazas de melazas provenientes de la columna de destilación para pasarlas de 4° Bé a 11° Bé (en caliente o 14° Bé en frío) antes de enviarlas al horno Porion para preparar el salín. El vapor producido debía servir para calentar y hacer funcionar la columna de destilación y de rectificación, que requiere vapor a media atmósfera efectiva. Con el precedente triple efecto Barbet para obtener tal vapor en el III cuerpo, había que alimentar el I cuerpo con vapor directo a más de 3 atmósferas, o sea a más de 130°, y esto producía fuerte depósito de sulfato de calcio de las vinazas (incrustaciones); con la instalación Prache y Bouillon, en cambio, se usa vapor directo a 9 atmósferas efectivas, el cual por cada Kg aspira más del doble de vapor a 110° que proviene de la cámara de evaporación y lo comprime a 0,7 atmósferas haciendo así llegar a los tubos evaporadores una mezcla de vapor a 114°,5 y produciendo otro tanto vapor a 109° proveniente de las vinazas; tres cuartos de este vapor vuelve al ciclo en el turbocompresor y el cuarto restante va a un pequeño evaporador donde se condensa y pone en ebullición la vinaza, que sufre así una primera concentración, y el vapor producido por ésta a 102' basta para calentar la columna de destilación y rectificación.—En suma, con 1 Kg de carbón se logra obtener el alcohol de 65 litros de vino y evaporar 24 litros de agua de las vinazas; y todo esto sin emplear condensadores especiales ni bombas, y sin nunca superar la temperatura de 114° y sin producir incrustaciones.—En Italia funcionan diversos evaporadores Prache y Bouillon.

una concentración media, para terminar la destilación en el sistema común de boule o tacho al vacío.

Naturalmente el termocompresor puede ser ventajosamente aplicado a todos los casos en que las substancias que hay que concentrar no se alteren con la prolongada temperatura de ebullición a la presión ordinaria. En caso contrario convienen siempre los múltiples efectos de presión reducida, en los cuales la temperatura de ebullición es notablemente rebajada.

El método Prache y Bouillon es el más ventajoso cuando se trata de obtener fuertes evaporaciones aun con una mínima diferencia de temperatura entre el vapor calefactor y el líquido sometido a evaporación; con el termocompresor se aumenta esa diferencia de temperatura. En el concentrador Prache y Bouillon está eliminado el condensador, indispensable en los múltiples efectos.

El máximo rendimiento del Prache y Bouillon en comparación con todos los otros sistemas, se obtiene en la destilación del agua para producir

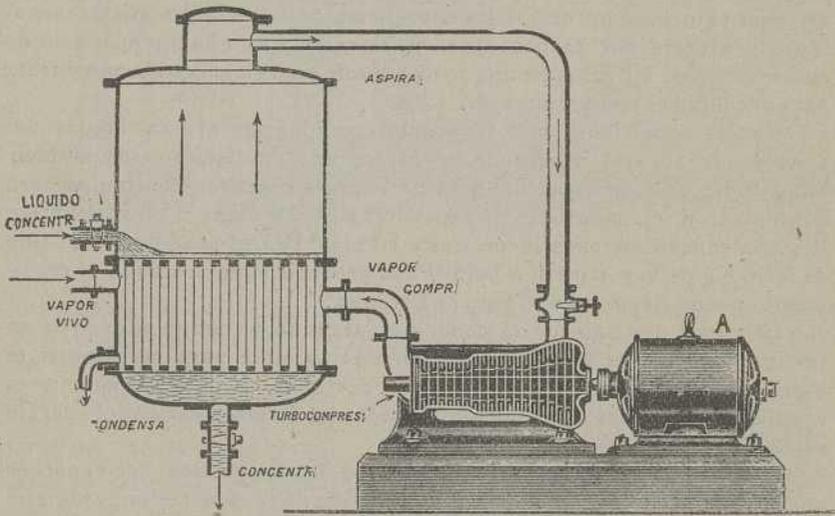


Fig. 315.

agua destilada, porque con 1 Kg de vapor vivo se obtienen 5 Kg de agua destilada, que de otro modo requerirían un séxtuplo efecto.

Un reciente sistema de evaporador, análogo al de Prache y Bouillon y aplicado desde 1918 también en Italia (Elettrochimica Pomilio en Nápoles, Elettrochimica de Bussí y Società Ital. Prodotti esplodenti en Cengio) fué propuesto por la Soc. An. *Kummler, Matter y Wirt*, de Arau, usando una caldera tubular vertical semejante a la de los múltiples efectos, y empleando como termocompresor un turbocompresor tipo *Zoelly* construido por la casa *Escher-Wyss*, de Zurich, que da 6000 revoluciones por minuto y tiene un rendimiento de energía de 60 % y más.

El esquema de este aparato, llamado *autovapor* está representado en la figura 315, que no requiere explicación. El líquido a concentrar llega a la

caldera vertical y al principio es calentado por vapor vivo que circula alrededor del haz tubular sumergido en el líquido; apenas se inicia la ebullición, el vapor que se desprende es aspirado por arriba en el turbocompresor, el cual lo comprime y lo envía a rodear al haz tubular como indican las flechas de la figura. El vapor así comprimido se condensa cediendo su calor latente al líquido en evaporación y así ésta y la concentración prosiguen. El vapor que se desprende del líquido no es por sí solo suficiente para mantener la ebullición y por esto debe ser comprimido, para elevar su temperatura, y así se utiliza también todo el calor de evaporación del vapor producido en la caldera vertical. El turbocompresor funciona también como bomba térmica, transformando en energía térmica la energía mecánica que lo mueve a una velocidad hasta de 6000 revoluciones por minuto. Con este proceso, una vez iniciada la evaporación, necesitase muy poco vapor directo vivo para compensar las pérdidas de calor (por esto todo el aparato está revestido de material aislante) y así el principal consumo viene dado por una determinada cantidad de energía mecánica para accionar el turbocompresor. Esta energía mecánica sería demasiado cara si fuese producida por carbón a precio elevado, y así el autovapor sólo es conveniente en los casos en que se dispone de energía eléctrica *muy barata* para accionar el turbocompresor.

En las condiciones más favorables, y mientras el haz tubular del evaporador no está incrustado, se ha logrado en ciertos casos producir hasta 16 Kg de vapor por Kw-hora de energía eléctrica consumida para concentrar p. ej. soluciones de sosa de 7° a 25° Bé (dens. 1,2); si se quiere llegar a concentraciones superiores a 1,45 (45° Bé), el rendimiento es sólo de 5 a 6 Kg de vapor por Kw-hora. Para producir agua destilada el rendimiento puede llegar a 28-30 Kg por Kw-hora.

El vapor que sale de la condensa pasa a un serpentín situado en un refrigerante, donde el calor de condensación sirve para precalentar el líquido y el vapor condensado da agua destilada. El funcionamiento es regular, con la única condición de que todas las diversas partes del aparato estén exactamente proporcionadas.

El consumo de energía empleada en la compresión del vapor es aproximadamente proporcional a la elevación de la compresión, y por esto se debe evitar toda inútil elevación de temperatura.

Con el autovapor se podrían concentrar las soluciones aun a presión reducida, pero esto normalmente no conviene porque con el aumento del vacío aumenta mucho el volumen específico del vapor y entonces requiere turbocompresores siempre más grandes y un consumo de energía siempre mayor. Para las sustancias que se alteran a la temperatura de ebullición este sistema no conviene, como tampoco sirve cuando se deben calentar líquidos que desprendan vapores corrosivos para las partes metálicas del turbocompresor.

En las fábricas que no disponen de agua en abundancia (y para los aparatos de múltiple efecto se necesita muchísima: 10 a 12 veces la cantidad de solución que se va a concentrar) conviene utilizar el agua caliente de condensación de las máquinas de vapor (una semifija de 350-400 caballos requiere 1 m³ de agua por minuto aproximadamente, para la condensación)

y la de condensación de las baterías de concentración en el vacío, enfriándola en *refrescadores de faginas* *T*, como se ve en la figura 316, para poderla

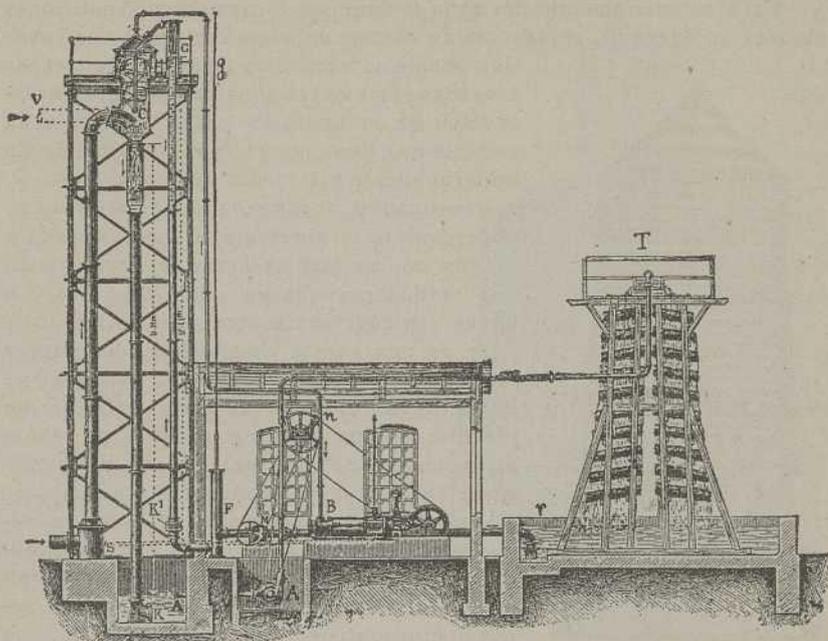


Fig. 316.

utilizar en los tubos barométricos y también para el lavado y transporte hidráulico de las remolachas. El pozo *K* correspondería al *TUV* de la figura 309; una bomba *A* aspira esta agua caliente y la impulsa hasta la cúspide de *T* (*Quim. inorg.* tomo II, página 84) de donde cae subdividiéndose sobre haces de leña recogidos bajo una especie de chimenea que produce una fuerte corriente ascendente de aire, el cual, provocando una abundante evaporación, enfría al agua (p. ej. de 50-60° a 25-30°); ésta se recoge en la cuba inferior *r*, de la cual, con la bomba *M*, se pasa a la cámara *F*, donde se separa el aire disuelto y se desprende por arriba, por el tubito *g* (más alto que *G*) y en cambio el agua sube por el tubo *G* para ser proyectada en lo alto del condensador barométrico *C*, en el cual se hace también

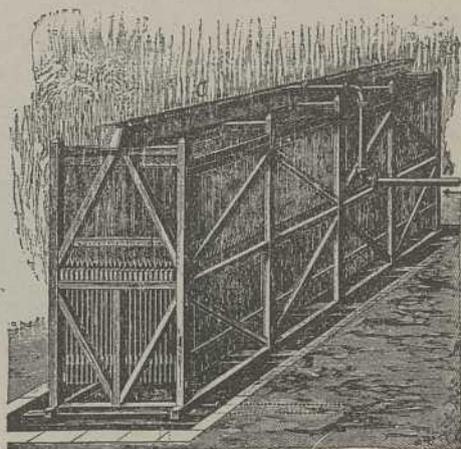


Fig. 317.

el vacío con la bomba *B*, a lo largo del tubo *n*: el tubo *V* o *S* corresponde al tubo *K* de la figura 309 y comunica con el cuerpo de evaporación *III*.

Para el enfriamiento del agua se emplean otras varias disposiciones eficaces: la figura 317 representa un sistema de haces con numerosas astillas

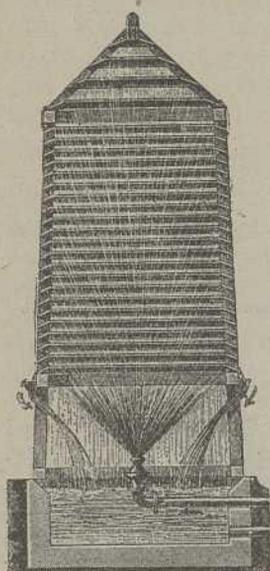


Fig. 318.

paralelas verticales dispuestas en capas cruzadas semejantes a las del aparato representado en la figura 198 (pág. 424). El agua caliente que llega por el tubo *A* es distribuida uniformemente por medio del canal *C* de bordes dentellados y se recoge inferiormente en el depósito *B*; la corriente de aire aspirada a través de las astillas arrastra hacia arriba una verdadera nube de vapor de agua. La figura 318 representa otra disposición: consiste en una suerte de glorieta, de paredes formadas por tablillas dispuestas en persiana y dentro de ella, en la parte inferior, un potente inyector Körtling produce un abundante chorro de agua pulverizada y esparrada en cono; así, la enérgica aspiración de aire produce la evaporación del agua pulverizada o que baña en delgada capa las tablillas (así se pierde sólo 4 % de agua). Es igualmente ingenioso y sencillo el sistema de enfriamiento consistente en hacer llegar el agua caliente a presión, a un tubo circular provisto de numerosos pulverizadores Körtling, reco-

giendo luego el agua en una gran cuba, y haciéndola pasar de nuevo por los pulverizadores, si es necesario (pero se pierde más de 10 % de agua) (figura 319).

Los días en que el aire atmosférico está caliente y seco, se logra en general reducir la temperatura del agua hasta la de la atmósfera; mas si el aire está frío y húmedo, la temperatura del agua se mantiene superior en 6 a 7° a la del aire.

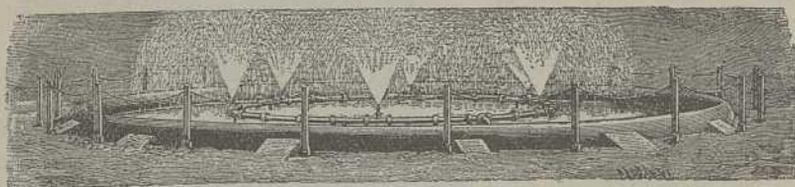


Fig. 319.

Cocción de los zumos concentrados. El jugo procedente de los cuerpos de evaporación tiene una densidad de 28-30° Bé (=50-55° Brix), tiene un color pardo intenso y para provocar la cristalización del azúcar se debe concentrar hasta no contener más del 15 % de agua (85° Brix). Esta concentración o *cochura* se lleva a cabo en otras calderas sencillas o

tachos al vacío, llamados también *boules* o *vacuum*, pero el jugo se filtra previamente con filtros mecánicos. El jugo recogido en cubas es aspirado por los tubos hacia los mismos tachos, en los cuales ya se ha hecho el vacío.

Estos tachos se asemejan a los cuerpos de evaporación y concentración ordinarios y pueden ser horizontales (a semejanza del de las figuras 304, 305 y 306) o verticales, de palastro. En la parte inferior de estos aparatos existen haces muy tupidos de tubos de cobre o de latón enrollados en serpentines o concéntricos, por los cuales circula el vapor necesario para la cocción (fig. 320), o bien existe un doble fondo para la calefacción por medio de vapor, como en la figura 321. Los accesorios se asemejan a los cuerpos de evaporación ya descritos y trabajan al vacío con simple efecto para producir la coadura o concentración a la más baja temperatura posible; llevan también, como de ordinario, separadores de jugo y de espuma (figs. 303 y 304). Llevan además la espita *sonda* para extraer,

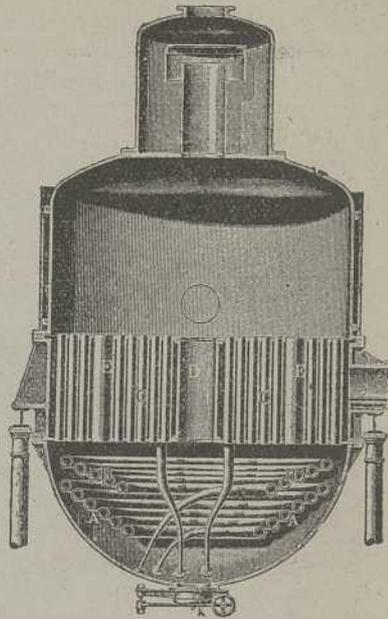


Fig. 320.

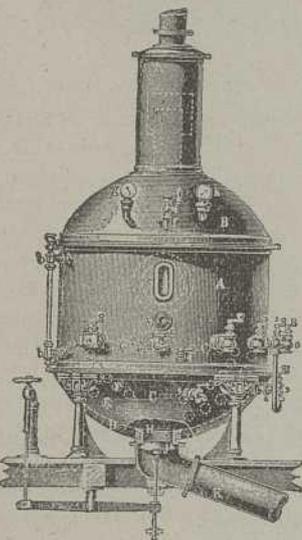


Fig. 321.

hacia el fin de la operación, muestras de zumo concentrado para ensayar, y poseen un grueso tubo de descarga *K*.

Iniciase la coadura haciendo el vacío en el aparato, es decir, poniéndolo en comunicación con el condensador y con la bomba de vacío. Abriendo la llave del tubo que penetra en la cuba de los zumos concentrados, se aspira en el *vacuum* la cantidad deseada y en seguida se comienza a calentar, haciendo circular vapor por los serpentines. Durante la evaporación, se procede de manera que el nivel de los zumos no descienda nunca por debajo del nivel superior de los tubos calentadores, para que sobre ellos no se deposite y descomponga el azúcar; por esto se deja entrar de vez en cuando nuevas porciones de jugo. Al llegar a determinado punto de fuerte concentración, comienzan a formarse pequeños cristallitos que van engrosando lentamente. Cuando todos los tubos están cubiertos por esta *masa cocida* densa, formada principalmente por cristales y por cierta cantidad de melaza oscura, a juicio del prác-

por cristales y por cierta cantidad de melaza oscura, a juicio del prác-

tico que toma las muestras y las esparce sobre placas de cristal para observar el tamaño de los cristales y la densidad de la masa, se cesa la calefacción y el vacío, y así toda la masa se puede descargar por la boca *K* en las grandes cubas de palastro, provistas de agitadores, donde se completa la cristalización por enfriamiento gradual. La cocción y la descarga de la masa cocida duran conjuntamente unas 10 horas. En la figura 322 puede verse una batería de cristalizadores cilíndricos sistema *Bock* con agitadores.

Para obtener cristales más grandes, se agrega en los cristalizadores un poco de jugo no cocido, el cual, retardando la cristalización, da cristales mayores. Cuando la cristalización cesa, mediante compuertas situadas en el fondo de los cristalizadores se descarga la masa en las centrifugas, las cuales separan fácil y rápidamente la melaza líquida del azúcar sólido.

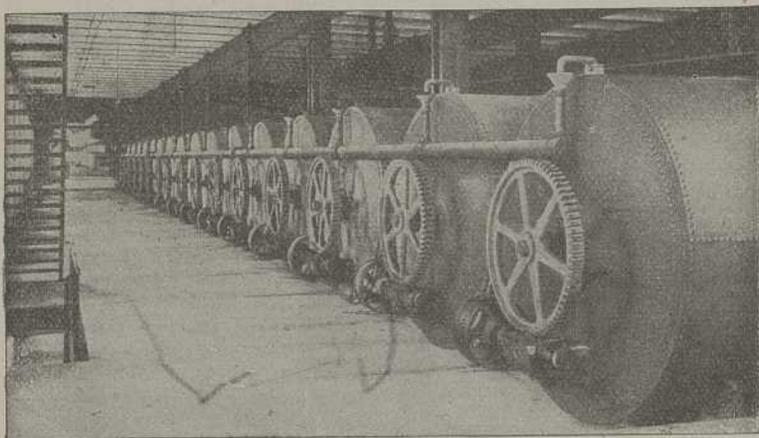


Fig. 322.

Este procedimiento de cocción recibe el nombre de *cocción en granos* para distinguirlo del de *cocción al hilo* que aún se usa en las refinerías, y por el cual no se aguarda la formación de cristales, sino que se aprecia la conveniente densidad del jugo concentrado y cocido, aplastando una gota entre el pulgar y el índice y separando bruscamente los dedos: si se forma un hilo, la cochura no está terminada; pero si el filamento se rompe y quedan dos eminencias casi sólidas, se habrá alcanzado el fin de la operación. El jarabe se cuele en moldes que se mantienen tibios hasta que toda la masa se cuaja en un solo cuerpo casi sólido formado por cristales más finos que en el caso anterior.

Centrifugación de la primera masa cocida. Las centrifugas o hidroextractores para la masa cocida tienen el tambor de palastro agujereado, forrado interiormente por una tela metálica tupida. El tambor, de 80-100 cm de diámetro y 40-45 cm de altura, gira con una velocidad de 800-1000 vueltas por minuto. El movimiento se le comunica por debajo y el azúcar centrifugado que queda en el tambor se descarga por arriba (fig. 323) o por una boca inferior que se puede abrir en el fondo del tambor (fig. 324). La pre-

sión P que se ejerce sobre las paredes del tambor cuando la centrifuga está en pleno movimiento, se calcula por la siguiente fórmula:

$$P = \frac{4r\pi^2}{g} \times m \times \left(\frac{n}{60}\right)^2,$$

donde m indica el peso de la substancia cargada en Kg, r es el radio interno del tambor en metros, n el número de revoluciones por minuto y g la constante de la gravedad (9,81). La masa cocida se hace pasar directamente de los cristalizadores a las centrifugas, y después la masa centrifugada (con objeto de purgarla mejor de las melazas que aún retiene en la superficie de los cristales, especialmente en la capa periférica, inmediata a la red) se somete a la llamada

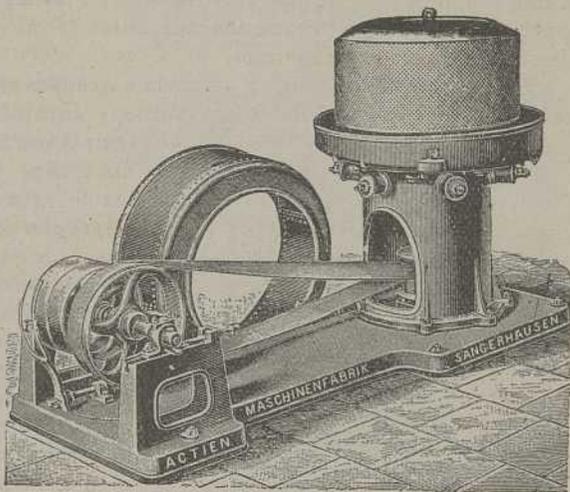


Fig. 323.

cobertura o *clarificación* del modo siguiente: mientras la centrifuga está todavía en movimiento, se lava la masa azucarada por aspersión con agua fría o con agua tibia muy subdividida (fig. 325) o con un chorro de vapor

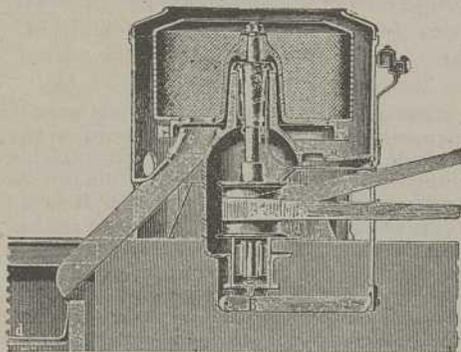


Fig. 324.

seco, dirigido al interior o mejor al exterior del cesto: así la melaza en caliente resulta más fluida y se elimina más fácilmente. De este modo se obtiene un azúcar bruto más blanco, pero se tiene un rendimiento menor en azúcar de primer producto, porque el agua o el vapor de cobertura al arrastrar las melazas arrastra también una pequeña porción de azúcar. Para amenguar la pérdida, se efectúa la cobertura con jugos azucarados (jarabes) de

diversa pureza (5 ó 6 calidades cada vez más puras) con objeto de separar sólo los jarabes y las melazas impuros y por último se cubre con una solución de azúcar puro. De este modo se obtiene un azúcar en pequeños cristales, bastante blanco, que a menudo puede ser entregado al comercio sin previa refinación. Pero el público, que teme las sofisti-

caciones, prefiere siempre el azúcar refinado en terrones o pilones blanquísimos.

Las melazas procedentes de la centrifugación de la primera masa cocida, una vez separado el azúcar de *primer producto*, se concentran y cuecen ulteriormente en *calderas para jarabes*, que son análogas a las de los cuerpos de evaporación verticales y trabajan al vacío, pero en general son de simple efecto. Se cuecen y concentran las melazas hasta obtener la prueba del *hilo largo*; porque ahora, a causa de las impurezas, no es posible obtener la prueba en *granos*.

Esta *segunda masa cocida* se envía a grandes receptáculos dispuestos en la *sala de las melazas*, donde se mantiene durante 25 a 30 días a una

temperatura de 35 a 40°; pasado ese tiempo, se han formado cristales de azúcar en bloques que se disgregan con máquinas de cuchillas y después con hélices transportadoras o con bombas de pistón se envían a las centrifugas. Así se obtiene un azúcar de *segundo producto* que es algo amarillento. Las nuevas melazas separadas pasan a otra concentración y la tercera masa cocida se envía también a la sala de melazas, pero ya no abandona azúcar, porque

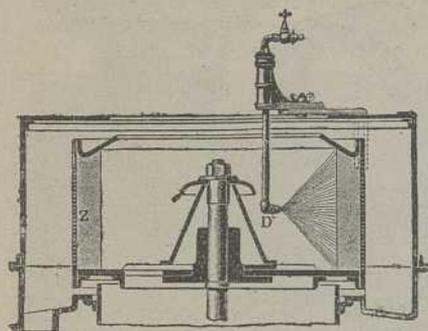


Fig. 325.

existen diversas sales potásicas y otras varias que, como sabemos, impiden la cristalización de un peso de azúcar igual a unas 5 veces el propio. Por esto esas melazas se venden sin más preparación, para utilizarlas en la alimentación del ganado, o se destinan a la fabricación de alcohol (pág. 250). En algunas naciones se aprovechan ulteriormente para extraer azúcar por procedimientos especiales (1). Por cada 100 Kg de remolachas se obtienen de 1 a 3 Kg de melazas.

(1) En diversos establecimientos, el azúcar de *segundo producto* se obtiene con mucha más rapidez por los procedimientos *Bock* o *Grosse*. Con el primero, en vez de dejar 25-30 días las melazas en la sala de melazas, se provoca la cristalización en 4-5 días, manteniéndolas constantemente agitadas en grandes cilindros de dobles paredes calentados a 90-95° y agregando abundante cantidad (25-30 %) de azúcar ya cristalino. Después se deja enfriar lentamente, aunque tomando la precaución de calentar de vez en cuando la masa a uno o dos grados por encima de la temperatura que posee en el momento en que se va a calentar, para poder redissolver así sólo los cristales más pequeños que se hayan formado. Cuando al fin la masa se ha enfriado hasta 35°, se rompen los bloques cristalizados, en una máquina de cuchillas, y se centrifuga después de haber tomado la cantidad (25-30 %) que sirve para provocar la cristalización de las melazas, obteniéndose así azúcar de segundo producto en un tiempo relativamente breve. En cambio, con el procedimiento *Grosse* un tornillo de Arquímedes que gira verticalmente en el interior del *vacuum* de cocción mantiene continuamente en movimiento a la masa y se obtiene la cristalización en 48 horas, y una vez enfriada la masa a 40°, se disgrega con la máquina de cuchillas y se centrifuga.

Algunos (*Löblich*, *Zschene*, *Stenzel*, etc.) mezclan las melazas con zumos frescos, sometiéndolas a la defecación ordinaria, pero este procedimiento no parece ser ventajoso.

El azúcar de primero y segundo producto procedente de las centrifugas se lleva a los almacenes donde se criba para disgregar los grumos que hubiesen retenido melaza. A menudo se mezclan los primero y segundo productos y el azúcar resultante se pone en sacos de 100 Kg para expedirlo a la refinería.

Refinación del azúcar.

El azúcar *bruto* o *moreno* (primero y segundo producto, con 88-96 % de pureza) que se produce en las azucareras no es ordinariamente aceptado por el comercio y por esto debe ser purificado en establecimientos especiales o *refinerías*, disolviéndolo en agua caliente, manteniendo separadas las clases más puras o menos coloradas de las más impuras, las de abajo y las de elevado *rendimiento* (1).

Se prepara una solución a 37-39° Bé, se trata con un poco de cal, con 3-4 % de negro animal y a veces se agrega también 2 % de sangre de buey, se hace hervir, rompiendo continuamente la costra espumosa que se forma en la superficie. Sepárase la parte en suspensión mediante filtros rápidos mecánicos o con filtros prensas; el residuo (negro de refinería) se utiliza como abono y la solución aún teñida y caliente se hace pasar por una batería de 4 ó 6 filtros en columna formados de plancha metálica, de 8-9 m de altura y 60-80 cm de diámetro, llenos de carbón animal (figura 326, A tubo para el jugo denso, B tubo para el jugo diluido, C para el agua, D para el vapor) previamente calentado por el vapor (D) para impedir que el azúcar de las soluciones se separe por enfriamiento y porque el máximo efecto decolorante del carbón animal se obtiene en caliente.

El *negro animal* o carbón de huesos tiene mucha afinidad para las materias colorantes y aun para la cal, y poquísima afinidad para el azúcar; con el tiempo, los poros del carbón se obstruyen con detrimento de la potencia

El *negro animal* o carbón de huesos tiene mucha afinidad para las materias colorantes y aun para la cal, y poquísima afinidad para el azúcar; con el tiempo, los poros del carbón se obstruyen con detrimento de la potencia

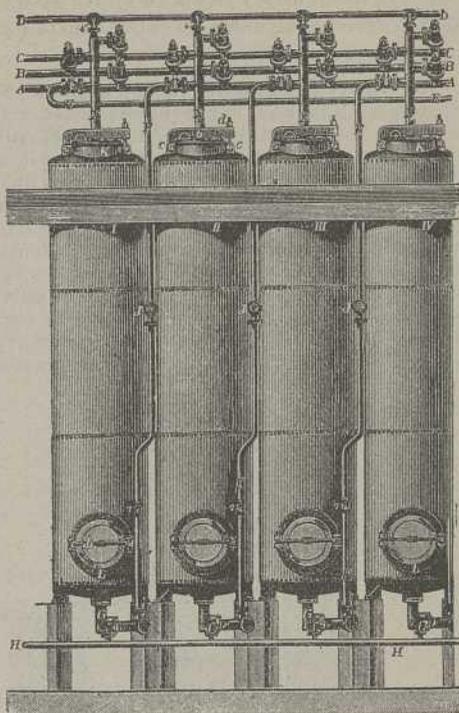


Fig. 326.

(1) El *rendimiento* expresa el % de azúcar refinado que se obtiene del azúcar bruto y se establece indirectamente teniendo en cuenta que cada parte de cenizas disminuye en 5 partes al azúcar refinado: p. ej., un azúcar bruto con 96 % de azúcar puro y 0,4 % de cenizas, da un rendimiento de $96 - (0,4 \times 5) = 94$ %. Los azúcares con menos de 94 % de rendimiento se llaman de bajo rendimiento.

decolorante y por esto al cabo de algunas semanas para poder utilizar de nuevo el carbón es preciso reavivarlo (1).

La solución pasa de uno a otro filtro, y si no fuese suficiente el efecto se hace repasar otra vez por toda la batería. Cuando el jarabe está decolorado se concentra y se cuece en los aparatos comunes al vacío, de simple efecto (pero contruidos en cobre) hasta punto de grano o de hilo corto.

(1) **Revlivificación del carbón animal.** Se trata primero con ácido clorhídrico para eliminar el carbonato de calcio, y si contiene más de $1 \frac{1}{2}\%$ de sulfato de calcio, se trata después con soluciones calientes de sosa. El carbón, lavado y todavía húmedo, se deja fermentar (se verifica primero la fermentación alcohólica, después la ácida y por fin la pútrida), y finalmente se lava a fondo con agua, se trata con vapor y se calcina ligeramente en hornos especiales (fig. 327) consistentes en largos tubos de fundición C, hasta la temperatura de unos 400° , evitando el acceso de aire a las retortas y calentando con los gases que proceden del hogar A; se van descargando las porciones enfriadas por la parte inferior de las retortas (E) y se reciben en carretillas de palastro provistas de tapa, porque no estando el carbón completamente frío, se corre el peligro de que se encienda al aire. En ningún caso deben olvidarse los graves inconvenientes que producen en los ríos las aguas pútridas de lavado del carbón fermentado: conviene filtrarlas a

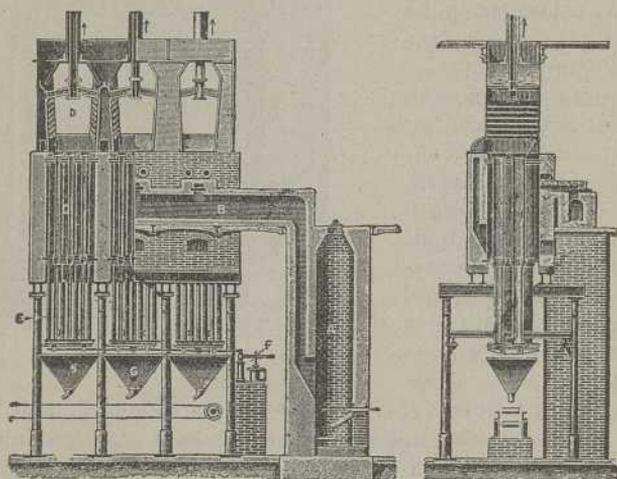


Fig. 327.

través de tierra para eliminar la podredumbre o someterlas a la purificación biológica (*Quím inorg.*, tomo I, pág. 354).

La instalación de la decoloración por negro animal y de los correspondientes hornos es muy costosa, por necesitarse algunos millares de quintales de carbón. *Alemania* en 1908 importó 51 666 quintales de carbón de huesos y exportó 35 019 quintales; en 1900 importó 39 839 quintales y exportó 32 018. *Italia* importó 4 756 quintales en 1908, 6 789 quintales en 1909 y 9 863 quintales en 1910 por 394 520 liras. *España* importó 62 619 Kg en 1916, 59 393 Kg en 1917, 48 020 Kg en 1918, 121 415 Kg en 1919, 168 111 Kg en 1920 por 32 584 pesetas (proveniente en gran proporción de Francia, menos de Holanda, poco de Inglaterra y poquísimos de Alemania).

Soxhlet evita la instalación de la decoloración con carbón, sirviéndose de filtros prensas cuyas cámaras están llenas de una harina de madera mezclada con materias indiferentes (carbón cok triturado o pómez, etc.). Así se pueden decolorar bastante bien las soluciones de azúcar aun en frío.

Cuando la masa cocida ha adquirido esta fuerte concentración, se vierte en una cuba de cobre de dobles paredes, que se mantiene calentada a 85-90° para iniciar la formación de cristales gruesos, después de lo cual se vierte en moldes cónicos de cobre con la punta hacia abajo y terminada en un orificio cerrado por un tapón. En cuanto se inicia la cristalización, se agita perfectamente la masa y cuando ha tomado cierta consistencia se deja en reposo, a la temperatura de 35°. Así toda la melaza que aún contiene se puede descargar separando el tapón de la punta. Para eliminar completamente la melaza de los pilones de azúcar, éstos, junto con el molde, se instalan en centrifugas especiales *Fesca* (figura 328) que contienen 16 moldes en dos series, superpuestas, con 8 en cada serie, radialmente alternados. La punta del pilón de azúcar coincide con el orificio *b'* del tambor de la centrifuga, y cuando la carga está terminada, se adapta y se fija a la parte central un cilindro *h h' K* que gira junto con el tambor, pero mediante los canales *S* comunica con todos los conos, de modo que se pueden enviar desde el depósito *r* las soluciones para las coberturas. Llévase a cabo 3 ó 4 de éstas, con jarabes blondos, y 3 ó 4 con soluciones concentradas de azúcar puro. Para purgar el azúcar de los últimos vestigios de reflejos amarillentos, o para azulearlo ligeramente, como requiere a menudo el comercio, al jarabe que sirve para la última cobertura se añade una pequeña porción de ultramar (5 gr por 100 quintales de azúcar) o de violeta de metilo o etilo, o mejor todavía, según una propuesta reciente, de *indantreno*. Los pilones blanquísimos así obtenidos se desecan en cámaras o en aparatos giratorios, a la temperatura de 55°.

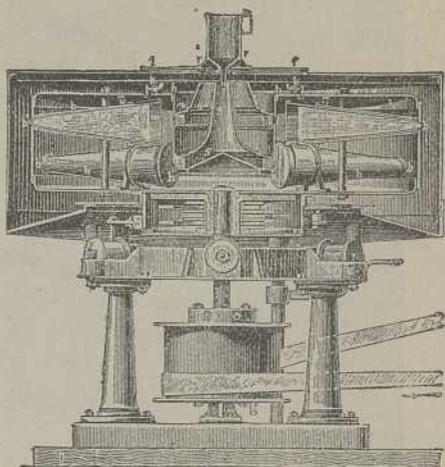


Fig. 328.

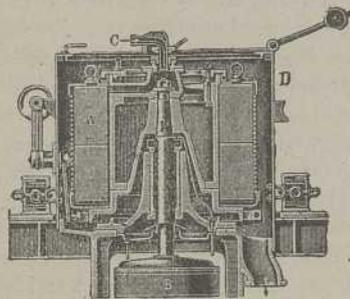


Fig. 329.

En algunos establecimientos, para obtener directamente azúcar blanco, se decoloran ventajosamente las últimas masas cocidas con 30-50 gr de *redo* o *blanquita* por Hl (v. nota de la pág. 728; el *redo* no es más que hidrosulfito sódico puro cristalizado, cuyo empleo va difundándose rápidamente en las azucareras: *Quim inorg.*, tomo II, pág. 111).

El azúcar de remolacha que se entrega al comercio debe tener siempre una debilísima reacción alcalina (con fenolftaleína) pues de no ser así, se invierte parcialmente; en cambio el azúcar de caña presenta en general

debilísima reacción ácida. Para obtener el azúcar en terrones se aserraban antes los grandes bloques, produciendo muchos desperdicios; hoy día se emplean centrifugas especiales (tipo *Adant*, figs. 329 y 330) para obtener

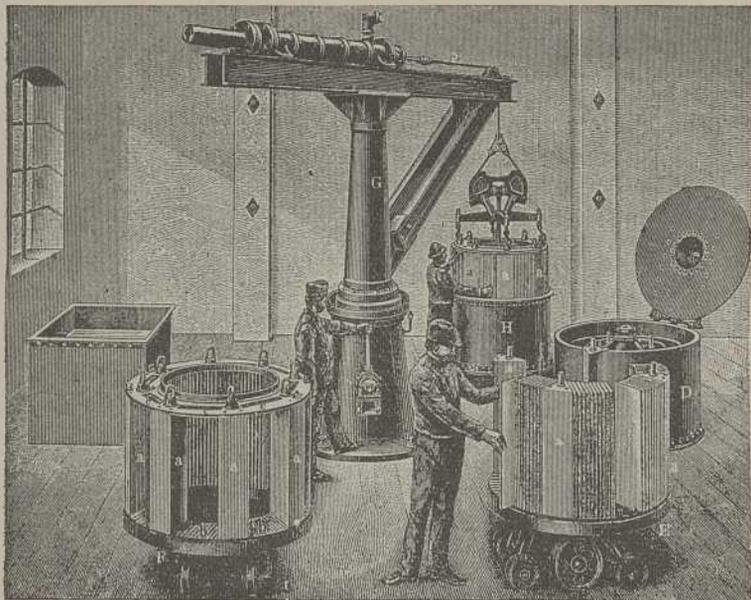


Fig. 330.

placas de azúcar del espesor requerido, que al aserrarlas después dan una porción de desperdicios insignificante.

Sobre una plataforma *F* existen a distancias iguales 8 prismas verticales *a* provistos de tornillos para fijarles superiormente un disco anular

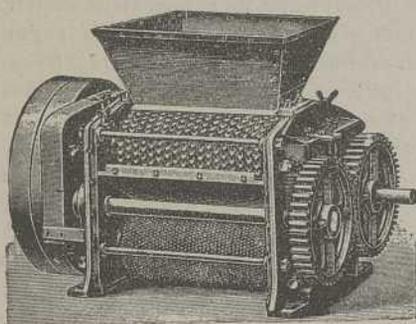


Fig. 331.

que lleva hendiduras *c* destinadas a llenar de masa cocida las cámaras formadas entre uno y otro prisma (*a a*) y divididas en secciones estrechas y altas por varias láminas fijadas en las estrias *b*. El conjunto se instala en el cilindro *H* perfectamente adaptado a la periferia de los moldes, los cuales se cierran también verticalmente en la parte interna por otro cilindro de plancha. Vertiendo la masa cocida por las hendiduras *c*, todas las cámaras se llenan;

déjase enfriar durante 12 a 14 horas agitando de vez en cuando y después de completarse la cristalización se levanta toda la plataforma mediante la grúa y se transporta a la centrifuga *D* que da unas 700 re-

voluciones por minuto. La cobertura se realiza a velocidad reducida con soluciones azucaradas que llegan por el tubo C y proceden de un depósito que se halla a una altura de 5 metros. Una vez separadas las placas de azúcar, se lava con agua la plataforma, y así queda pronta para recibir la nueva masa cocida.

El *azúcar molido* se obtiene cubriendo el azúcar cristalino (de la masa cocida) ya en la misma centrifuga, mediante agua o vapor o soluciones puras de azúcar. Prolongando un poco la centrifugación se obtiene una masa dura, compacta, en la misma centrifuga; se separa en gruesos bloques y se rompe en pequeños fragmentos irregulares mediante un quebrantador especial de cilindros cuya superficie está llena de oquedades (fig. 331).

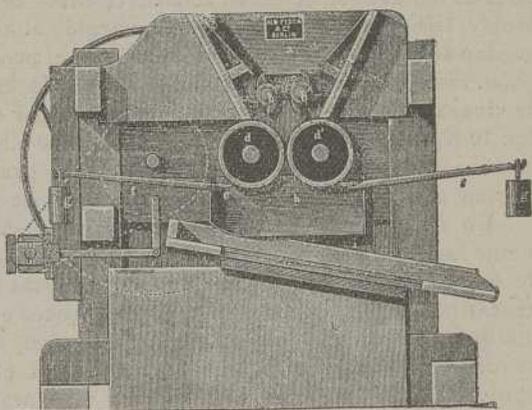


Fig. 332.

El *azúcar en polvo o harina de azúcar* se obtiene moliendo el azúcar en trozos y todos los desperdicios entre dos cilindros (*d* y *d'*, fig. 332) horizontales lisos, que se pueden aproximar con resortes y provistos de dos cuchillas rascadoras *f* para separar de los cilindros la harina de azúcar, que luego se pasa a los tamices o harneros. Para obtener azúcar en polvo grueso sirve también el molino *Excelsior* (fig. 164, pág. 304), que puede producir hasta 2000 Kg por hora.

Utilización de las melazas. En la elaboración de las remolachas se obtiene aproximadamente 3 % de melazas con respecto al peso de las remolachas, correspondiendo 2,3 % a la azucareras y 0,8 % a las refinarias. Son jarabes negruzcos, espesos, de los cuales no cristaliza el 40-50 % del azúcar que contienen, porque la presencia de 8-10 % de sales minerales, como ya se ha dicho anteriormente, impide la cristalización de una cantidad de azúcar cinco veces mayor. En general, pues, es difícil o casi imposible obtener azúcar por cristalización directa de jarabes cuyo grado de pureza sea inferior a 60-65 %. La composición de las melazas oscila entre los siguientes límites: agua, 19-28 % (promedio, 23 %); azúcar, 45-54 % (promedio, 48); *no-azúcar*, 26-29 % (promedio, 28); cenizas, 6-8 % (promedio, 7; en gran parte sales potásicas); azúcar invertido, 0,1-0,4 % (promedio, 0,15); nitrógeno, 1,25-1,85 % (promedio, 1,65); grado de pureza, 62-67 % (promedio, 64 %). En la nota de la página 250 figura la composición de algunas melazas italianas. El azúcar contenido en las melazas forma aprox. 10 % del azúcar total contenido en las remolachas.

Para obtener el azúcar de las melazas es preciso recurrir a procedimientos indirectos, no siempre convenientes en la práctica, y cuando no

conviene extraer azúcar, las melazas se destinan a las fábricas de alcohol o a la alimentación del ganado (pág. 250). En las fábricas de alcohol las melazas se diluyen hasta 12-14° Bé (15 % aproximadamente de azúcar) y luego se hacen fermentar como se ha dicho en la página 250; de 100 quintales de melazas se obtienen 23-25 hectolitros de alcohol (calculado anhidro) y 1800 Kg de CO₂; una vez extraído el alcohol, de las vinazas que quedan se obtienen las sales potásicas por el procedimiento descrito en la *Quím. inorg.* tomo II, página 50. De 100 Kg de melazas se obtienen 35 Kg de vinazas concentradas (40° Bé) y después, por calcinación de éstas, quedan 10 Kg de *carbón de vinazas*. En algunas fábricas se utilizan hoy día las vinazas para obtener amoníaco y ácidos grasos por el procedimiento Effront, descrito en la página 275, sin perder por esto las sales potásicas (1).

En Italia, antes de modificarse el régimen fiscal que tasaba directamente los jugos azucarados, dejando exento de impuestos el azúcar extraído de las melazas, se había iniciado en diversas fábricas la separación del azúcar por diversos procesos químicos o físicos escogidos entre los diversos que se aplicaban en otras naciones: por ósmosis, por la cal, por la estronciana, por la barita (en otro tiempo por el alcohol), etc. Cuando se aprovechan las melazas para extraer el azúcar por los procedimientos descritos más adelante, se calcula que la cantidad de melazas definitivamente obtenida no excede de 0,5-1 % del peso de las remolachas primitivas.

Prodúcense en Italia las siguientes cantidades de melazas, comprendidas las de refinería, y casi todas se utilizan en las fábricas de alcohol, con un rendimiento de 60 Kg de alcohol anhidro por cada 100 Kg de azúcar: 636900 quintales en 1908-09, 422350 en 1909-10, 627000 en 1910-11, 615400 en 1911-12, 658056 en 1912-13, 1018400 en 1913-14, 539947 en 1914-15, 539026 en 1915-16.

(1) A las noticias más recientes, dadas en la pág. 276, hay que agregar las siguientes, aunque de fecha anterior: Las *vinazas de las melazas* que quedan después de destilado el alcohol marcan 4° Bé y contienen 6-7 % de substancias sólidas; cuando se utilizan, se concentran primero a 40° Bé y entonces contienen 75 % de substancias sólidas con 4 % aproximadamente de nitrógeno. De 100 Kg de melazas se obtienen unos 35 Kg de estas vinazas concentradas a 40 Bé. Casi la mitad de las substancias sólidas son nitrogenadas; las vinazas sólidas contienen 10-12 % de betaína, 5-7 % de ácido glutamínico, 1-2 % de leucina e isoleucina, además de cantidades varias de aminoácidos y bases nucleínicas; y entre las substancias no nitrogenadas hay 15 % aproximadamente de ácidos grasos (fórmico, acético, láctico, butírico y homólogos) y 15-20 % de otras substancias orgánicas aún no bien estudiadas. De 100 quintales de melazas, Effront cree que se pueden obtener 75 Kg de sulfato amónico y 95-120 Kg de ácidos grasos, mediante la acción de fermentos que desdoblan los aminoácidos en amoníaco y ácidos grasos separables por destilación. Pero según F. Ehrlich los fermentos transforman a los aminoácidos en alcohol y ácido succínico, no siendo la formación de NH₃ y ácidos grasos debida a los fermentos sino a las bacterias butíricas y otras que casi siempre se encuentran junto con los fermentos o en el aire y desdoblan los aminoácidos en NH₃, ácidos grasos y diversas aminas, como ocurre en las putrefacciones ordinarias, y por lo tanto se obtendría el mismo efecto que con el procedimiento de Effront, agregando a las vinazas acuosas un poco de carne podrida o abandonándolas a la putrefacción espontánea. Cierta es que manipular esas grandes masas de líquidos putrefactos no ha de resultar agradable ni muy higiénico.

Las melazas representan aproximadamente un tercio del peso de azúcar refinado producido.

En 1912 las fábricas de alcohol italianas utilizaron 560000 quintales de melazas, de las cuales obtuvieron 125000 Hl de alcohol.

La producción de melazas en 1910 en *Alemania* fué de unos 4 millones de quintales (en 1913, 5350000 quintales), de los cuales fueron 2200000 desazucarados con estronciana, 1250000 se utilizaron como forraje y 350000 se utilizaron en las fábricas de alcohol. *Inglaterra* importó en 1908 para alcoholes y forrajes 841280 quintales. *Francia* en 1907 devolvió a la agricultura 346000 quintales de melazas para forrajes, 424340 quintales en 1908, y 562221 en 1910.

Los *Estados Unidos* exportaron en 1910, 1015000 quintales de melazas, y en 1911, 2885000 quintales por valor de 3200000 pesetas.

Los forrajes melazados para ganado bovino no deberían mezclarse con otros alimentos nitrogenados.

En *España* durante el año 1919 se produjeron 3263644 Kg de melazas de caña y 47192443 Kg de melazas de remolacha, o sea un total de 50456087 Kg.

1. MÉTODO POR ÓSMOSIS. Fué el primero en proponerlo *Dubrunfaut*, en 1863, y se basa en las conocidas leyes osmóticas de los cristaloides, que atraviesan una membrana sumergida en el agua. (*Quim. inorg.*, tomo I, pá-

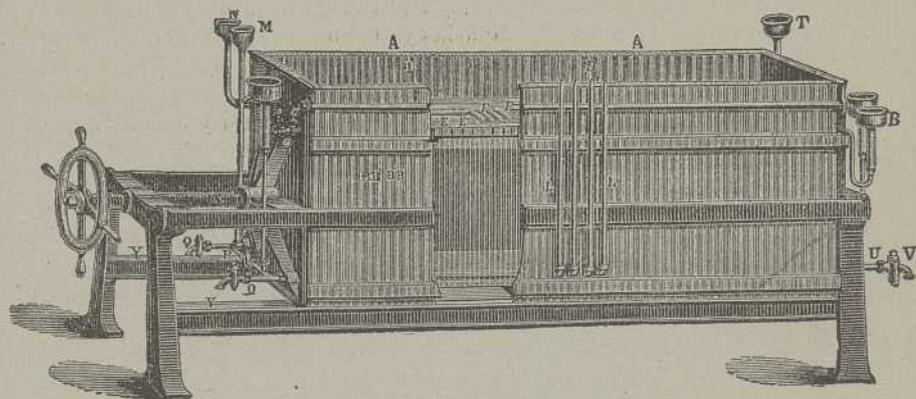


Fig. 333.

gina 148). Pero los diversos cristaloides se difunden con distinta rapidez a través de la membrana, y p. ej. el azúcar mucho más lentamente que las sales que lo acompañan. Por consiguiente, si en un dializador se pone melaza y se rodea de agua, al cabo de algún tiempo hallaremos en el agua más sales que azúcar, y la melaza se habrá diluido con agua, pero contendrá relativamente más azúcar que antes, en proporción a la cantidad de sales.

El aparato que se emplea para la ósmosis (fig. 333) está formado por una serie de bastidores de madera, de 4 cm de espesor y del tamaño de los bastidores de los filtros prensas, pero todos huecos, separados entre sí por una hoja de papel pergamino y fuertemente aplicados uno contra otro. Así

se tienen varias cámaras adyacentes que se llenan alternativamente de agua y de melaza. La parte superior del conjunto del osmógeno constituye un recipiente abierto, formado por las partes salientes de los bastidores. En ese depósito se carga la melaza que alimenta a las cámaras alternas destinadas a recibirla; esa melaza se mantiene removida y en circulación de diversas maneras. Las cámaras de agua se alimentan por la parte inferior y se descargan por un tubo común, superiormente, a medida que se enriquecen en sales.

El fenómeno osmótico se verifica mejor en caliente y por esto se hace llegar la melaza a 80° y el agua a 90°.

En el osmógeno se regulan las espitas de entrada y de salida de los líquidos osmóticos con flotadores automáticos que cierran o abren más o menos las espitas a fin de obtener una razón constante entre la densidad de la solución acuosa exosmótica y la de la melaza endosmótica. Esta razón de densidad se ha establecido previamente en el laboratorio y corresponde a la condición más ventajosa respecto a la pérdida de azúcar con las aguas de ósmosis y a la pureza de la melaza restante.

El agua de exósmosis tiene en general una densidad de 3° Brix (3 % entre azúcar y sales) y la melaza endosmótica y empobrecida en sales indica 35-40° Brix (a 75° centígrados); esta última se concentra en las calderas ordinarias de jarabes y se cuece hasta punto de hilo. La cristalización se verifica en la sala de melazas a la temperatura de 40-45°, o bien se obtiene con el aparato de Grosse, ya descrito. El azúcar cristalizado se separa con las centrifugas ordinarias y las nuevas melazas obtenidas se someten otra vez a la ósmosis. Esta operación se repite una o dos veces, hasta que la cantidad de azúcar que se obtenga no sufrague los gastos de la operación. Hasta en algunos casos conviene concentrar y someter a una nueva separación osmótica el agua de ósmosis.

Las últimas melazas y las últimas aguas de ósmosis ricas en sales y también en azúcar se aprovechan en las fábricas de alcohol y de lustre para calzado, en la extracción de sales potásicas (pág. 275) o para alimento de los animales, cuando se diluyen convenientemente con otros productos vegetales sólidos, porque un exceso de sales puede ser nocivo para el ganado.

2. PROCEDIMIENTO A LA CAL. *Steffen* halló que agregando en pequeñas porciones cal viva, en polvo fino y tamizado, a una solución de melaza de concentración conveniente (unos 12° Brix, correspondientes a 7 % de azúcar: 1 quintal de melaza + 7 Hl de agua), y mantenida a temperatura inferior a 15°, se separa sacarato insoluble, que contiene algo más de cal que el sacarato tricálcico, mientras que las impurezas permanecen disueltas en la melaza acuosa.

La operación se verifica en un aparato (figs. 334 y 335) semejante al de Grossé; pero en los tubos internos destinados a la circulación de vapor se hace circular agua fría a 12° aproximadamente, de manera que a cada nueva adición de cal, cuando la temperatura aumenta en 7 a 8°, se la puede reducir rápidamente a menos de 15°. Se prosigue agregando cal hasta que todo el azúcar se ha precipitado (unos 100 Kg de cal por cada 100 Kg de azúcar), lo cual se conoce examinando con el sacarímetro el líquido límpido.

La masa lodosa resultante se pasa a los filtros prensas con una pre-

sión no superior a $1\frac{1}{2}$ atmósferas y las soluciones contienen todavía $\frac{1}{2}\%$ de azúcar, que se puede separar como sacarato tricálcico calentando el líquido a 90° y volviendo a filtrar.

Las tortas de sacarato contenidas en los filtros prensas se lavan varias veces, y el residuo, bastante puro, se emplea para defecar los nuevos jugos procedentes de los difusores, antes de la saturación con CO_2 ; o bien se puede tratar el sacarato con cualquier solución azucarada, en frío: entonces se forma monosacarato soluble, y el exceso de cal precipita, y se filtra; el líquido se satura después con CO_2 , como de ordinario.

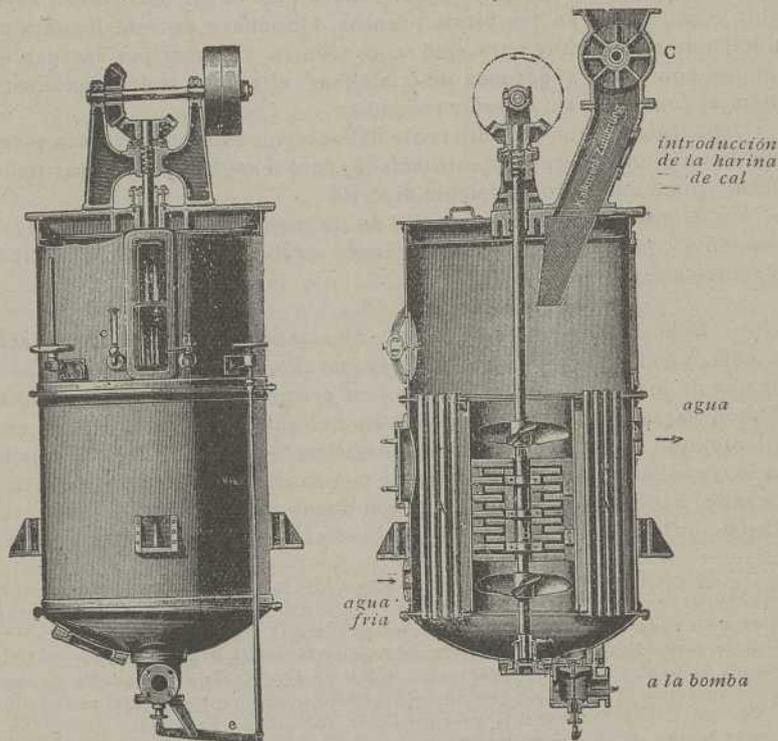


Fig. 334.

Fig. 335.

3. PROCEDIMIENTO A LA ESTRONCIANA. Agregando un exceso de hidrato de estronciiana en cristales, a una solución diluida de azúcar, a la temperatura de unos 100° , y haciendo luego hervir, se obtiene un precipitado granulado (como arena) de bisacarato de estronciiana, que es estable en caliente, pero en frío se descompone en azúcar e hidrato de estronciiana.

En una caldera especial, provista de serpentines de vapor y de agitadores, se pone una solución de hidrato de estroncio al 10% , se hace hervir y se agrega más hidrato hasta formar una solución al $20\text{-}25\%$. Agrégase entonces la melaza en cantidad tres veces inferior a la de la solución de estronciiana, agitando rápidamente y calentando. Después se agrega hidrato de estroncio hasta tener un exceso de alcalinidad de $12\text{-}13\%$. En

conjunto se emplea casi $2\frac{1}{2}$ veces más estronciana que azúcar contenido en las melazas.

El bisacarato precipitado se filtra rápidamente en caliente con filtros de manga y se lava con hidrato hirviendo al 10 %; del líquido filtrado se recupera el hidrato de estroncio. El bisacarato se disuelve en una solución fría de hidrato de estroncio y se vierte en cajas metálicas dispuestas en un local cuya temperatura se mantiene inferior a 10°. Al cabo de tres días, habiéndose separado cristalino la mitad del hidrato, se decanta la solución azucarada y se centrifuga el residuo. La solución de azúcar se satura con CO_2 hasta 0,05 de alcalinidad y así se separa todo el estroncio como carbonato, y se retiene en los filtros prensas. Obtiene de esta manera una solución de azúcar muy pura, que se concentra y cuece por los procedimientos comunes; y después de cristalizar, el azúcar se entrega directamente al comercio, sin ulterior refinación.

Otro tratamiento algo diferente del anterior está basado en la formación de un monosacarato de estronciana, pero no se llega a separar todo el azúcar, como en el procedimiento descrito.

En Alemania, la desazucaración de las melazas se lleva a cabo exclusivamente con la estronciana en grandes establecimientos especializados en semejante trabajo.

4. PROCEDIMIENTO A LA BARITA. Mezclando en caliente una solución de melaza con hidrato de bario en la proporción de una molécula de azúcar por una de hidrato de bario, se forma un precipitado denso, como arena, de monosacarato de bario, estable en el agua, así en la fría como en la caliente, que se recoge como de ordinario en filtros y se purga de impurezas lavándolo con agua fría. Satúrase con ácido carbónico para volver a liberar el azúcar, y una vez diluido con nuevo zumo azucarado se procede como de ordinario a la filtración, concentración y cristalización (1).

(1) El carbonato de bario recuperado en los filtros se transforma de nuevo en el correspondiente óxido y después en el hidrato calentándolo en hornos especiales a elevada temperatura (*Quím. inorg.* tomo II, pág. 230).

Este procedimiento a la barita se empleó durante algún tiempo en Italia, después de 1900, cuando la experiencia había ya demostrado que no era de temer higiénicamente el uso de un compuesto de bario, porque éste se elimina completamente con CO_2 y los últimos vestigios con soluciones de sulfato de calcio. El hidrato bórico necesario se importaba especialmente de América y de Alemania; pero en 1903 se habían instalado ya en Italia 4 fábricas para producir toda la barita consumida por las azucareras italianas. Una fábrica de Calozio partía del sulfato de bario; otra de Milán calcinaba el carbonato procedente de las azucareras; y las de Foligno y de Pont St. Martin sometían el carbonato de bario a la acción de los hornos eléctricos para producir carburo de bario, del cual, con agua, se obtenía acetileno e hidrato de bario (procedimiento *Garelli*).

Semejante tratamiento de las melazas fué conveniente en Italia mientras estuvo exento de impuestos el azúcar extraído de aquéllas, es decir, cuando estaba gravado exclusivamente el zumo de difusión defecado. Pero en 1904 se comenzó a aplicar el impuesto sobre la cantidad total de azúcar producido y por lo tanto debía pagar también el extraído de las melazas: desde entonces las melazas pasaron desde luego a las destilerías o a la preparación de forrajes. De algún tiempo a esta parte se ha reemprendido en algunas azucareras el tratamiento de las melazas con sulfuro de bario, mucho más económico que el hidrato y obtenido directamente del sulfato en el horno eléctrico, habiéndose fundado una fábrica de sulfuro de bario cerca de Verona.

Rendimientos y coste de producción. Antiguamente, de 1 hectárea de terreno se obtenían apenas 200 quintales de remolachas, pero con los continuos perfeccionamientos de cultivo, abono, selección de semillas, etc., se llegó a 300-400 quintales y en algunas comarcas especiales (p. ej. el Ferrarés) se han obtenido 600-650 quintales por hectárea.

En Italia, de 20 millones de hectáreas de suelo cultivado (excluidos los bosques), están destinados a trigo 5 millones de hectáreas, a maíz 1,6 millones y sólo 50 000 a remolachas, con los rendimientos siguientes:

	Hectáreas destinadas a remolachas	Producción media por Ha quintales	Precio medio pagado por quintal libras	Contenido medio en azúcar por 100 Kg de remolachas
1905-06	37 500	253	2,52	12,24 %
1907-08	41 000	307	2,69	13,98 »
1908-09	51 000	280	—	13,00 »
1909-10	36 000	—	—	16,3 »
1918-19	53 000	271	9	—

Por cada quintal de remolachas laboradas se calcula en Italia una pérdida de 1,6 Kg de azúcar y en Alemania sólo 1 Kg.

Los gastos de cultivo por 1 hectárea de remolachas, comprendidos abonos, acarreo, etc., ascendían, antes de la guerra de 1914-1918, a 300 pesetas.

Los fabricantes italianos calculan que en las cosechas malas, para producir 100 Kg de azúcar refinado se necesitan 10 quintales de remolachas, cuya elaboración costaba 9-10 libras (comprendidas 4 libras para carbón) y la refinación unas 7 libras (de 100 Kg de azúcar bruto se obtienen unos 90 Kg de azúcar refinado).

En Alemania, en 1870, de 100 Kg de remolachas se obtenían sólo 8,4 Kg de azúcar; en 1890 unos 12,5, y en 1909-10 se llegó a 15,8 Kg (comprendido el azúcar de las melazas).

La producción media por hectárea, en 1871, era de 246 quintales de remolachas; en 1910 se llegó a 300 quintales.

En Alemania, el consumo de carbón para laborar 100 Kg de remolachas era de 35 Kg en 1867, de 24 Kg en 1877; de 10 Kg en 1890, y de 7 Kg en 1900 (en Italia, 8 Kg); por la aplicación de los concentradores *Kestner* se obtuvo recientemente una ulterior economía de carbón.

En las fábricas francesas en 1913 el consumo medio de vapor era de 54 Kg por 100 Kg de remolachas laboradas y precisamente 43,5 Kg de vapor para los concentradores, 4 Kg para el movimiento de la maquinaria y 7 Kg por varias pérdidas. Aun en las fábricas mejor organizadas técnicamente el consumo total de vapor supera siempre los 45 Kg, correspondiendo por lo tanto a más de 6 Kg de carbón.

Por cada 100 Kg de remolachas laboradas se obtienen 3 Kg de melazas con 45-50 % de azúcar, comprendido $\frac{1}{2}$ Kg de la refinación.

De 1 quintal de remolachas quedan 80 Kg de pulpa o tajaditas agotadas y prensadas, que contienen 70 % de agua.

Los gastos de fabricación de 100 Kg de azúcar de caña en Java, variaban entre 15 y 20 pesetas y el transporte hasta Inglaterra o los Estados Unidos costaba 2,50 pesetas por quintal.

Estadística (1). Ya se expuso en la página 734 la historia del desarrollo de la industria del azúcar en Europa y de la importancia adquirida

(1) **Condiciones comerciales, arancelarias y fiscales de la industria azucarera en diversas naciones.** El incremento de esta grande industria en las distintas naciones fué artificioso, por basarse más que en nada en los auxilios directos e indirectos de los gobiernos y en las especulaciones de ciertos industriales-bolistas. Con la excusa de proteger a la industria nacional, impusieronse fuertes derechos de aduanas, y así los pueblos pagaron el azúcar más caro y los fabricantes acumularon enormes beneficios, hasta el punto de permitirles exportar el azúcar a precios inferiores al de coste, para competir con los fabricantes de otros países. En *Francia*, donde los derechos protectores fueron primero de 30 y 40 francos, llegaron a 80 francos por quintal, pero pronto la protección se metamorfoseó y se establecieron las llamadas primas de exportación que permitían vender al extranjero a bajo precio sin dejar de realizar enormes beneficios por los precios elevadísimos sostenidos en el interior y por las primas. Bélgica primero y Francia después llegaron a conceder una prima de 10 y 12 francos por quintal de azúcar exportado, y esto produjo en Francia una carga enorme, que se elevó a 53 millones de francos, sin contar la bonificación de los gastos de transporte desde la fábrica al confín del territorio, millones que en realidad debían pagar los otros contribuyentes en beneficio exclusivo de algunos industriales (época del ministerio Méline); esto duró hasta la Convención de Bruselas (v. más adelante).

En *Francia* la tasa se había reducido en 1904 a 33 francos por quintal, y el consumo aumentó fuertemente. En efecto, en 1904 el erario percibió 149 millones de francos y en 1912, 183 millones: a la disminución de tasa de 40 % corresponde un incremento de 40-50 % en el consumo. También en Bélgica una rebaja de 29 % en la tasa produjo un aumento de consumo de 50 %.

En *Inglaterra*, antes de la guerra europea, la tasa era de 2,67 ptas. por quintal y el erario percibió en 1912, 76 000 000 ptas.

El *régimen fiscal en Alemania*, desde 1841 a 1866 estuvo basado sobre la cantidad de remolachas laboradas, a fin de favorecer los perfeccionamientos agrícolas en el cultivo de remolachas en el sentido de enriquecerlas en azúcar; el impuesto correspondía a unos 22,50 pesetas por quintal y se reembolsaba a los fabricantes para el azúcar exportado. Desde 1870 a 1886 el impuesto fué de 2 pesetas por quintal de remolachas y se presumía que eran precisos 12,5 Kg de remolachas para obtener 1 Kg de azúcar; pero ya en 1870 bastaban 11,9 Kg y en 1887 sólo 8,1 Kg de remolachas para 1 Kg de azúcar; mas como la exportación germánica había crecido enormemente y el reembolso del impuesto era siempre el mismo, los industriales venían a disfrutar de una cuantiosa prima de exportación que hizo reducir los ingresos del Estado de 75 millones a menos de 19 millones de pesetas (1888) y se impuso una modificación del régimen fiscal. Entonces se tasó el azúcar producido y consumido en el interior con 25 pesetas por quintal, y el exportado, además de estar libre de impuestos, se favoreció con una prima de 3,12 pesetas si estaban en bruto y 4,44 pesetas si estaba refinado, por cada 100 Kg (de 1896 a 1903); además se mantuvo el derecho de importación de 50 pesetas por quintal, lo cual permitió a los productores alemanes vender caro el azúcar en su país (hasta durante la abundancia de 1900-01) para destinar parte de sus ganancias a rebajar el precio del azúcar vendido al extranjero en competencia con otros Estados. Después de la Convención de Bruselas, desapareció toda prima de exportación y el derecho de importación se redujo a 6 ptas. + 17,50 ptas. (impuesto de fabricación en Alemania en 1911). En estas nuevas condiciones disminuyó algo la exportación, pero aumentó el consumo interior por la baja de los precios. El precio de venta por mayor en 1910 era de 50 ptas. el quintal (el precio del de exportación, sin impuestos, era de 24 ptas.); el precio de venta al detalle era de 1,50 ptas. en 1875; 0,75 en 1902 y 0,60 en 1910. El gobierno alemán recaudó 144 millones de ptas. del impuesto en 1900-01 y casi 200 000 000 en 1909-10, y 227 000 000 en 1913. En 1912 la tasa de fabricación era de 29,50 ptas. quintal. Una rebaja de 33 % en la tasa ocasionó un aumento de 60 % en el consumo.

en los últimos 35 años. También hemos comparado la fabricación del azúcar de caña con la del azúcar de remolacha. Y mientras en 1854 la pro-

En Alemania y en Austria, por ser relativamente bajas las primas de exportación, los industriales formaron sindicatos (*kartel*) así reglamentados: las fábricas se comprometieron a ceder todo el azúcar bruto a las refinerías, las cuales daban a los fabricantes una *prima* de 30 pesetas por quintal, y después las refinerías vendían el azúcar para el consumo interior a un precio que se fijaba muy alto, por no ser de temer competencia alguna, ya que todo el azúcar estaba monopolizado por los refinadores. Los perjudicados eran, como siempre, los consumidores. Los beneficios obtenidos por los industriales en el interior eran tan grandes, que les permitían vender al extranjero aun a precios inferiores al de coste, para vencer en la competencia. Por otro lado, Inglaterra, la gran consumidora de azúcar, hallaba sus mercados abarrotados de azúcar europeo barato, pero que hacía también gran competencia al azúcar de sus colonias, las cuales habían ya llegado a ser grandes exportadoras.

En estas extrañas condiciones se imponía una solución más racional del problema del azúcar respecto al comercio internacional, y sólo Inglaterra podía ser la iniciadora de un acuerdo de tal género, pues ella podía imponer su voluntad a todos los países que importaban azúcar en sus mercados. Así se convocó el 1.º de septiembre de 1902 la Conferencia de Bruselas, a la cual se adhirió Inglaterra, Alemania, Austria, Francia, Bélgica, Holanda e Italia. En ella se convino en abolir las primas de exportación y reducir el derecho de entrada a 6 pesetas por quintal para el refinado y 5,50 para el bruto, además de los impuestos de fabricación, a partir de septiembre de 1903. De esta reducción sólo debían disfrutar las naciones adheridas a la *convención de Bruselas*.

Italia se adhirió condicionalmente, es decir, consiguió que el derecho de entrada se mantuviese para ella como antes, es decir, de 28,85 liras (1.ª calidad) y 20,80 liras (2.ª calidad), pero obligándose a no exportar azúcar a las otras naciones y aplicando una tasa excesivamente elevada a las naciones no adheridas a la convención de Bruselas (especialmente a Rusia y a la Argentina, pero en enero de 1908 Rusia ingresó en la convención, obligándose a exportar por 6 años no más de 200 000 t anuales de azúcar premiado; Inglaterra, en cambio, desde 1908 quedó libre para importar azúcar premiado sin imponerle sobretasas). España y Suecia fueron tratadas como Italia en la convención de Bruselas, a la cual se adhirió más tarde el Luxemburgo, el Perú y Suiza.

Este era el régimen vigente en Europa en 1912; pero en este año Inglaterra e Italia se separaron de la convención de Bruselas, por lo cual Italia no pudo exportar más que a los países no adheridos a la convención, y más especialmente a Inglaterra. Con la guerra europea todas esas convenciones resultaron nulas y los regímenes fiscales en todas las naciones fueron cambiados y notablemente agravados.

En Italia desde 1900 el precio del azúcar, por la sobreproducción y la competencia desenfrenada había bajado a 115 liras el quintal, y así casi todas las azucareras en 1901-1903 cerraron sus balances con ganancias mínimas o con pérdidas. En efecto: restando 70 liras de impuesto, quedaba como precio del azúcar 45 liras, y como, al decir de los industriales, precisan 20 liras por 10 quintales de remolachas, que dan 1 quintal de azúcar, 10 liras (5 de ellas para carbón) para la elaboración del azúcar bruto, 8 liras aproximadamente para la refinación y 2 liras para el transporte, resulta un total de gastos de 40 liras. Con las 5 liras de remanente se debía pagar el interés y la amortización del capital. Por esto todas las azucareras se unieron en sindicato en 1904 para realzar los precios, y ya en los primeros meses de 1905 las fábricas impusieron al mercado un aumento de 20 liras por quintal (vendiendo a 135 liras), que para una producción de 1 millón de quintales, equivalía a un perjuicio anual para los consumidores de 20 millones de liras. De suerte que entre este perjuicio y los 30 millones de protección arancelaria, todo en beneficio de una treintena de fábricas (con un capital aproximadamente de 80 millones de liras), los ciudadanos italianos, por darse el lujo de poseer una industria azucarera italiana, han de contribuir anualmente con 30 a 50 millones de liras.

mundial del azúcar (1423000 t), en 1866 llegaba a 30 % (de un total de

12 ptas. por 100 Kg de peso neto para la glucosa; 12 ptas. por 100 Kg de peso neto para las mieles y melazas con más de 50 % de azúcar cristalizable y 5 ptas. por 100 Kg de peso neto para las mieles y melazas con 50 % o menos de azúcar cristalizable. La misma ley establecía que a la importación de dichos artículos se cobrarían por las aduanas, por todos conceptos, los siguientes derechos: azúcar, glucosa, caramelo líquido y otros productos análogos, por 100 Kg de peso neto 85 ptas.; mieles y melazas que contuvieran más de 50 % de azúcar cristalizable, por 100 Kg de peso neto, 80 ptas.; id. id., con 50 % o menos de azúcar cristalizable, 40 ptas. Se exceptuaban de la aplicación del impuesto las mieles, melazas y espumas destinadas a la producción de alcohol, con la condición de que por el alcohol producido no pagasen menos que como azúcar. Declaraba exento de impuestos el azúcar exportado. Establecía la devolución a los exportadores de substancias alimenticias azucaradas, en esta forma: chocolates, dulces, confituras, frutas de albar, pastas de frutas, jaleas y jarabes, 12,50 ptas. % Kg; Frutas extraídas al natural y galletas finas, 4 ptas. % Kg. Prohibía el uso de la sacarina y de las mezclas de glucosa y azúcar en las substancias alimenticias. No limitaba el establecimiento de fábricas de azúcar.

La ley de agosto de 1907 aumentaba el impuesto de fabricación hasta 35 pesetas % Kg para el azúcar y 17 ptas. % Kg para la glucosa, y la tarifa de devolución para chocolates, dulces, etc. a 18 ptas. % Kg y para frutas extraídas al natural y galletas finas a 6 ptas. % Kg. La misma ley prohibía durante tres años el establecimiento de nuevas fábricas de azúcar de caña o de remolacha y de nuevos trapiches para la fabricación de azúcares y mieles de caña o de remolacha, como también la ampliación de la potencia máxima industrial de las fábricas o trapiches existentes; y durante otros tres años prohibía el establecimiento de nuevas fábricas de azúcar de caña o de remolacha en un radio de 80 Km alrededor de fábrica ya establecida; pero a los efectos de esta interdicción sólo se computaban como fábricas establecidas las que no hubieren dejado de trabajar en dos campañas consecutivas con posterioridad a la promulgación de la misma ley. No obstante la limitación e interdicción señalada, se establecía una excepción a favor de la instalación de fábricas cooperativas por los productores de caña de azúcar para la elaboración de azúcar de esta planta, y aun se extendía esa excepción a los productores de remolacha, pero con la condición de que la nueva fábrica surgiera en la propia comarca donde y cuando se cerrase una fábrica existente que hubiere trabajado durante los tres años inmediatamente anteriores; y de que la potencia industrial de la nueva fábrica no fuere mayor que la de la fábrica cerrada. La ley de octubre de 1907 establecía la devolución de 6 ptas. por Hl para los aguardientes anisados con azúcar y de 8 ptas. por Hl para los aguardientes compuestos con azúcar, o sea los licores.

La ley de 15 de julio de 1914 (*Gaceta* del 16) reducía el impuesto de producción a 25 ptas. % Kg para el azúcar y 12 ptas. % Kg para la glucosa. Reducía también las tarifas de devolución en esta forma: chocolates, dulces, confituras, etc., 12,50 ptas. % Kg; frutas extraídas al natural y galletas finas, 4 ptas. % Kg; aguardiente anisado con azúcar, 4 ptas. por Hl; aguardientes compuestos con azúcar, 5 ptas. por Hl. Los derechos de aduanas, fijados por el arancel de 1912 en 80 ptas. % Kg peso neto (así para el azúcar como para la glucosa y el caramelo líquido y productos análogos), se reducían a 60 ptas. % Kg de peso neto.

Las más interesantes disposiciones ministeriales, desde 1915 a 1921, han sido las siguientes: *R. O.* de 30 julio 1915 para autorizar la exportación de glucosa sin el pago del impuesto de fabricación de 12 ptas. por 100 Kg (*Gaceta* del 3 agosto). *R. O.* del 30 enero 1916 reduciendo a igual cantidad que el impuesto interior, o sea a 25 ptas. por 100 Kg, el derecho de arancel de 60 ptas. por 100 Kg señalado por la ley de 15 julio 1914, y señalando que para los azúcares nacionales que se exporten no habría devolución alguna en concepto de impuesto interior, y que si éste no hubiera sido satisfecho, se ingresaría como derecho de exportación (*Gaceta* 31 enero). *Ley* del 30 de julio de 1918 modificando en la siguiente forma la del 15 de julio de 1914: Elevando a 35 ptas. por 100 Kg el impuesto sobre el azúcar de fabricación nacional y a 17,50 ptas. por 100 Kg (peso neto) el de la glucosa

2 millones de toneladas); en 1878 a 44 % (de un total de 3 millones de toneladas); en 1887 a 47 % (de un total de más de 5 millones de toneladas);

(pág. 712); y elevando así las tarifas de devolución del impuesto: chocolates, dulces, confituras, frutas en almíbar, pastas de frutas, jaleas y jarabes, por cada 100 Kg de peso neto, 18 pesetas; fruta extraída al natural y galletas finas, por cada 100 Kg de peso neto, 6 ptas.; aguardiente anisado con azúcar, por Hl, 6 ptas.; aguardientes compuestos con azúcar o sea licores, por Hl, 8 ptas.

En 24 septiembre 1918 (*Gaceta del 25*) el nuevo ministerio de Abastecimientos en vista del «alza abusiva e injustificada» del azúcar nacional, fijaba por R. O. los siguientes precios máximos para el azúcar, así de caña como de remolacha: refinado 145 ptas. % Kg; blanco pilé 125; blanquillo 120; centrífugo 110; amarillo 105. Y como precio máximo para la remolacha en aquella campaña señalaba el estipulado en los contratos en caso de haberlos entre productores y fabricantes, o en caso de no haberlos, el promedio del precio estipulado en los contratos celebrados en la región respectiva. En 24 de mayo de 1919 (*Gaceta del 25*) se suspendía la R. O. del 30 enero 1916, y volvía a ponerse en vigor el derecho arancelario de 60 ptas. por 100 Kg, reducía en 15 ptas. menos por 100 Kg la tasa fijada para todas las clases de azúcar en la R. O. de 24 sept. 1918; y obligaba a los fabricantes de azúcar a mantener los precios y condiciones de adquisición de la remolacha y caña de azúcar que habían regido en la última campaña, y a crear en cada una de las capitales de provincia y ciudades asimiladas, depósitos al por mayor en los que debía venderse el azúcar al precio de tasa más el importe estricto del transporte desde la fábrica más inmediata a cada localidad, sin aumento alguno por otro concepto.

En la R. O. de 28 de julio de 1919 se establece que para los efectos de abono de las cuotas que como devolución del impuesto sobre el azúcar se señalan en la ley de 30 de julio de 1918 se consideren como «conservas de frutas en almíbar, pastas de frutas» y «mermeladas y jaleas» las que contengan al ser analizadas, como mínimo, 30 % de azúcar cristalizante (sacarosa) o una mezcla de este producto y de la glucosa procedente del fenómeno químico de inversión, que reducida a sacarosa dé como mínimo un total de 40 %, y como «conservas de frutas al natural» las que no lleguen a ninguna de las cifras señaladas.

Por R. O. de 23 de octubre de 1919 (*Gaceta del 25*), «por ser las existencias de azúcar en España sensiblemente inferiores a las necesidades del consumo» se revocaba en todas sus partes la R. O. de 24 mayo 1919; se reducía el derecho arancelario de importación, así como el arbitrio sobre el mismo en los puertos francos de Canarias, a 35 ptas. por 100 Kg para todas las partidas que estando entonces a depósito en los Depósitos francos del Reino y en los comerciales, se declarasen para el consumo en el plazo de 8 días, así como para todas aquellas que en el mismo plazo llegasen a puerto o a aduana fronteriza y se declarasen a consumo. Pasado el plazo, la Dirección de aduanas debía comunicar al ministerio cuáles habían sido las cantidades de azúcar acogidas al beneficio otorgado para en su vista resolver lo más conveniente al interés nacional, respecto al régimen a que deberían someterse la importación y venta del azúcar.

La R. O. de 7 noviembre 1919 (*Gaceta del 8*) reconocía que la R. O. de 23 de octubre de 1919 con que se había pretendido facilitar la importación de las *numerosas partidas* que se hallaban en la península declaradas a depósito (sólo 1855 t se habían acogido a los beneficios de aquella R. O.) «no había remediado, ni siquiera atenuado el conflicto» y en consecuencia autorizaba durante diez meses la importación de 40000 toneladas a 35 ptas. por 100 Kg, mínimo derecho arancelario autorizado por la Ley de 30 julio 1918.

(Dos R. O. de 20 y 24 mayo 1920—*Gaceta del 6 de Junio*—incluyeron la leche condensada con azúcar y la harina lacteada de fabricación nacional entre los productos azucarados con opción a la devolución del impuesto; la leche condensada a razón de 18 ptas. por 100 Kg cuando contenga más de 40 % de azúcar cristalizante, y la harina lacteada, a razón de 6 ptas. por 100 Kg peso neto.)

En 9 junio de 1920 (*Gaceta del 11*) se dictó otra R. O. en que se reconocía la eficacia de la disposición de 7 de noviembre de 1919, pues el cupo de 40000 toneladas se había cubierto antes del plazo de 10 meses. Pero existiendo todavía el pro-

en 1893 al 55 % (de unos 6 millones de toneladas), en 1899 al 64 % (de 7 $\frac{1}{2}$ millones de toneladas); en 1901 a 67 % (de casi 9 millones de toneladas de producción mundial entre azúcar de caña y remolacha); después la proporción fué la siguiente:

	1906-07	1908-09	1910-11	1913-14	1915-16	1917-18	1918-19	1919-20
Azúcar de remolachas . t.	7041935	6835206	8289438	8512924	7959730	4982000	4339000	3348528
Azúcar de caña »	6774847	7040448	7994305	9313463	10108702	12351000	12079000	11738586
Total . . . t.	13816782	13875654	16283743	17826387	18068432	17256000	16418000	15057114

En 1912 existían en Europa 1262 azucareras y en el mundo funcionaban 309 refinerías.

blema se prorrogaba aquella disposición hasta el 8 de septiembre, sin limitación de cupo.

La R. O. de 24 de agosto de 1920 (*Gaceta* del 27) decía que teniendo en cuenta que el mes de septiembre y siguientes, hasta final de año, es la época en Europa de la mayor producción azucarera «y durante dicho periodo hay la mayor concurrencia de productores y demanda del producto en el mercado» convenía facilitar la importación, y prorrogaba la admisión con derechos de aduana reducidos a 35 ptas. por 100 Kg hasta 31 de diciembre de 1920.

Pero en 24 de diciembre de 1920 (*Gaceta* del 28) otra R. O. se basaba en que eran notorias las ventajas que para el abastecimiento nacional del azúcar había proporcionado la reducción de derechos arancelarios a su importación, para prorrogar otra vez el plazo hasta 31 de marzo de 1921.

En 30 de marzo de 1921 se inicia un rápido viraje. El ministro de Fomento pide al de Hacienda protección para la industria azucarera y se acuerda volver a elevar el derecho arancelario, pero de modo que «la industria española sólo tenga el derecho de que no se invada el mercado con otra producción; pero no a vender la suya a precio más elevado». Y así se dispone que a partir del 1 de abril de 1921 los fabricantes establezcan almacenes reguladores que mantengan el precio bajo de aquella fecha; que el Gobierno se informe constantemente de los precios de azúcar en el extranjero, para poder calcular a qué precio se podría vender en España con los derechos de importación reducidos, e impedir con esta base que el azúcar español se vendiera a precio más elevado.—Y en 2 de junio de 1921 (*Gaceta* del 4) por el ministerio de Fomento, y en 6 de junio (*Gaceta* del 8) por el de Hacienda, se dictan sendas R. O. concediendo hasta 4 de febrero de 1922 la exportación libre de 25000 t de azúcar por existir un sobrante hasta la recolección y fabricación próximas, obligándose los fabricantes a no elevar durante el plazo para la exportación los precios en España y a que en ningún caso el precio de la clase llamada blanquilla exceda de 150 ptas. por 100 Kg sobre vagón en fábrica.

La volubilidad y el tanteo son las características de ese nutrido caudal de disposiciones, quizás no siempre ajenas a presiones poderosas, a campañas periodísticas interesadas y aun a informaciones tendenciosas a veces recogidas con la mayor inconsciencia por la gran prensa.

En cuanto a los precios desde 1914, tomando por base (= 100) el de primeros de enero de 1914 y refiriéndonos al azúcar refinado, los aumentos fueron en los años sucesivos: nulos en 1915, aprx. 30 % en 1916, 35 % en 1917, 64 % en 1918, 100 % en 1919, 120 % en 1920 (enero), más de 220 % a mediados de 1920. En seguida se inició la baja. En septiembre de 1921 los precios se habían estacionado, siendo para las distintas clases de azúcar los siguientes: refinados 185 a 190 pesetas por 100 Kg; cortadillo 195 a 210 ptas. por 100 Kg; turbinado y centrifugado Cuba y b'ancos peninsulares alrededor de 135 ptas. por 100 Kg.

Estadística del azúcar de remolachas

a) superficie cultivada en Ha; — b) producción de remolacha Q p. Ha; — c) producción de azúcar en quintales

NACIONES	Media 1907-1911	1911	1912	1913	1914	1915	1916-17	1919	1920
Alemania	a { 465 816	504 740	547 625	532 843	569 082	400 149	—	—	—
	b { 272,2	179	803	817	207	273	—	—	—
	c { 21174 528	25898 688	14977 229	27063 271	26179 366	—	—	13000 000	10500 000
Austria-Hungría	a { 354 022	392 056	440 854	436 727	420 390	107 492	—	—	—
	b { 233	190	298,5	268	256,5	231	—	—	—
	c { 14239 923	15195 874	11429 163	18994 340	16820 910	—	—	(500 000)	—
Bélgica	a { 56 474	58 730	61 883	52 419	52 558	—	—	—	—
	b { 280,5	256	279	265	—	—	—	—	—
	c { 2595 315	28.0 275	2438 589	2.613 381	2277 270	—	—	1850 000	2389 650
Dinamarca	a { 19 818	24 900	32 370	32 370	30 900	32 057	31 480	—	—
	b { 287	293	300	287	313	257	233	—	—
	c { 796 773	1161 563	1346 652	1623 878	1522 000	1302 000	1128 000	1050 000	1370 000
España	a { 32 409	33 231	43 075	43 100	35 000	—	—	—	—
	b { 283	233	183,5	274	—	—	—	—	—
	c { 882 291	623 631	933 132	1558 915	1693 550	1054 135	1076 951	3 4000	1734 630
Francia	a { 51 726	242 930	255 170	249 439	133 880	75 650	76 437	—	—
	b { 233	174	282	241,5	279	151,5	249	—	—
	c { 7334 371	6920 082	4950 826	9336 767	7530 009	3222 988	1418 028	2000 000	3161 000
Países Bajos	a { 51 726	55 600	64 800	60 000	63 234	56 513	64 715	—	—
	b { 309	360,5	335	277	315,4	303,3	265,3	—	—
	c { 1797 926	1995 350	2407 700	2804 690	2420 978	2405 195	2472 093	2250 000	2886 920
Italia	a { 48 151	53 120	54 000	61 800	40 700	49 700	49 800	53 000	—
	b { 306,2	298,3	322,8	441,7	331,7	299,1	270,7	—	—
	c { 1384 278	1731 841	1586 631	1983 377	3155 642	1502 161	1503 958	1680 000	1300 000
Rumanía	a { 10 797	13 603	14 363	13 014	14 785	13 833	12 307	—	—
	b { 191,3	193,4	203,5	217	152,2	—	—	—	—
	c { 310 565	500 031	325 566	—	—	—	—	150 000	—
Suecia	a { 32 188	29 050	27 092	28 690	32 280	31 780	37 400	—	—
	b { 296,2	332,4	312,4	299,2	271,8	244,4	250,9	—	—
	c { 1422 211	1742 980	1273 780	1319 610	1371 060	1273 154	1373 462	1450 700	1642 100
Rusia	a { 626 479	776 590	747 560	710 656	—	—	—	—	—
	b { 160,3	174,4	143,4	173,8	—	—	—	—	—
	c { 13147 252	18817 708	18571 510	14018 663	—	—	—	1750 000	—
Canadá	a { 5 921	8 360	7 648	6 880	4 897	7 284	6 070	—	—
	b { 214	189,7	238,4	195,2	225,3	196,7	118,8	—	—
	c { —	93 994	100 502	103 700	142 041	179 240	180 462	—	—
Estados Unidos de América	a { 164 148	191 773	224 724	234 720	195 627	247 887	275 189	—	—
	b { 224,5	239,5	210,9	218,7	245,2	225,5	219,9	—	—
	c { 4939 529	5259 323	6282 764	7139 576	7560 573	7443 598	9012 265	6500 000	10066 100

Estadística del azúcar de caña

a) superficie cultivada en Ha; — b) producción quintales p. Ha; — c) producción de azúcar en quintales

NACIONES	Media 1907-1911	1911	1912	1913	1914	1915	1916	1919	1920
Cuba	a { 283 306	—	542 341	439 885	—	—	—	—	—
	b { 441	—	—	—	—	—	—	—	—
	c { 14 835 400	19 714 212	25 187 872	26 383 839	—	30 561 838	—	37 938 800	—
Estados Unidos de América	a { —	125 454	79 724	100 363	86 199	74 058	—	220 467	—
	b { —	425,7	246,1	380,9	336,7	247,2	—	—	—
	c { 10 564 178	11 856 670	9 988 987	11 470 011	11 241 020	11 022 053	—	22 244 900	—
India	a { 924 386	963 260	1 022 505	1 027 887	936 875	962 378	—	1 031 934	—
	b { —	—	—	—	—	—	—	—	—
	c { 21 276 024	24 904 328	26 250 590	23 277 637	24 051 865	20 762 678	—	30 847 187	25 045 560
Japón	a { 19 099	20 758	21 570	22 414	23 496	—	—	—	—
	b { 393,3	384,4	401,6	446,6	421,1	—	—	—	—
	c { 558 761	687 604	658 718	822 584	755 472	—	—	—	—
Formosa	a { 49 908	76 612	66 663	75 494	82 587	—	—	—	—
	b { 315,8	247,4	137,8	210	285,8	—	—	—	—
	c { 1 434 590	1 755 872	714 895	1 731 080	2 527 854	3 690 628	—	—	—
Filipinas	a { —	—	176 118	169 436	173 092	179 761	—	—	—
	b { —	—	—	—	—	—	—	—	—
	c { 1 322 969	1 860 148	1 578 502	3 704 427	3 821 029	3 740 127	—	4 235 800	—
Egipto	a { 18 321	21 016	20 360	20 252	21 920	24 879	—	—	—
	b { 392,5	499,7	454,6	456,7	735,9	776,3	—	—	—
	c { 425 054	549 200	755 568	693 677	737 330	930 918	—	5 687 500	—
Argentina	a { 570 510	93 430	94 225	106 700	109 200	128 500	—	—	—
	b { 233,1	242,8	235,2	293,4	334,6	188	—	—	—
	c { 1 371 114	1 800 920	1 472 490	2 761 400	3 359 560	1 492 990	—	2 976 490	2 300 000
Mauricio (África).	a { 57 412	60 983	62 426	61 756	67 183	—	—	—	—
	b { 395,6	260,9	331,6	—	—	—	—	—	—
	c { 2 098 664	1 695 510	2 130 600	2 497 000	2 771 980	2 206 836	—	2 351 930	2 589 000
Australia	a { 40 877	34 106	65 144	69 854	66 549	—	—	—	—
	b { 438,9	418,1	338,2	354,3	305,1	200	—	—	—
	c { 1 948 687	1 907 740	1 313 333	2 453 713	2 133 699	—	—	1 617 378	1 656 157
Java y Madura	a { 146 567	199 356	145 321	148 111	—	—	—	—	—
	b { —	—	—	—	—	—	—	—	—
	c { 11 918 710	13 316 720	14 659 750	12 595 184	13 034 597	—	—	—	—

La producción mundial del azúcar de caña y de remolacha y la correspondiente a las distintas naciones, es la expuesta en los cuadros de las páginas 802 y 803 donde está indicado también el rendimiento por Ha y la superficie cultivada.

Para tener idea del progreso realizado por la industria del azúcar de remolacha en estos últimos 60 años, véase la comparación entre la producción de azúcar bruto en las dos naciones, Francia y Alemania, en que esta industria está más desarrollada (en Alemania se obtenía como promedio por hectárea 20,93 quintales de azúcar en 1870 y 46,69 quintales en 1910):

Año	Francia		Alemania	
	Producción anual	Producción anual	Rendim. en azúcar por 100 Kg remolachas	Consumo anual por habitante
Año 1840	22784 t	14200 t	5,9 Kg	2,5 Kg
» 1850	62165 »	53300 »	7,3 »	3,1 »
» 1860	126480 »	126520 »	8,6 »	4,3 »
» 1870	282136 »	186000 »	8,6 »	4,7 »
» 1890	730000 »	1336000 »	12,5 »	8,5 »
» 1903	1030000 »	1921000 »	14,4 »	13,0 »
» 1905	— »	1605000 »	14,9 »	14,9 »
» 1906	730000 »	2400000 »	14,7 »	17,0 »
» 1909	807500 »	2037400 »	16,3 »	19,5 »
» 1912-13	960900 »	2700000 »	16,2 »	21,0 »
» 1913-14	738440 »	2478700 »	15,7 »	— »

La producción ha sido en Francia muy variable, porque los agricultores exigían ya antes de la guerra hasta 4 francos por 100 Kg de remolachas; mientras el consumo en 1887 fué de 40000 t y en 1902 de 527000, ascendió en 1908 a 600000 toneladas merced a haberse atenuado las condiciones fiscales de 1903-1904; el número de operarios ocupados durante unos dos meses fué de 38000 en 1908, con un salario medio de 4 francos diarios.

La superficie de terreno destinada al cultivo de remolachas en 1907 era en Francia de 210000 Ha.

Algunas grandes fábricas, en Francia y Bélgica, tienen las instalaciones de difusión (*raperias*, pág. 749) situadas en el centro del cultivo de remolachas, y los líquidos azucarados, tratados con cal, se envían a las fábricas de elaboración mediante tubos, que llegan a medir kilómetros de longitud.

En la tabla que figura en la página siguiente hemos indicado en una columna el impuesto de fabricación, en otra el precio de venta, después el consumo medio anual por habitante en 1899, 1909 y en 1913; y en otras tres columnas se ha señalado el número de azucareras en diversas naciones, el rendimiento en kilogramos de azúcar por cada 100 Kg de remolachas y la cantidad de azúcar refinado en kilogramos obtenido por hectárea de terreno destinado al cultivo de la remolacha, entendiéndose que todos los datos contenidos en este cuadro son anteriores a la guerra europea de 1914-1918, Otros datos posteriores se hallarán en la nota de la página 796 y en la de la página 808.

NACIONES	Impuesto de fabricación por Kg	Precio a que se vende el por menor un Kg de azúcar	Consumo medio anual por habitante Kg			Número de azucareras	Kg de azúcar refinado obtenido de 100 Kg de remolacha	Kg de azúcar refinado obtenido de 1 hectárea de terreno
	Ptas.	Ptas.	(1899)	(1909)	(1913)			
Inglaterra	0,10	0,55	40	41,1	48	—	—	—
Estados Unidos . .	0,10	0,50	28,4	37,2	40	75	12,44	2706
Suiza	0,07	0,50	25,7	30,2	36	—	—	—
Dinamarca	0,06	0,70	21,6	35,5	—	9	13,82	3950
Suecia y Noruega.	0,30	0,80	15,7	24,5 17,8	—	21	14,26	3803
Alemania	0,20	0,65	13,7	19,7	21	380	16,35	4809
Holanda	0,57	1,00	13	19,8	—	26	14,80	3803
Francia	0,27	0,75	12,8	16,9	20	300	13,03	3445
Bélgica	0,20	0,70	10,5	15,1	16	67	14,37	4032
Austria Hungría .	0,36	0,85	8,3	11,2	13	222	15,74	3909
Rusia	0,28	0,86	6	9,1	12	289	16,37	2230
España	0,08	0,85	4,5	5,4	—	32	11,88	3439
Portugal	—	—	6	6,2	—	—	—	—
Grecia	0,25	0,85	3	3,8	—	—	—	—
Rumanía	—	—	3,5	4,1	—	6	14,53	2392
Turquía	0,57	1,00	3,5	5,7	—	—	—	—
Italia	0,70	1,50	2,8	3,9	5	41	11,27	3378
Serbia	0,33	0,80	3	3,5	—	—	—	—

Acerca de la influencia del precio del azúcar sobre el consumo, v. página 796.

En Italia la industria del azúcar no se desarrolló hasta los últimos 20 años (1), como puede verse en el siguiente cuadro y en la tabla de producción en las distintas naciones:

(1) En Italia, las primeras fábricas, instaladas en Rieti, Cesa, Anagni, San Martino Buonalbergo y Acquafreda, no lograron prosperar mucho y trabajaron penosamente. En 1887 Emilio Maraini y el príncipe Potenziani de Rieti transformaron radicalmente la azucarera de Rieti con nueva maquinaria y procedimientos racionales, con objeto de sostener la competencia con el producto extranjero. Tras este ejemplo surgieron otras azucareras, y mientras en 1892 sólo existían dos importantes fundadas por Maraini, en 1898 había ya 12 y en 1900 se elevaron a 33, cubriendo así todo el consumo nacional y aun llegando en 1904 a una sobreproducción de unos 300000 quintales, lo cual ocasionó una crisis en la industria. Esta crisis se resolvió en seguida con la formación de un sindicato que en breve hizo subir el precio en 15-20 liras por quintal. En 1904 existían las siguientes azucareras, que en 24 horas elaboraban los quintales de remolachas que se indican entre paréntesis: azucareras de Bolonia (12000); Ferrara (Agricolo, 5000; Bonoro, 6000; Schiaffina, 4500; Gulinelli, 4500; Codigoro, 4500); Bassano (5000); Verona (S. Bonifacio, 3000; Cologna, 3000); Vicenza (4000); Legnano (8000); S. Vito al Tagliamento (4000); S. Giorgio di Nogara (3000); Sarmato (4000); Parma (4000); Cremona (5000); Alejandría (3000); Savigliano (3000); Ostiglia (5000); Lendinara (6000); Ficarolo (4000); Cesena (8000); Sinigaglia (4000); Forlì (6000); Foligno (5000); Monterotondo (4500); Avezzano (7000); Cecina (5000); Valsatto (3500); Rieti (4500), S. Bonico (Placencia, fundada en 1909, 4000). En 1910 se contaban 33 azucareras y 5 refinerías. Las 33 azucareras pertenecían a 19 sociedades que tenían un capital total emitido de 92 millones de liras (comprendidas algunas destilerías y algunas refinerías). En esos 38 establecimientos se empleaban 298 cal-

Año	Producción bruta	Importación bruta y un poco refinado	Exportación	Consumo total reducido a refinado 93% rendimiento	Consumo medio anual por habitante
	ton	ton	ton	ton	Kg
1880	—	—	—	—	2,80
1897	3336	75500	—	71000	—
1901	73800	37100	—	99880	—
1903	128000	5200	—	120000	—
1904	79000	2100	—	73000	—
1906	136000	12500	—	109352	—
1906-07	106400	23738 (?)	—	—	—
1907-08	136000	4903	—	145000	—
1908-09	165312	12845	64	132290	—
1909-10	110795	6546	70	138865	—
1910-11	173184	9451	19	149394	—
1911-12	158663	5616	328	162406	—
1912-13	198338	2394	205	168583	4,58
1913-14	305564	2583	1064	175488	—
1914-15	150216	4900	29600	148228	—
1915	150396	3000	49321	155842	—
1916	—	85700	3618	—	—
1917	—	56234	—	—	—
1981	108430	37031	—	—	—
1919	170466	79481	—	—	—
1920	125000	unas 10000	22	—	—

El valor del azúcar importado en 1919 fué de unos 165 millones de liras.

En Rávena el rendimiento medio era de 330 quintales de remolachas por Ha, en Alejandría y en Ancona de unos 180 quintales (en la ante-guerra).

El consumo medio anual por habitante varía mucho de provincia a provincia, siendo sólo de 330 g en algunas provincias meridionales y hasta de 11 Kg en otras provincias septentrionales.

En 1915 las 49700 Ha de terreno destinado al cultivo de remolachas estaban distribuidas así entre las diversas provincias de Italia: Piamonte 670 Ha, Lombardía 1400, Véneto 21300, Emilia 20500, Toscana 1800, Marcas 250, Umbría 1400, Lacio 100, Abruzos y Molise 1680, Campaña 600 Ha.

deras de una potencia de 32000 caballos y se contaban 412 motores de vapor de una potencia total de 15400 caballos. El número de obreros ocupados en los 50-66 días de trabajo efectivo era de 13000.

En 1910 comenzó a funcionar en Pontelongo (Padua) una nueva azucarera con refinería, de una Sociedad belga, con 10 millones de capital y capaz de elaborar 25000 quintales de remolachas al día, con producción diaria de 2400 quintales de azúcar blanco, y ocupando a 1600 personas entre obreros y empleados; es una de las mayores fábricas de Europa. En 1914 la misma Sociedad belga activó otra azucarera en Bottrighe s. Po, cerca de Adria, para elaborar 10000 quintales de remolacha al día.

En 1912 en Italia se calculaban 10500000 jornales de trabajo agrícola para el cultivo de las remolachas y en 1913 en las azucareras se contaban 17000 operarios que emplearon 3 millones de jornales de trabajo.

España tiene fábricas de azúcar de caña en las provincias de Almería, Granada y Málaga, que han dado las siguientes producciones:

ZAFRAS	Caña entrada Kg	Azúcar producido Kg	Rendimiento %
1909	251002678	21669942	8,62
1910	188668379	20300643	10,76
1911	234180845	20294661	8,66
1912	151584750	16175856	10,67
1913	139443318	13231166	9,48
1914	72321009	7376297	10,19
1915	63875801	5595370	8,76
1916	44394656	4264129	9,61
1917	63763006	4583724	7,18
1918	86423754	5712914	6,61
1919	64614673	6278427	9,71

Las fábricas españolas de azúcar de remolacha se hallan en las provincias de Alava, Granada, Lérida, Logroño, Madrid, Málaga, Navarra, Oviedo, Santander, Soria, Teruel, Valladolid y Zaragoza, perteneciendo veinte de ellas a la Sociedad general azucarera, y no hallándose asociadas otras veinte, estando en general casi equilibrada la producción de uno y otro grupo, aunque tendiendo a acentuarse el predominio de la producción no asociada. La producción total de azúcar de remolacha en España está expuesta en el siguiente cuadro:

CAMPAÑAS	Remolacha entrada Kg	Azúcar producido Kg	Rendimiento %
1909-10	666685628	86146827	12,92
1910-11	483426979	62363125	12,90
1911-12	811829447	93313202	11,78
1912-13	1003528523	113754948	11,33
1913-14	1340936539	169355004	12,63
1914-15	738265756	101815576	13,79
1915-16	835537574	106444414	12,73
1916-17	1005492919	126354170	12,56
1917-18	1216780933	139995248	11,50
1918-19	1123615630	153518110	13,66

La superficie dedicada en Andalucía al cultivo de la caña de azúcar, que en 1918 se evaluaba en 2200 hectáreas con producción de 732500 quintales y rendimiento de 337 quintales por Ha, se había reducido en 1919 a 1000 Ha, con producción de 167000 quintales y rendimiento de 167 quintales por Ha. (El rendimiento medio en España era antes de 1918, de 375,7 quintales por Ha; el de Egipto era de 545,9 quintales por Ha; el de Luisiana y Texas de 330,5 y el de Hawai de 961,4 quintales por Ha.)

La superficie dedicada en toda España al cultivo de la remolacha azucarera era en 1918 de 66000 Ha, con producción de 12601900 quintales de remolacha y rendimiento de 190,9 quintales por Ha; y en 1919 era de 54000 Ha, con producción de 10527400 quintales de remolacha y rendimiento de 195,1 quintales por hectárea.

La importación española de azúcar fué de 42308 Kg en 1911, 25125 Kg en 1912, 27126 Kg por 15964 ptas. en 1913; 18330672 kilogramos en 1916, 39171628 Kg en 1917, 15194216 Kg en 1918, 29711540 Kg por 12775962 ptas. en 1919, proveniente especialmente de Estados Unidos (más de 15000 t) y Cuba (unas 9000 t). y 51644623 Kg por 22207188 ptas. en 1920, proveniente especialmente de Cuba (más de 18500 toneladas) y Estados Unidos (más de 15500 toneladas). La exportación fué de 271715 Kg en 1911, 1130 Kg en 1912, 10557 kilogramos por 9501 ptas. en 1913, 2530785 Kg en 1916, 4581926 Kg en 1917, 3882292 Kg en 1918, 4311558 Kg en 1919 por 3880402 pesetas, especialmente dirigido a Canarias y zona española de Marruecos, y 661803 Kg en 1920 por 595622 ptas.

Los ingresos realizados por la hacienda española por el impuesto del azúcar en 1919 ascendieron en total a 51600129 ptas. y en 1920 a 33485337 pesetas (1).

(1) Las condiciones de la industria del azúcar en las demás naciones son variadísimas:

En *Francia* existían en la anteguerra 213 azucareras y 98 raperías (pág. 749). La importación en 1912 fué de 402000 t de azúcar (la mitad de las colonias) y la exportación de 281600 t (v. también págs. 802, 803 y 804).

En *Alemania* la industria del azúcar de remolachas ha alcanzado la mayor perfección y la máxima potencialidad; desde 1880 a 1902 fué también Alemania gran exportadora (hasta los $\frac{2}{3}$ de su propia producción), pero a pesar de haber decrecido la exportación a causa de la Convención de Bruselas (v. nota de la página 796), en 1909-10 Alemania exportaba todavía 423000 t de azúcar refinado y 310000 t de azúcar bruto y consumía en el interior 1260000 t. La exportación fué en 1890 de 740000 t; en 1904 de 883000; y en 1906 de 1145000 t. En 1908-9 funcionaban en Alemania 358 azucareras y 39 refinerías. Algunas fábricas alemanas con 46 operarios laboran de 4000 a 5000 quintales de remolachas, mientras que en Italia se necesitan muchos más operarios. En 1909-10 Alemania produjo 10600000 t de remolachas y en 1910-11 sólo 5200000 t.

En Alemania se contaban antes de la guerra además de las azucareras y refinerías citadas, 6 establecimientos especiales para el desazucarado de las melazas por el método a la estronciana. En 1913 se produjeron 381000 t de melazas en las azucareras, 128000 t en las refinerías y 27000 t en las demás fábricas, sobre una producción de 16640000 t de remolachas.

La producción de azúcar en 1918-19 fué de 1340000 t y en 1919-20 de sólo 730000 t.

Mientras en el pasado todas las azucareras tenían personal químico estable, en 1914 un tercio de las fábricas contrataba químicos sólo durante los dos o tres meses de la recolección y de la iniciación del trabajo. A este hecho se atribuye la disminución del número de investigaciones originales que antes surgían numerosas de aquellos laboratorios químicos, y así en perfección del trabajo industrial, Alemania ha llegado a ser superada por Austria.

También en Italia las azucareras podrían ganar mucho si tuvieran más personal químico estable para contribuir mejor al progreso y al perfeccionamiento de la industria.

En *Austria* se usaban grandes baterías de difusores y así se obtenía un agotamiento más completo, aun a temperatura más baja, y en general en Austria las instalaciones modernas son más perfectas que en Alemania. Austria-Hungría en 1908 exportó 610000 t de azúcar refinado y 195000 t de azúcar en bruto.

El *Brasil* en 1920 produjo 5261280 quintales de azúcar de caña.

El *Perú* en 1920 produjo 1105000 quintales de azúcar de caña.

Puerto-Rico en 1919 produjo 4400500 quintales de azúcar de caña.

Las islas *Hawai* en 1919 produjeron 5047000 quintales de azúcar de caña.

Inglaterra en 1906 importó 1583000 t de azúcar y en 1910 unas 940000 t de

Ensayo cuantitativo de las substancias azucaradas. El azúcar contenido en las substancias se puede determinar de distintos modos: Si se

azúcar refinado y 815 000 t de azúcar bruto; exportó 31 300 t de azúcar refinado. En 1912 importó en conjunto 181 300 t de azúcar, en 1918, 1 117 240 t y en 1919, 1 484 496 t.

En estos últimos años surgieron en Inglaterra dos pequeñas fábricas de azúcar de remolacha, pero perdieron grandes sumas (la fábrica de Cantley perdió en 1913, 22 400 libras esterlinas, y en 1920 unas 70 000 libras, a pesar de la prima gubernativa de 12 chelines por quintal de azúcar producido).

Bulgaria en 1913 consumió 170 000 quintales de azúcar, siendo $\frac{2}{3}$ importado. En 1919 produjo 110 367 quintales y en 1920, 78 372 quintales.

Checoslovaquia en 1918-1919 exportó 300 000 t de azúcar de remolacha y en 1919-20 exportó 270 000 t. En 1919 produjo 4 854 000 quintales y en 1920, 6 825 723 quintales.

En *Egipto* funcionaban en 1913, 5 azucareras y una refinería (cerca de El Cairo), pertenecientes todas a la «Soc. génér. des Sucreries».

En el *Japón* una sola refinería de Moji producía diariamente en 1910, 2 500 quintales de azúcar de caña refinado y se proyectaba una elaboración doble. Otra refinería se halla en Osaka y otra en Tokio. Elabórase especialmente el azúcar bruto de Java y se exporta muy refinado a China y Corea. En Formosa se produjeron unas 70 000 t en 1907 y unas 100 000 t en 1908 de azúcar de caña; en 1910 más de 200 000 t. En 1912 importó 91 000 000 kin (1 kin = 605 g) de azúcar y exportó 2 250 000 pikul (1 pikul chino = 60,5 Kg).

En la *India* se producen y consumen anualmente 3 millones de toneladas de azúcar bruto de baja calidad (*gur*) del cual 300 000 t se obtienen de zumos de *palmas*, especialmente palma para dátiles (sólo en Bengala 80 000 t). Cada Ha de terreno cuenta unas 600 palmas y cada palma da unos 77 Kg de zumo con 8-14 % de sacarosa, de los cuales se obtiene 9,6 Kg de *gur* y de una Ha se pueden obtener 5,6 t de *gur*. La elaboración se realiza de un modo primitivo.

En los *Estados Unidos* de América en 1909 funcionaban 192 fábricas de azúcar de caña, hallándose instaladas 188 en la Luisiana y 4 en Texas. El capital invertido en aquellas fábricas era de 180 millones de pesetas y elaboraban conjuntamente 4 688 200 t de caña por 88 millones, de las cuales se cultivaban por las mismas fábricas 2 629 000 t (o sea aprox. 57 %) y las demás se pagaban a 19 ptas. la tonelada (de 907,2 Kg); el azúcar obtenido fué de 334 100 t americanas por valor de 133 000 000 ptas. además de 114 000 Hl de melazas por valor de 14 450 000 ptas. El número de fábricas de azúcar de remolachas en 1909 era de 65 (en 1899 eran 30) que laboraban 3 965 300 t de remolachas (en 1899 fueron 794 600 t de 907,2 Kg por t), recolectadas en 168 000 Ha de superficie cultivada, con un rendimiento medio de 236 quintales por Ha, y producían 496 800 t de azúcar refinado, 4 900 t de azúcar bruto y 936 000 Hl de melazas por valor de 5 600 000 pesetas.

Los Estados Unidos de América en 1911 importaron 2 049 000 t (como en 1910) de azúcar bruto por 500 millones de ptas. y 2 300 t de azúcar refinado; importaron además 120 000 t de melazas por 5 500 000 ptas. En 1910 exportaron 76 000 t y en 1911, 16 000 t de azúcar refinado. El consumo total fué de 3 210 000 t, importando de ellas 482 t de Hawái, 280 600 t de Puerto-Rico, 168 500 t de Filipinas y 1 409 300 t de Cuba. La producción de azúcar de arce fué de 40 000 t en 1918.

En *Java* se obtuvieron 120-150 quintales de azúcar de caña refinado por Ha de cultivo, pero el rendimiento es siempre bajo (10,25 %) por el mal sistema de cultivo, y el coste de fabricación en 1912 era de unas 20 ptas. por quintal. La producción era de 1 500 000 quintales.

En *Cuba* el precio de coste del azúcar antes de 1905 era de 28 ptas. el quintal, pero en 1912 había bajado a 22,50 ptas. La producción en 1920 fué de 3 900 000 quintales.

La *Argentina* hasta 1894 fue importadora de azúcar, pero desde 1895 comenzó a exportar azúcar de caña; en 1896-97 sufrió una crisis de sobreproducción, que fué solventada por haber establecido el gobierno primas de exportación. En 1904 la producción de azúcar de caña fué de 130 000 t (el consumo de 115 000 t), en 1910 de 149 000 t, en 1913 de 280 300 t, en 1914 de 336 000 t y en 1915 de 152 300 t. De

trata de una solución acuosa azucarada se puede determinar el contenido en sacarosa mediante el peso específico, a la temperatura de 17°5, referida al agua a 17°5 y utilizando los aparatos ordinarios: areómetros, picnómetros, etc. (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 106). En las fábricas se usa comúnmente un areómetro (*sacarómetro*) que da directamente el % de sacarosa si la temperatura es de 17°5.

Estos sacarómetros, propuestos primeramente por *Balling*, fueron corregidos por *Brix*, y los *grados Brix* expresan directamente el % de azúcar. En Francia y Bélgica, y a veces también en Alemania, se emplean

Tabla de MATEGCZEK y SCHEIBLER
Peso específico y grados BRIX de las soluciones azucaradas

Peso específico a $\frac{17^{\circ},5}{17^{\circ},5}$	Grados Brix o sea gr. de azúcar en 100 gr. de solución	Peso específico a $\frac{17^{\circ},5}{17^{\circ},5}$	Grados Brix o sea gr. de azúcar en 100 gr. de solución	Peso específico a $\frac{17^{\circ},5}{17^{\circ},5}$	Grados Brix o sea gr. de azúcar en 100 gr. de solución	Peso específico a $\frac{17^{\circ},5}{17^{\circ},5}$	Grados Brix o sea gr. de azúcar en 100 gr. de solución	Peso específico a $\frac{17^{\circ},5}{17^{\circ},5}$	Grados Brix o sea gr. de azúcar en 100 gr. de solución
1,03388	1	1,08778	21	1,18460	41	1,29581	61	1,42258	81
1,00779	2	1,02257	22	1,18981	42	1,30177	62	1,42934	82
1,01173	3	1,09686	23	1,19505	43	1,30777	63	1,43614	83
1,01570	4	1,10145	24	1,20033	44	1,31381	64	1,44298	84
1,01970	5	1,10607	25	1,20565	45	1,31989	65	1,44986	85
1,02373	6	1,11072	26	1,21100	46	1,32601	66	1,45678	86
1,02779	7	1,11541	27	1,21639	47	1,33217	67	1,46374	87
1,03187	8	1,12013	28	1,22182	48	1,33836	68	1,47074	88
1,03599	9	1,12488	29	1,22728	49	1,34460	69	1,47778	89
1,04014	10	1,12967	30	1,23278	50	1,35088	70	1,48406	90
1,04027 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,12999 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,23330 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,35182 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,48716 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*
1,038143 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,126984 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,229567 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,347174 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,479976 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*
1,04431	11	1,13449	31	1,23832	51	1,35720	71	1,49199	91
1,04852	12	1,13934	32	1,24390	52	1,36355	72	1,49915	92
1,05276	13	1,14423	33	1,24951	53	1,36995	73	1,50635	93
1,05703	14	1,14915	34	1,25517	54	1,37639	74	1,51395	94
1,06133	15	1,15411	35	1,26086	55	1,38287	75	1,52087	95
1,06566	16	1,15917	36	1,26658	56	1,38939	76	1,52810	96
1,07002	17	1,16413	37	1,27235	57	1,39595	77	1,53550	97
1,07441	18	1,16920	38	1,27816	58	1,40254	78	1,54290	98
1,07884	19	1,17430	39	1,28400	59	1,40918	79	1,55040	99
1,08329	20	1,17943	40	1,28989	60	1,41586	80	1,55785	100
1,08354 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,17985 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,29056 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,41628 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*	1,56165 $\left[\frac{15^{\circ}}{15^{\circ}}\right]$	*
1,080959 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,176447 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,286456 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,411715 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*	1,551800 $\left[\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right]$	*

las 100000 Ha cultivadas para caña de azúcar, existen 90000 en el Tucumán. Hasta ahora no se hace todavía uso sensible de abonos químicos y la recolección se lleva a cabo de primeros de julio a primeros de septiembre. Cuenta 45 azucareras, y de ellas 33 en la provincia de Tucumán. En 1912 importaba todavía 91000 toneladas de azúcar refinado ($\frac{1}{3}$ de Alemania).

En China se inició en 1921 la construcción de una azucarera, para azúcar de remolacha, con un capital de 10 millones de yen (aprox. 25 millones de pesetas),

sacarómetros tarados a 15° y referidos a agua a 15°, y la Comisión Real de Berlín para la verificación de los aparatos normales prescribe sacarómetros que dan la densidad de las soluciones a 20° referidas a igual volumen de agua a 4°.

En la tabla de la página 810 damos las densidades y grados Brix para la temperatura de 17°,5 y además, para cada 10°, los valores para las otras dos temperaturas, con lo cual de la diferencia de los valores correlativos se pueden deducir aproximadamente los valores intermedios.

La lectura en los sacarómetros debe hacerse tomando las mismas precauciones y por el mismo procedimiento indicado en la *Quim. inorg.* tomo I, página 109 y en este tomo, página 262. En la tabla figuran también las densidades superiores a 66° Brix, que prácticamente no se pueden determinar con los areómetros, porque sirven para calcular los grados de pureza de las soluciones azucaradas impuras (melazas, etc.).

Sobre las lecturas de los grados Brix en soluciones a temperaturas distintas de las normales, se hacen correcciones señaladas en tablas especiales como las que figuran en esta página y en la 812.

Para la determinación cuantitativa del azúcar se aprovecha ordinariamente también su acción sobre la luz polarizada (págs. 39 y 501) usando el *polarímetro*. El poder rotatorio de una solución de azúcar es proporcional a la concentración y casi independiente de la temperatura. Hay que emplear, en estas determinaciones, soluciones de azúcar puras y decoloradas por adición de un poco de acetato básico de plomo, que precipita los albuminoides, las materias colorantes y otras impurezas. Después se filtra y se examina al polarímetro. Pero si junto con la sacarosa existiese otro azúcar ópticamente activo, p. ej. glucosa (dextrógira), convendría tener en cuenta su influencia sobre la luz polarizada. En este caso aumentaría aún

Tabla de STAMMER para reducir a la temperatura de 17°,5 los grados BRIX leídos a otras temperaturas (1)

Temperatura	GRADOS BRIX DE LA SOLUCIÓN											
	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60	70	75
13°	0,18	0,19	0,21	0,22	0,24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,33	0,35	0,39
15°	0,11	0,12	0,14	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,17	0,19	0,21	0,25
17°	0,02	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06
18°	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
19°	0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,06
21°	0,20	0,22	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,25	0,22	0,18
23°	0,32	0,35	0,37	0,38	0,39	0,39	0,39	0,44	0,42	0,39	0,36	0,33
25°	0,44	0,47	0,49	0,51	0,53	0,54	0,55	0,55	0,58	0,54	0,51	0,48

(1) *Ejemplo:* Si una solución de azúcar da 40° Brix (o sea 40 % de azúcar) a la temperatura de 23°, la corrección para reducir los grados Brix a la temperatura de 17°,5 es la siguiente: $40 + 0,40 = 40,4$ Brix a la temperatura de 17°,5.

Tabla de SCHEIBLER para grados BRIX a 15° y los correspondientes grados a otras temperaturas (de 10° a 25°) (1)

Tempe- ratura	GRADOS BRIX O TANTO POR CIENTO DE AZÚCAR											
	5,15	10,19	15,22	20,24	25,27	30,29	35,30	40,31	50,33	60,35	70,36	75,36
10°	5,15	10,19	15,22	20,24	25,27	30,29	35,30	40,31	50,33	60,35	70,36	75,36
12°	5,10	10,12	15,14	20,15	25,17	30,18	35,18	40,19	50,20	60,21	70,21	75,21
14°	5,04	10,04	15,05	20,05	25,06	30,06	35,06	40,07	50,07	60,07	70,07	75,07
15°	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00	50,00	60,00	70,00	75,00
17°	4,92	9,91	14,90	19,89	24,88	29,87	34,87	39,87	49,86	59,86	69,86	74,86
19°	4,83	9,80	14,78	19,77	24,75	29,74	34,73	39,73	49,72	59,71	69,71	74,71
21°	4,72	9,69	14,66	19,64	24,62	29,60	34,59	39,59	49,57	59,57	69,57	74,57
23°	4,61	9,57	14,53	19,50	24,48	29,46	34,45	39,44	49,42	59,42	69,42	74,42
25°	4,49	9,44	14,40	19,36	24,34	29,32	34,30	39,29	49,27	59,27	69,27	74,28

más la desviación hacia la derecha; se mide esta desviación total, se calienta con un ácido diluido para producir la inversión de la sacarosa y entonces la solución desvía menos hacia la derecha o quizás desvía hacia la izquierda, si la sacarosa estaba en gran cantidad con respecto a la glucosa, ya que el azúcar invertido es levógiro.

También se ha propuesto determinar el azúcar con el refractómetro (v. pág. 581 y VILLAVECCHIA, *Química analit. aplicada*, tomo II).

Polarímetros y sacarímetros (2). Uno de los polarímetros más cono-

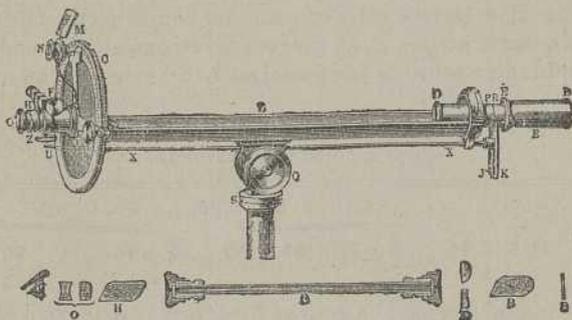


Fig. 336.

cidos, todavía bastante usado, es el de Laurent (fig. 336), de penumbra, en el

(1) *Ejemplo:* Si a la temperatura de 25° se leen para una solución 19°,36 Brix, éstos corresponden a 20° Brix a la temperatura normal de 15°. Para valores intermedios que no figuren en la tabla, es fácil calcular su valor proporcional entre los dos que lo comprenden; así, 18° Brix a la temperatura de 15°, darán a otras temperaturas valores (en la columna vertical) superiores a los de la columna de 15° Brix en $\frac{2}{3}$ de la diferencia entre los valores de las columnas de 15° y de 20° Brix. Así, una solución que indica 18° Brix a la temperatura de 15°, indicará a 17° de temperatura, $14,90 + \frac{2}{3}(19,89 - 14,90) = 14,90 + 2,99 = 17°,89$ Brix.

(2) Ya hemos dicho en la página 39 que los cristales de espato de Islandia y el cuarzo tiene la propiedad de desdoblar el rayo luminoso en otros dos, ambos polarizados: el ordinario y el extraordinario. Si se toma un cristal de espato de

cual, en lugar del compensador y de la placa de cuarzo de doble polarización, existe una lámina especial de cuarzo *D* semicircular, de espesor

Islandia, más largo que ancho, con ángulo de 68° y se corta diagonalmente (fig. 337) reuniendo después las dos mitades con bálamo del Canadá, se obtiene el llamado *nicol*. Cuando un rayo de luz *lm* penetra en el *nicol*, de los dos rayos refractados (*mo*, *mp*) el ordinario *mo*, al llegar al estrato de bálamo, que funciona como espejo, sufre la reflexión total y se marcha del cristal en sentido *ro*, mientras el rayo extraordinario (*mp*) atraviesa el prisma (*pqs*) y sale polarizado. Este rayo puede atravesar luego un segundo nicol solamente en el caso de que la sección principal de este *nicol* *analizador* sea paralela a la del primer *nicol* *polarizador*. Pero si las dos secciones son normales entre sí, el rayo polarizado no puede atravesar el segundo nicol, y para el que observa detrás de este segundo nicol, queda extinguido; en las posiciones intermedias de los nicoles se presentan diversas gradaciones de luz. Si se sitúa una capa de agua entre los dos nicoles que se hallan en posición perpendicular, el rayo de luz polarizada tampoco atraviesa al analizador, como antes de interponer el agua. Pero si interponemos una solución de azúcar, la luz pasa más o menos intensamente a través del analizador, y es preciso hacer girar a éste cierto ángulo (proporcional a la cantidad de azúcar) para regenerar la obscuridad. Para poder establecer prácticamente con precisión la extinción del rayo luminoso (porque también en tal caso se observa una especie de penumbra), *Soleil* procuró obtener el campo luminoso dividido en dos mitades diversamente coloradas con colores complementarios. Haciendo pasar un rayo de luz polarizada por una placa de cuarzo situada entre los dos

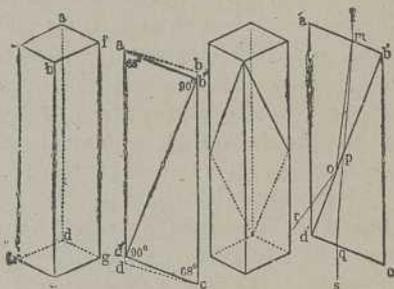


Fig. 337.

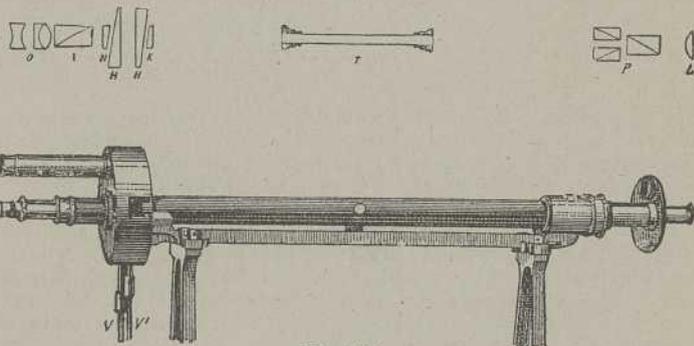


Fig. 338.

nicoles, y formada de dos partes, una levógira y otra dextrógira, de manera que el plano de unión se encuentre exactamente en el eje del haz de luz, el observador percibirá la mitad del campo de un color y la otra mitad del color complementario del primero. Con una placa de 3,75 mm del espesor y haciendo girar $24^\circ,5$ el analizador, los dos campos quedan completamente apagados, tomando una pálida coloración rojiza, igual para ambos. Si entonces se introduce la solución azucarada, los campos toman colores distintos, y para volver a la extinción, en vez de hacer girar al nicol analizador, *Soleil* imaginó más tarde un artificio para compensar la rotación de la solución azucarada, introduciendo más o menos entre los dos nicoles una lámina de cuarzo en forma de cuña, llamada *compensador*, movida por una cremallera, que indica sobre una escala los diversos espesores de

correspondiente a media onda, que ocupa la mitad de la abertura. Se hace girar al polarizador *B* por medio de la espiga *X*. La rotación que produce la misma luminosidad en ambos campos queda indicada sobre un círculo graduado *C* provisto de nonio, que se lee con la lente *N* y está iluminado por el espejo *M*.

El foco de luz monocromática está constituido por una doble llama Bunsen, de gas, colorada con cloruro de sodio incandescente; la luz penetra por la placa amarilla *B*, mientras se observa aplicando la vista al anteojo *O*. Se gradúa la escala del aparato con el tornillo *Z* de manera que el nonio marque cero cuando ambas mitades del campo se hallen igualmente iluminadas. Interponiendo entre ambos nicóles un tubo que contenga la solución de una substancia, se descubrirá si ésta es levógira o dextrógira, por resultar obscura la mitad izquierda o la mitad derecha del campo de observación. Leyendo sobre el disco la rotación α necesaria para regenerar la igualdad de tintas se puede calcular el poder rotatorio específico por medio de las fórmulas de la página 41.

Para el examen óptico de los azúcares se emplean en la práctica polarímetros con escala especial, llamados entonces *sacarímetros*; el mismo polarímetro de Laurent, además de la división en grados de círculo, lleva la graduación sacarimétrica.

En los sacarímetros franceses (*Soleil y Laurent*) los 100° corresponden a una solución normal acuosa de sacarosa pura (obtenida precipitándola de una solución acuosa concentradísima mediante alcohol y desecando a 60-70°) que contiene 16,350 gr en 100 cm³ de agua a la temperatura de 17°,5 y observando en un tubo de longitud neta de 20 cm (el mismo efecto produce una lámina de cuarzo de 1 mm de espesor); en los sacarímetros alemanes (*Ventzke, Scheibler, Schmidt y Haensch*) los 100° corresponden a una solución de sacarosa de 20 cm de espesor y peso específico 1,1 es decir, con 26,048 gr en 100 cm³ a la temperatura de 17°,5 (1). 1° corresponde

la lámina y por lo tanto la rotación equivalente. Los sacarímetros más modernos del tipo *Soleil-Ventzke*, poseen dos compensadores, formados cada uno por dos cuñas de cuarzo (*M N H K* fig. 338) de poder rotatorio contrario, y además el *polarizador Lippich* formado por tres nicóles (*P*) que dan un campo dividido en 3 zonas, y así, cuando las tres no están igualmente iluminadas, las dos zonas laterales resaltan con un color distinto del de la zona central. El analizador está cerrado en una caja metálica para preservar del polvo sus piezas delicadas. Los dos compensadores, con las correspondientes escalas, se regulan por los tornillos *V* y *V'*. Cuando ambas escalas marcan cero estando el tubo intermedio desprovisto de soluciones azucaradas, las tres zonas ópticas deben presentarse igualmente iluminadas.

(1) Es decir, en 100 cm³ de *Mohr*, teniendo presente que 1 cm³ de *Mohr* es el volumen de 1 gramo de agua a la temperatura de 17°,5 y pesado en el aire, con pesas de latón, mientras que el cm³ *verdadero* es el volumen de 1 gramo de agua a 4°, pesado en el vacío; y por lo tanto, teniendo en cuenta el coeficiente de dilatación del agua, 100 cm³ de *Mohr* corresponden a 100,234 cm³ verdaderos; o lo que es lo mismo, 100 cm³ *verdaderos* de solución normal de sacarosa a 17°,5 contendrán 25,987 gr de sacarosa.

La Comisión Internacional para los métodos unitarios de análisis de los azúcares propuso en 1900 fijar los 100° del sacarímetro con un espesor de 20 cm de una solución obtenida disolviendo 26 gramos de sacarosa pura en 100 cm³ *verdaderos*, a la temperatura de 20° y polarizando a 20° (100 cm³ verdaderos de agua a 20° pesan 99,7174 gr en el aire y 99,8294 gr en el vacío).

a 0,26048 gr de sacarosa en 100 cm³; para cualquier solución obtenida disolviendo siempre el peso normal del azúcar estudiado en 100 cm³ de agua, el sacarímetro da directamente el % de sacarosa; por otra parte, 1 gramo de sacarosa en 100 cm³ Mohr da una desviación de 3°,839 Ventzke.

El foco de luz para los sacarímetros modernos está constituido por un mechero de incandescencia por el gas, envuelto en un cilindro negro que deja salir la luz por un cristal esmerilado; y aun se prefiere una lámpara eléctrica de incandescencia, de 32 bujías por lo menos, con globo esmerilado y encerrada también en una caja negra.

Para que no se caliente el aparato, el foco luminoso debe distar de él unos 15 cm, y para hacer más distintos los campos luminosos, el aparato está precedido de una cubeta de cristal, de paredes paralelas, llena de una solución de bicromato al 6 % y presentando un espesor de 15 mm. Así son absorbidos los rayos más refrangibles y se presenta un color amarillo uniforme. El tubo normal de los sacarímetros contiene un espesor líquido de 20 cm, exactamente, de longitud, mas para soluciones diluídas y poco acti-

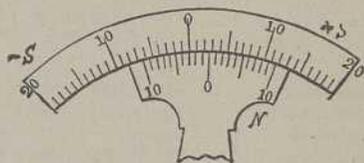


Fig. 339.

vas se dispone también de tubos de 30, 40, 50 y 60 cm, y en cambio para soluciones de color algo subido se usan tubos de 10 y de 5 cm, y los resultados se refieren mediante el cálculo al tubo normal de 20 cm (por ejemplo, duplicando los valores obtenidos con el tubo de 10, ó dividiendo por 2 los valores obtenidos con el de 40); a veces los tubos llevan una abertura para poder medir con un termómetro la temperatura de las soluciones durante el experimento.

La escala del sacarímetro va de 0 a +100 por el lado de la numeración positiva y de 0 a -30 por la parte de la numeración negativa; los números enteros de grados se leen sobre la escala (S, fig. 339) y los indica el cero del nonio (N); las fracciones de grado se leen en décimas, con el nonio, en el punto en que una de sus divisiones coincide con una de la escala: así en la figura 355 se lee +2°,6 (1).

(1) En los sacarímetros de doble compensación (provistos de dos escalas: una de *trabajo* y otra de *verificación*, V y V', fig. 338) se procede así: cuando entre los dos nicóles se ha situado el tubo con la solución azucarada, se pone al cero la escala de verificación y se corre con el tornillo la de trabajo hasta lograr la iluminación uniforme del campo; entonces se lee sobre la escala de trabajo; se quita el tubo con la solución, y se corre la escala de verificación hasta obtener la uniformidad de luz; entonces esta escala indicará un número casi igual al indicado primero por la escala de trabajo; se repone el tubo de solución, se corre hasta luz uniforme la escala de trabajo, que indicará un número muy próximo a cero; sepárase de nuevo el tubo, y se corre la escala de verificación hasta lograr la uniformidad del campo, y sobre esta escala se leerá también un número muy próximo a cero.

El resultado final de la lectura definitiva se obtiene tomando el promedio de las dos primeras lecturas (p. ej. +78,6 y +78,4 dan el promedio +78,5), tomando también el promedio de las dos segundas lecturas (p. ej. +0,2 y -0,3, cuyo promedio es -0,05) y sumando algébricamente los dos promedios (+78,5 - 0,05 = +78,45).

El poder rotatorio específico de la sacarosa varía poco con la concentración (hasta la de 30 %) y con la temperatura (entre 15 y 25°); pero es mejor trabajar a unos 20°, y entonces $[\alpha]_D^{20} = 65,5$ (1).

(1) Constantes de los principales azúcares

AZÚCAR	Poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20}$	Gramos en 100 cm ³ que desvían 1 grado			Grados desviados por 1 gr en 100 cm ³			Gramos que reducen 100 cm ³ de licor de Fehling		cm ³ de licor de Fehling reducidos por 1 gr; licor de Fehling	
		de círculo (cm ³ verdaderos)	Ventzke (cm ³ verdaderos)	Ventzke (cm ³ Mohr)	de círculo (cm ³ verdaderos)	Ventzke (cm ³ verdaderos)	Ventzke (cm ³ Mohr)	no diluido	diluido con 4 vol. de agua	no diluido	diluido con 4 vol. de agua
Sacarosa . . .	+ 65,5	0,7519	0,26000	0,26048	1,330	3,846	3,839	—	—	—	—
Azúcar invertido	- 20,2	2,475	0,8380	0,8395	-0,404	-1,193	-1,191	0,494	0,515	202,4	194
Glucosa . . .	+ 52,8	0,947	0,3275	0,3281	1,056	3,053	3,048	0,475	0,4945	210,4	202,2
Levulosa . . .	- 93,0	0,5376	0,1838	0,1841	-1,860	-5,489	-5,430	0,514	0,537	194,4	186
Maltosa . . .	+ 138,2	0,3618	0,1255	0,1258	2,764	7,968	7,944	0,779	0,741	128,4	135
Lactosa (hidrat.)	+ 52,53	0,9518	0,3288	0,3295	1,051	3,041	3,035	0,676	0,676	148	148
Rafinosa »	+ 101,5	0,4785	0,16545	0,16576	2,090	6,044	6,033	—	—	—	—
» (anhidra)	+ 123,1	0,406	0,14039	0,14065	2,463	7,123	7,110	—	—	—	—

En cambio, el *azúcar invertido* tiene un poder rotatorio que varía notablemente con la concentración y con la temperatura. Una solución de sacarosa que contenga el peso normal (26,648 gramos, y por lo tanto marca +100° en el sacárimetro), después de la inversión contiene 27,419 gr de azúcar invertido; y si este peso está contenido en 100 cm³, da una desviación de -32,66 con tubo de 20 cm y a la temperatura de 20°. La variación por cada grado de temperatura es de 0,5, de manera que la rotación a 0° sería de -42,66 y en general, para una temperatura t será: $-42,66 + 0,5 t$. Si no se tienen en cuenta las variaciones debidas a la concentración, 1° Ventzke corresponderá a 0,8395 gr, o sea $\frac{27,419}{32,66}$, de azúcar invertido, en 100 cm³ Mohr, para lecturas hechas a 20° en tubos de 20 cm, y viceversa, 1 gr de azúcar disuelto en 100 cm³ Mohr dará una desviación de 1°,191 o sea $\frac{32,66}{27,419}$. El poder rotatorio específico del azúcar invertido para diversas concentraciones de (1 a 35 %) está dado por la fórmula $[\alpha]_D^{20} = -19,657 - 0,03611 c$,

donde c indica el peso de azúcar invertido en 100 cm³. Para concentraciones próximas al 15 %, puede admitirse que $[\alpha]_D^{20} = -20,2$ y en tal caso 1° de círculo corresponde a 2,475 gr de azúcar invertido en 100 cm³ verdaderos, y 1 gr de azúcar en 100 cm³ verdaderos da una desviación en grados de círculo de -0,404.

La *glucosa* tiene un poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = +52,8$ que se mantiene constante cuando ha terminado el fenómeno de la *polirrotación* (págs. 41 y 707) es decir, haciendo las observaciones después de 24 horas de haber preparado la solución, o calentando ésta durante 15 minutos a 100°. Ni la concentración ni la temperatura ejercen influencia sensible sobre el poder rotatorio, y 1° de círculo con tubo de 20 cm corresponde a 0,947 gr en 100 cm³ verdaderos y por lo tanto 1 gr de glucosa en 100 cm³ verdaderos da una desviación de 1°,056 de círculo. En el sacárimetro Ventzke, 1° corresponde a 0,3448 grados de círculo corregidos (por la dispersión) y el peso normal es de 32,71 gr de glucosa disueltos en agua hasta formar el volumen de 100 cm³ Mohr: así, 1° Ventzke, con tubo de 20 cm a la temperatura de 20°, corresponde a 0,3271 gr de glucosa en 100 cm³ Mohr, es decir, 1 gr de glucosa en 100 cm³ Mohr da una desviación de 3°,057 Ventzke.

Ensayo químico de los azúcares. Exceptuadas la sacarosa y la rafinosa, los demás azúcares (glucosa, levulosa, etc.) reducen en caliente al reactivo de Fehling, o sea una solución alcalina de sulfato de cobre (en presencia de oxisales orgánicas, págs. 332 y 509) separando una cantidad correlativa de óxido de cobre (1).

Para la *fructosa* (o *levulosa*) se tienen datos inciertos, por ser difícil tenerla pura en cristales; el poder rotatorio varía con las concentraciones (para soluciones próximas a 10%, $[\alpha]_D^{20} = -93$) y con la temperatura (el aumento de 1° disminuye al poder rotatorio específico en 0,67). Un grado del sacarímetro Ventzke corresponde a 0,1838 gr de levulosa en 100 cm³ Mohr, es decir, 1 gr de levulosa da una desviación de 5°,439 Ventzke en tubos de 20 cm a la temperatura de 20°.

Lactosa: para C₁₂H₂₂O₁₁ + H₂O, una vez terminada la multirrotación, el poder rotatorio específico, que está poco influido por la concentración, es $[\alpha]_D^{20} = +52,53$. Por cada grado de aumento en la temperatura, se tiene una disminución de 0,075. A 1° de círculo corresponden 0,9519 gr de lactosa en 100 cm³ verdaderos y por lo tanto 1 gr de lactosa da una desviación de 1°,051 de círculo. En el sacarímetro Ventzke el peso normal es de 32,95 gr en 100 cm³ Mohr (o 32,88 en 100 cm³ verdaderos) y por lo tanto 1° de Ventzke en tubo de 20 cm corresponde a 0,3295 gr de lactosa en 100 cm³ Mohr y 1 gr de lactosa en 100 cm³ Mohr da una desviación de 3°,055 Ventzke.

La *maltosa* tiene un poder rotatorio específico (una vez terminada la multirrotación) que varía con la temperatura y la concentración según la fórmula $[\alpha]_D^t = 140,375 - 0,01837c - 0,095t$, donde t indica la temperatura y c el tanto por ciento de maltosa anhidra. Para concentraciones medias $[\alpha]_D^{20} = +138,2$ y 1° de círculo corresponde a 0,3618 gr de maltosa en 100 cm³ verdaderos, para tubos de 20 cm y 1 gr de maltosa en 100 cm³ da una desviación de 2°,764 de círculo. En el sacarímetro Ventzke, el peso normal es de 12,55 gr de maltosa en 100 cm³ verdaderos ó 12,58 gr en 100 cm³ Mohr; y en tubos de 20 cm, a la temperatura de 20°, cada grado Ventzke corresponde a 0,1255 gr de maltosa en 100 cm³ verdaderos y por consiguiente 1 gr de maltosa en 100 cm³ verdaderos dan una desviación de 7°,968 Ventzke, y en 100 cm³ de Mohr 7°,949.

Rafinosa: C₁₈H₃₂O₁₆ + 5 H₂O; tiene un poder rotatorio específico $[\alpha]_D^{20} = +104,5$ que es casi independiente de la temperatura y de la concentración: para la rafinosa anhidra sería +123,15; y 1° de círculo corresponde a 0,4785 gr de rafinosa hidratada en 100 cm³ verdaderos, leyendo con tubos de 20 cm; y 1 gr de rafinosa en 100 cm³ verdaderos da una desviación de 2°,09 de círculo. En el sacarímetro Ventzke el peso normal es de 16,576 gr en 100 cm³ Mohr ó 16,537 en 100 cm³ verdaderos; por lo tanto 1° Ventzke corresponde a 0,16576 gr de rafinosa en 100 cm³ Mohr y 1 gr de rafinosa disuelto en 100 cm³ Mohr da una desviación de 6°,033 Ventzke, empleando tubo de 20 cm.

(1) El *licor de Fehling* se obtiene mezclando, al ir a emplearlo, volúmenes iguales de las dos soluciones siguientes: a) 69,278 gr de sulfato de cobre cristalizado puro (CuSO₄ + 5 H₂O) desecado al aire hasta peso constante, disuelto en agua hasta formar exactamente el volumen de un litro; b) 346 gr de sal de Seignette (tartrato sódico potásico) y 100 gr de hidrato sódico, sólido, puro, disueltos en agua hasta formar exactamente el volumen de un litro. No reduciendo la sacarosa al licor de Fehling, ese azúcar debe invertirse previamente y a este fin se disuelven 9,5 gr en 700 cm³ de ácido clorhídrico 1/2 normal, se calienta durante media hora en baño maría a la temperatura de 75°, se neutraliza con sosa cáustica y se lleva el volumen a un litro. Así se obtiene una solución de azúcar invertido pronta para el ensayo, pero debe tenerse presente que 100 partes de azúcar invertido corresponden a 95 de sacarosa.

El ensayo por el reactivo de Fehling puede llevarse a cabo por vía volumé-

No-azúcar, densidad aparente, densidad real y cociente de pureza.

En el azúcar y en las soluciones se distingue industrialmente y comercialmente la cantidad de verdadera sacarosa, el agua y el *no-azúcar* (es decir, todo lo que no es azúcar, por ejemplo sales y sustancias orgánicas varias).

El sacarómetro de Brix está graduado con soluciones puras de azúcar y por lo tanto da resultados tanto más erróneos cuanto más impuras son las soluciones azucaradas probadas. Llamóse *densidad aparente* la indicada por el densímetro en los líquidos aunque estén impuros, y se denomina *densidad real* la correspondiente al verdadero contenido en azúcar, determinado por análisis directos (con el polarímetro o con el reactivo de Fehling, después de la inversión). La diferencia entre las densidades aparente y real, expresadas en grados Brix, indica el *no-azúcar* en grados Brix, mientras la razón de la densidad real a la densidad aparente, expresadas en grados Brix, recibe el nombre de *cociente de pureza* y multiplicado por 100 expresa el tanto por ciento de azúcar puro contenido en la solución, independientemente del agua.

Cuando se debe analizar una mezcla de varios azúcares se deben practicar diversos ensayos ópticos y químicos al mismo tiempo para deducir,

trica o por vía ponderal, sobre soluciones azucaradas reducidas a una concentración de 1 %, aproximadamente (con ensayos preliminares) y siguiendo escrupulosamente en los detalles las siguientes instrucciones para el *ensayo volumétrico*: En un matraz de Erlenmeyer se lleva a la ebullición 40 cm³ de agua adicionados de 10 cm³ de licor de Fehling (es decir, 5 cm³ de cada solución componente), se agrega de una vez una cantidad medida (4-5 cm³) de solución azucarada, contenida en una bureta, se vuelve a producir la ebullición, y se deja hervir durante cierto tiempo (2 minutos para la glucosa o para el azúcar invertido, 4 minutos para la maltosa y 6 para la lactosa), se separa luego la llama, se filtran algunas gotas del líquido con doble filtro, el filtrado se acidula con un poco de ácido acético y se agrega una gota de ferrocianuro potásico: si se obtiene una coloración roja, será señal de que se debe repetir el ensayo con mayor cantidad de solución azucarada, pero si no hay coloración roja convendrá repetir el ensayo con menor cantidad de solución de azúcar. Van repitiéndose esos ensayos hasta que entre los dos últimos, uno con exceso y otro con deficiencia de azúcar, exista una diferencia no superior a $\frac{1}{10}$ de cm³; el promedio de esos dos valores sirve para calcular la riqueza en azúcar de la solución estudiada, teniendo en cuenta que 100 cm³ de licor de Fehling (diluido después con 4 volúmenes de agua) corresponden a 0,4945 gr de glucosa, o a 0,533 de levulosa, o a 0,515 de azúcar invertido, o a 0,740 de maltosa, o a 0,676 gr de lactosa (hidratada).

El *ensayo ponderal* con el reactivo de Fehling se practica del modo siguiente (método de *Allihn*): se hierven en un vaso 60 cm³ de reactivo de Fehling diluidos con 60 cm³ de agua destilada hervida, luego se añaden 25 cm³ de la solución azucarada que se analiza, reducida previamente a la dilución de 1 %, aproximadamente, se calienta otra vez hasta la ebullición y ésta se prolonga por un tiempo variable (2 minutos para la glucosa, levulosa y azúcar invertido, 4 minutos para la maltosa y 6 minutos para la lactosa); se filtra en seguida, aspirando, en un tubo *Allihn* tarado, con amianto seco en el fondo de la parte más ancha (de 12 cm de longitud y con el diámetro de 2 cm, mientras la parte estrecha está formada por un tubo de 7 cm de longitud y de 6 mm de diámetro), se lava después repetidamente el óxido de cobre recogido sobre el amianto, con 300 ó 400 cm³ en total de agua caliente hervida, se vuelve a lavar dos o tres veces con alcohol y otras dos o tres veces con éter, se deseca en la estufa, se calcina y se oxida ligeramente en corriente de aire, se deja enfriar, se hace pasar una corriente de hidrógeno puro, seco, y se calienta con llama pequeña el amianto, en el tubo, hasta que el óxido

por vía directa o indirecta, la cantidad de cada uno de los componentes (*Villavecchia*, Quim. anal. aplic., tomo II) (1).

de cobre está completamente reducido a cobre metálico; cuando no se forma más agua se deja enfriar en corriente de hidrógeno, después en desecador y finalmente se pesa. Del peso de cobre se deduce, con tablas especiales, como la siguiente, la cantidad de los diversos azúcares.

Cobre mg	Glucosa mg	Azúcar invertido mg	Maltosa mg	Lactosa mg	Cobre mg	Glucosa mg	Azúcar invertido mg	Maltosa mg	Lactosa mg	Cobre mg	Glucosa mg	Azúcar invertido mg	Maltosa mg	Lactosa mg
30	16	—	25,3	—	155	79,1	81,6	135,9	112,6	280	145,5	151,9	247,8	208,3
35	18,5	—	29,6	—	160	81,7	84,3	140,4	116,4	285	148,3	154,9	252,2	212,3
40	20,9	—	33,9	—	165	84,3	87,0	144,9	120,2	290	151,0	157,8	256,5	216,3
45	23,4	—	38,3	—	170	86,9	89,7	149,4	123,9	295	153,8	160,8	261,1	220,3
50	25,9	—	42,6	—	175	89,5	92,4	153,8	127,8	300	156,5	163,8	265,5	224,4
55	28,4	—	47,0	—	180	92,1	95,2	158,3	131,6	305	159,3	166,8	269,9	228,3
60	30,8	—	51,3	—	185	94,7	97,8	162,7	135,4	310	162,0	169,7		232,2
65	33,3	—	55,7	—	190	97,3	100,6	167,2	139,3	315	164,8	172,7		236,1
70	35,8	—	60,1	—	195	100,0	103,4	171,6	143,1	320	167,5	175,6		240,0
75	38,3	—	64,5	—	200	102,6	106,3	176,1	146,9	325	170,3	178,6		243,9
80	40,8	—	68,9	—	205	105,3	109,1	180,5	150,7	330	173,1	181,6		247,7
85	43,4	—	73,2	—	210	107,9	111,9	185,0	154,5	335	175,9	184,7		251,6
90	45,9	46,9	77,7	—	215	110,6	114,7	189,5	158,2	340	178,7	187,8		255,7
95	48,4	49,5	82,1	—	220	113,2	117,5	193,9	161,9	345	181,5	190,8		259,8
100	50,9	52,1	86,6	71,6	225	115,9	120,4	198,4	165,7	350	184,3	193,8		263,9
105	53,5	54,8	91,0	75,3	230	118,5	123,2	202,9	169,4	355	187,2	196,8		268,0
110	56,0	57,5	95,5	79,0	235	121,2	126,0	207,4	173,1	360	190,0	199,8		272,1
115	58,6	60,1	99,9	82,7	240	123,9	128,9	211,8	176,9	365	192,9	203,0		276,2
120	61,1	62,8	104,4	86,4	245	126,6	131,8	216,3	180,8	370	195,7	206,1		280,5
125	63,7	65,5	108,9	90,1	250	129,2	134,6	220,8	184,8	375	198,6	209,2		284,8
130	66,2	68,1	113,4	93,8	255	131,9	137,5	225,3	188,7	380	201,4	212,4		289,1
135	68,8	70,8	117,9	96,6	260	134,6	140,4	229,8	192,5	385	204,3	215,5		293,4
140	71,3	73,5	122,4	101,3	265	137,3	143,2	234,3	196,4	390	207,1	218,7		297,7
145	73,9	76,1	126,9	105,1	270	140,0	146,1	238,8	200,3	395	210,0	221,8		302,0
150	76,5	78,9	131,4	108,8	275	142,8	149,0	243,3	204,3	400	212,9	224,9		306,3

(1) Si en la mezcla existen sólo sacarosa y otro azúcar, se disuelven p gramos de mezcla en 100 cm³ de agua y se obtiene una polarización P ; si representamos por a_1 la desviación de 1 gr de sacarosa en 100 cm³ de agua y por a_2 la de 1 gr del azúcar mezclado, se obtendrán las cantidades x e y de sacarosa y del otro azúcar por las fórmulas (I) $x = \frac{P - a_2 p}{a_1 - a_2}$; (II) $y = \frac{a_1 p - P}{a_1 - a_2}$ deducidas de estas otras: (III) $x + y = p$, (IV) $a_1 x + a_2 y = P$. Para los valores a_1 a_2 y P se deben tener en cuenta los signos (+ ó -).

A) En el caso especial de una mezcla de sacarosa y de glucosa se pueden determinar los componentes x e y de diversos modos:

a) La glucosa (y) se determina con el licor de Fehling, y entonces de la fórmula IV se deduce: (V) $x = \frac{P - a_2 y}{a_1}$. Cuando la glucosa existe en mínima cantidad se determina de preferencia con el reactivo de *Soldaini* porque la sacarosa

Las *cenizas totales* de un azúcar se determinan pesando 3 gr en cápsula de platino tarada, plana, provista de espátula; se humedece con unas

reduce un poco el licor de Fehling; el licor de Soldaini se obtiene disolviendo en agua 150 gr de bicarbonato potásico + 104,4 gr de carbonato neutro de potasio + 100 cm³ de la solución de sulfato de cobre empleada en la preparación del reactivo de Fehling, y añadiendo agua hasta formar 1 litro.

β) Se polariza la solución de la mezcla (=P), se invierte la sacarosa y se polariza de nuevo (=P₁); siendo a₂ la desviación de 1 gr de azúcar invertido (= -1,191) y sabiendo que 1 gr de sacarosa da 1,053 gr de azúcar invertido, tendremos: (VI) 1,053 a₂ x + a₂ y = P₁ y por lo tanto (VII) x = $\frac{P - P_1}{a_1 - 1,053 a_2}$ y

(VIII) y = $\frac{a_1 P_1 - 1,053 a_2 P}{a_2 (a_1 - 1,053 a_2)}$. Siendo a₁ = 3,839 y a₂ = 3,057, tendremos:

(IX) x = $\frac{P - P_1}{5,093}$ y (X) y = $\frac{3,839 P_1 + 1,254 P}{5,093 \times 3,057}$; así se obtiene la cantidad de los dos

azúcares en p gramos de substancia, y los respectivos %, serán (XI) X = $\frac{100 x}{p}$

y (XII) Y = $\frac{100 y}{p}$. Para *sacarosa* y *levulosa* se hace a₂ = -5,439 y por tanto

y = $\frac{-3,839 P_1 - 1,254 P}{27,701}$, para *sacarosa* y *azúcar invertido* a₂ = -1,191 y

entonces el denominador en vez de 27,701 es 6,066; para mezclas de *sacarosa*

y *maltosa* a₂ = 7,949 e y = $\frac{3,839 P_1 + 1,254 P}{5,093 \times 7,949}$; para *sacarosa* y *lactosa hidra-*

tada a₂ = 3,035.

γ) Se determina primero la glucosa con el licor de Fehling y después, sobre otra porción de solución, se invierte la sacarosa y se determina de nuevo con el reactivo de Fehling el azúcar reductor formado; de la diferencia se deduce el azúcar invertido, que multiplicado por 0,95 da la sacarosa.

B) Cuando se tiene una *mezcla de sacarosa y rafinosa* se determina la polarización (P) antes y (P₁) después de la inversión, y conociendo las rotaciones a₁ y a₂ de 1 gr de cada uno de azúcares y a₃ y a₄ de 1 gr de cada uno de los respectivos productos de inversión tendremos:

$$(XIII) a_1 x + a_2 y = P_1 \text{ y } (XIV) 1,053 a_3 x + 1,036 a_4 y = P$$

de donde se deducen los valores de x e y sabiendo que a₁ = 3,839, a₂ = 7,11; 1,053 a₃ = -1,254, 1,036 a₄ = 3,643 y por consiguiente x = $\frac{0,5124 P - P_1}{3,2211}$;

y = $\frac{1,254 P + 3,839 P_1}{22,9}$. Para la determinación de la rafinosa por medio de la fenilhidrazona, aun en presencia de sacarosa o de azúcar invertido, véase *Rafinosa* (pág. 823).

C) Cuando están mezclados dos azúcares reductores y no existen sacarosa ni rafinosa, basta polarizar y aplicar las fórmulas I-IV; si también existe alguna substancia no azucarada, hay que determinar además el número de cm³ (F) de reactivo de Fehling reducidos por el peso p de substancia; indicando con b₁ y b₂ los cm³ de reactivo de Fehling reducidos por 1 gr de cada uno de los dos azúcares disueltos en 100 cm³ de agua, tendremos: (XV) a₁ x + a₂ y = P; b₁ x + b₂ y = F y por lo tanto

(XVI) x = $\frac{b_2 P - a_2 F}{a_1 b_2 - a_2 b_1}$, y = $\frac{a_1 F - b_1 P}{a_1 b_2 - a_2 b_1}$. En el caso de una *mezcla de glucosa* y

levulosa se tienen los siguientes valores: a₁ = 3,057, a₂ = -5,439, b₁ = 202,4 y b₂ = 186; por lo tanto x = $\frac{186 P + 5,439 F}{1669}$, y = $\frac{3,057 F - 202,4 P}{1669}$. Para *mezclas*

de glucosa y *maltosa* varían a₁ = 7,940 y b₂ = 135; para *mezclas de azúcar invertido* y *maltosa* quedan fijos los dos valores últimos de a₂ y b₂, y a₁ = 1,191, b₁ = 194; en las *mezclas de glucosa* y *lactosa* a₁ = 3,057 a₂ = 3,035, b₁ = 202,4 y b₂ = 148; para *azúcar invertido* y *lactosa*, de los últimos valores cambian a₁ = -191 y b₁ = 194.

gotas de ácido sulfúrico concentrado, se carboniza sobre baño de arena, removiendo la masa, y se incinera en mufla al rojo oscuro (unos 700°) de manera que las cenizas no lleguen a fundir; del peso de las cenizas sulfatadas se resta el 10 % para corregir el aumento debido a la formación de sulfatos; con tabla especial se puede deducir también la cantidad de cenizas solubles.

El agua se determina calentando 5-10 gr de azúcar en cápsula plana de vidrio cubierta con vidrio de reloj, a la temperatura de 105-110° por 2 horas y aun más, hasta peso constante. Restando de 100 el agua y el

D) En el caso de una mezcla de sacarosa (x) y glucosa y levulosa (y y z), que forman un peso p disuelto en 100 cm³, indicando con a_1 a_2 a_3 las rotaciones de 1 gr de cada azúcar en 100 cm³ y con a_4 la rotación de 1 gr de azúcar invertido, y luego con b_1 y b_2 los cm³ de reactivo de Fehling reducidos por 1 gr de cada azúcar reductor y con P y P_1 las polarizaciones antes y después de la inversión, y finalmente con F los cm³ de reactivo de Fehling reducidos por el peso p de substancia, tendremos las siguientes ecuaciones:

$$(XVII) P = a_1x + a_2y + a_3z; \quad P_1 = 1,053 a_4x + a_2y + a_3z; \quad F = b_1y + b_2z$$

que se resuelven como de ordinario; así de las dos primeras se obtiene el valor de la sacarosa $x = \frac{P - P_1}{a_1 - 1,053 a_4}$ que corresponde a la fórmula VII; hallado x se tiene:

$$(XVIII) a_2y + a_3z = P - a_1x \quad \text{y} \quad b_1y + b_2z = F$$

que son análogas a la fórmula XV y permiten obtener los valores de y y z ; resolviendo el sistema tendremos: $x = \frac{P - P_1}{5,093}$; para y y z hay analogía con la fórmula XVI (disminuyendo la polarización P en la rotación de la sacarosa 3,839 x) y así $y = \frac{233 P + 714 P_1 + 27,7 F}{8500}$, $z = \frac{15,57 F - 254 P - 777 P_1}{8500}$. Para una mezcla de sacarosa (x) azúcar invertido (y) y lactosa (z) se deduce como antes la sacarosa y luego $y = \frac{15,46 F - 185,6 P - 568 P_1}{3896}$, $z = \frac{6,066 F + 243 P + 745 P_1}{3896}$.

Ejemplos prácticos. 26,048 gr de azúcar o de mezcla se disuelven en un matracito de 100 cm³, y si la solución tiene color, se agrega gota a gota solución de acetato básico de plomo (10-30 gotas) hasta que ya no produce enturbiamiento; entonces se agrega agua hasta tener el volumen de 100 cm³, se filtra a través de un filtro seco, se agrega, si es preciso, una gota de ácido acético para volver más límpida la solución y se polariza en tubo de 20 cm.

Si se quiere eliminar el exceso de acetato de plomo se lleva a volumen en el matracito, no con agua, sino con solución saturada de sulfato sódico.

En el caso de una mezcla de sacarosa y azúcar invertido, si la solución del peso normal da una rotación de +24 antes de la inversión y -27 después de la inversión, la cantidad de sacarosa en 100 cm³ de solución será $\frac{24 + 27}{5,093} = 10,01$ y la cantidad de azúcar invertido será: $\frac{3,839 \times 27 - 1,254 \times 24}{6,066} = 12,12$.

Si existen también otros azúcares, se determina el azúcar invertido con el reactivo de Fehling, haciendo ensayos preliminares para conocer aproximadamente cuánto azúcar invertido existe y entonces se toma una cantidad tal de solución que contenga unos 0,2 gr de azúcar invertido y se efectúa la determinación con 50 cm³ de reactivo de Fehling por vía ponderal. El resultado se corrige ligeramente según una tabla de Meissel y Hiller por la influencia de la sacarosa sobre el reactivo de Fehling, en el caso de análisis de sacarosa, en que el azúcar invertido está siempre presente en cantidades relativamente pequeñas ante el gran predominio de la sacarosa inalterada.

azúcar determinados, se obtiene el % de *no-azúcar total*, y restando de éste las cenizas, se obtiene el *no-azúcar orgánico*. La *alcalinidad* del azúcar se determina con ácido sulfúrico decinormal sobre 20,5 gr de substancia disuelta en agua y en presencia de fenolftaleína; el resultado se calcula para expresarlo en gramos de CaO por 100 gramos de azúcar.

Depuración de las aguas residuarias de las azucareras. Las aguas que deben ser depuradas, por hallarse muy sucias y tender a fermentar, son las que se obtienen al vaciar y al lavar los difusores, las de las prensas de pulpas, y en parte las de lavado de las remolachas. Las primeras contienen hasta 5 ‰ de substancias en suspensión y 6 a 8 ‰ de materias orgánicas disueltas, con 3 ‰ aproximadamente de azúcar; tienen mal olor y en general está prohibido por los reglamentos de higiene verterlas sin depurar en los cauces de los ríos.

La depuración química (con cal u óxido o sulfato de hierro) es costosa e insuficiente; la mecánica, de filtración, para retener las substancias en suspensión, es algo útil, pero no resuelve el problema más que en parte. La depuración biológica (*Quím. inorg.*, tomo I, pág. 351) precedida de una filtración y de una aireación (omitiendo la fosa séptica) da resultados conjuntamente mejores que los otros procedimientos, aunque no enteramente satisfactorios (se elimina de 40 a 70 ‰ de substancias orgánicas). Las bacterias destructoras de la sacarosa son en especial la *Leconostoc* y la *Clostridium*. El problema de la completa depuración de las aguas residuarias de las azucareras no está resuelto todavía.

G. Q. Ruata (1913) refiere que en la azucarera de Bolonia, donde se elaboran diariamente, durante 65 a 70 días, 13000 a 16000 quintales de remolacha, se consumen 5500 litros de agua de río por minuto para el transporte de las remolachas, 1500 litros por minuto para el lavado y un poco de agua pura de pozo para la elaboración. Cada 24 horas se producen unos 500 m³ de agua de las prensas (con 3,11 ‰ de substancias orgánicas en disolución y 3,69 ‰ de substancias en suspensión) y unos 1800 m³ de agua de lavado de los difusores (con 6,40 ‰ de substancias orgánicas en disolución y 0,97 ‰ de substancias en suspensión) a la temperatura de 40-50°. Estas aguas fácilmente fermentaban y daban pésimos olores de putrefacción, y si se vertían en el canal Navile producían la muerte de los peces, daban emanaciones fétidas y se infiltraban en los pozos próximos contaminando sus aguas. Sometidas a filtración en un aparato de red *May*, antes de descargarlas en el Navile, contenían todavía 2,73 ‰ de substancias disueltas y 0,94 ‰ de substancias suspendidas. Las aguas para el transporte de las remolachas, que son las más abundantes, no ocasionan inconveniente alguno ni aun en días muy cálidos.

C. Exatriosas

Rafinosa (o melitriosa) C₁₅H₃₂O₁₆ + 5 H₂O. Forma hermosos cristales apuntados, con poder rotatorio muy elevado ($[\alpha]_D^{20} = +104,5$) y la sacarosa que contiene rafinosa se presenta en cristales apuntados y tiene un poder rotatorio más elevado, llamándola por esto los alemanes *spitzenzucker* o

pluszucker. Es una exatriosa, pues puede adicionar 2 moléculas de agua y formar en partes iguales d-glucosa, d-fructosa y galactosa. Puede obtenerse, con precaución, y mejor con las enzimas comunes, una descomposición intermedia, es decir, en d-fructosa y *melibiosa* (isómera de la lactosa) la cual después da d-glucosa y galactosa.

La rafinosa se encuentra con la sacarosa en la remolacha y en ciertas cosechas es más abundante que de ordinario; parece ser que se forma en la separación del azúcar de las melazas por medio de la estronciana, puesto que en los últimos jarabes de esta operación se halla hasta el 20 %.

La rafinosa no da las reacciones de las monosas (reducción del licor de Fehling, etc.) y por lo tanto no contiene grupos carbonílicos libres y su fórmula racional (véase *Maltosa*) será:



mientras la *melibiosa* (como la lactosa), que contiene un grupo carbonílico libre y da las reacciones de las monosas, se podrá representar por la fórmula racional $\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \\ \text{galactosa} \qquad \qquad \text{glucosa} \end{array}$; lo cual significa que la rafinosa en

su descomposición se desdobra comúnmente primero por el punto en que existe el enlace carbonílico (entre glucosa y fructosa); si así no fuese, se obtendría una biosa sin grupos carbonílicos libres y que no daría la reacción de las monosas. En efecto, *C. Neuberg* (1907) por acción de la emulsina sobre la rafinosa ha obtenido galactosa y azúcar de caña (que no da la reacción de las monosas), de modo que debe haber ocurrido el desdoblamiento por el extremo opuesto de la molécula y este hecho es importante porque parece confirmar la hipótesis de *Herzfeld* de que en las remolachas se forma la rafinosa por la sacarosa y la galactosa procedente del desdoblamiento de las substancias pécticas, probablemente por la acción de una antiemulsina.

Para determinar cuantitativamente la rafinosa en presencia de azúcar de caña y de azúcar invertido, además del método óptico antes expuesto (página 820, nota), *Ofner* (1907) propuso extraer toda la rafinosa con alcohol metílico puro; se evapora el alcohol, se hidroliza el jarabe restante, durante 3 horas en baño maría, con ácido sulfúrico al 3 % y después se precipita toda la galactosa formada en estado de metilfenilhidrazona completamente insoluble y fácilmente ponderable; calculando la galactosa y multiplicando por 3 se obtiene la primitiva cantidad de rafinosa. La determinación exacta de la rafinosa en el azúcar, que contiene casi siempre menos de 0,5 %, es muy difícil, y entonces estas pequeñísimas cantidades se consideran con probabilidad presentes si la razón entre el *no-azúcar* y las cenizas es inferior al 1,5.

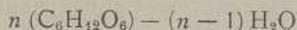
D. Exatetrosas

Manotetrosa $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_{21}$. Se encuentra en la manita y por hidrólisis da 2 moléculas de galactosa, una de fructosa y una de glucosa.

E. Poliosas superiores

(Almidón, dextrina, goma, glicógeno, celulosa)

Son poco o nada dulces, y son amorfas y algunas insolubles en agua. Por hidrólisis dan o sólo pentosas o sólo exosas y rara vez dan pentosas y exosas simultáneamente. Su molécula es muy grande (pero no se conoce el peso molecular) y puede representarse por la siguiente fórmula general:

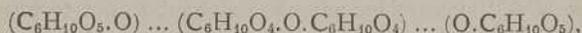


Si n es muy grande, la fórmula se aproxima a $(C_6H_{10}O_5)_n$, como resulta del análisis.

Almidón $(C_6H_{10}O_5)_x$

Hemos explicado ya cómo el almidón toma origen en los organismos vegetales (págs. 202 y 698) y cómo pasa de las hojas, donde se forma por acción de la clorofila y de la luz, a los depósitos de reserva de las mismas plantas (tubérculos, semillas, etc.). En las criptógamas sin clorofila no se forma almidón. Es un hidrato de carbono en forma de granos blancos insolubles en agua, tanto en la fría como en la caliente, aunque en esta última se hinchan para formar una cola y una especie de solución coloidal, llamada *engrudo de almidón*, que con soluciones diluídas de yodo se tiñe de azul intenso (característico). El engrudo de almidón con los ácidos se disuelve formando glucosa (pág. 709) y con la diastasa (págs. 203, 213 y 304) se disuelve también engendrando poliosas intermedias de moléculas menos complejas (dextrina) y después maltosa e isomaltosa.

El almidón no da las reacciones de las monosas (reactivo de Fehling, fenilhidracina, etc.) porque no contiene grupos carbonílicos libres y por lo tanto su fórmula racional (págs. 695 y 721) sería:



donde se ve un solo enlace dicarbonílico, quizás central, y no es posible admitir, p. ej. dos, porque por desdoblamiento se debería poder obtener con la d-glucosa otra substancia con dos grupos carbonílicos, la cual hasta ahora no se ha logrado preparar.

La magnitud molecular no está todavía determinada, pero debe de ser grandísima y según *Szpienski* la fórmula sería $C_{216}H_{360}O_{180}$, es decir, la condensación de 12 núcleos C_{18} ...

Según el vegetal de que el almidón procede, varía la forma de los gránulos, de suerte que es posible reconocer su origen observándolos al microscopio (aumento de 200 diámetros, figs. 340 a 347) (1) y sirviéndose si

(1) Diversas variedades de almidón pueden tener granos de forma semejante entre sí, pero en estos casos se distinguen todavía por el diverso tamaño medio del mismo gránulo, a pesar de que en todas las variedades de almidón existen en mayor o menor abundancia gránulos mucho más pequeños que el promedio, a

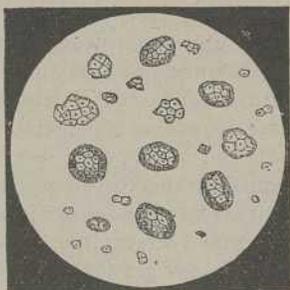


Fig. 340.—Almidón de arroz.

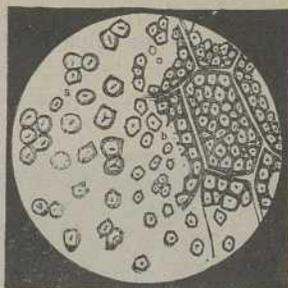


Fig. 341.—Almidón de maíz.

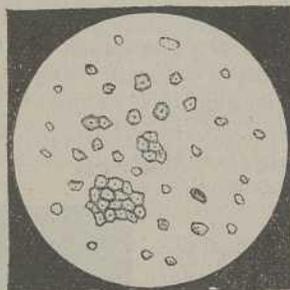


Fig. 342.—Almidón de alforfón.

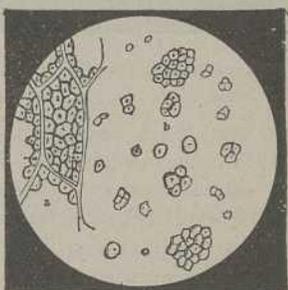


Fig. 343.—Almidón de avena.

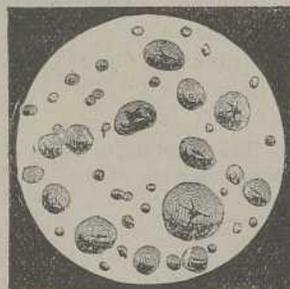


Fig. 344.—Almidón de centeno.

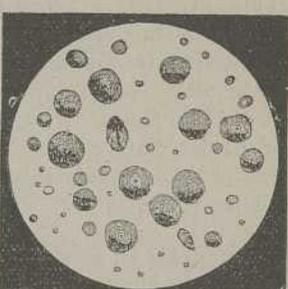


Fig. 345.—Almidón de trigo.

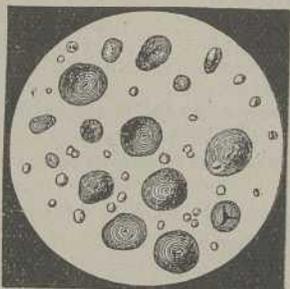


Fig. 346.—Almidón de cebada.



Fig. 347.—Fecula de patata.

es preciso de luz polarizada con los nicoles cruzados para reconocer los gránulos de fécula de patata, los cuales, por poseer una estratificación sobre núcleo excéntrico, aparecen atravesados por dos bandas negras (fig. 348) cruzadas con cierta oblicuidad, mientras los otros gránulos de almidón,

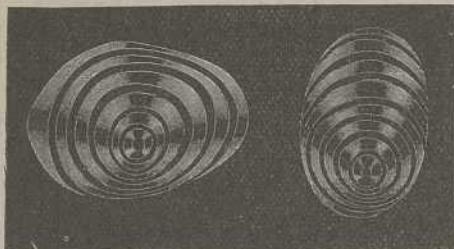


Fig. 348.—Fécula de patata a la luz polarizada.

estratificados sobre núcleo central, se comportan también como cristales birrefringentes, pero las bandas negras forman una cruz rectangular, muy visible en los gránulos de almidón de trigo (fig. 349). Las estratificaciones de los gránulos de almidón se hacen más visibles al microscopio bañándolos con una solución diluida de ácido crómico y un poco de ácido sulfúrico, y entonces aparecen también a veces bandas negras radiales. H. Pringsheim y F. Eissler (1913), por la acción del *Bacillus macerans*, obtuvieron dos dextrinas, α y β solubles en agua y un tercer producto mucilaginoso que cristaliza en tablas.

Comercialmente se da el nombre de *almidón* al obtenido de los cereales, de las leguminosas, de las bellotas, de las castañas, etc., y se llama *fécula* al extraído de los tubérculos de patata, de las raíces de manioca, de maranta (arrurruz o arrow-root), de los tallos de palma, de la médula de sagú, etc., pero químicamente no existe diferencia alguna. La harina de estas plantas contiene más o menos gluten (trigo, 12%; arroz, 3 a 5%). De 100 Kg de trigo se pueden obtener 55-65 de almidón; del maíz, 60-65; del arroz, 70-73; del centeno, 45%; de la avena, 32%; de la cebada, 38%; de las judías, guisantes y lentejas, aproximadamente 38% (1).



Fig. 349.—Almidón de trigo a la luz polarizada.

veces agrupados en mamelones ovoides o en racimo (p. ej. en el arroz, en la avena, etc.) He aquí el tamaño, en micromilímetros, a cuyo alrededor oscila más comúnmente el diámetro de los gránulos de los diversos almidones:

1. Trigo gránulos grandes más comunes = 26-29 μ , gránulos pequeños 7 μ
2. Cebada " " " = 20 " " " 4 1/2 "
3. Centeno " " " = 36 " " " 6 "
4. Patata (fécula) " " " = 60-80 " " " 20 "
5. Arroz cada racimo de varios gránulos = 20 " un gránulo 5 "
6. Avena " " " = 30 " " " 8 "
7. Maíz gránulos grandes más comunes = 18-20 " gránulos pequeños 5 "
8. Trigo sarraceno (alforfón) " = 9 (poliédricos) " 5 "

(1) He aquí la composición media de las patatas, del trigo y del arroz:

	agua	almidón	substancias extractivas no azoadas	celulosa	grasa	albuminoides	cenizas
Patatas	76,0%	18,7%	1,0%	0,8%	0,2%	2,1%	1,2%
Trigo	13,5	64,0	3,8	2,5	2,0	12,5	1,7
Arroz	13,1	76,8%		0,6	0,6	7,8	1,0

Fécula de patata. El peso específico de la fécula de patatas, secada al aire, es de 1,5029; secada a 100° es de 1,6330.

Calentada a más de 160° se transforma en dextrina.

Especialmente en la fécula de patata se encuentra como componente constante, que no se logra eliminar a pesar de todas las purificaciones, 0,165 % de anhídrido fosfórico correspondiente a 0,35 % de cenizas, y recientes trabajos con-

dujeron a admitir para el almidón un complejo molecular $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot PO \begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ O \\ \diagup \\ O \end{matrix} Ca$ en el cual el valor de n sería 260.

Análisis del almidón y de las sustancias amiláceas: La *humedad* se determina calentando 10 gr de substancia, en cápsula tarada, durante una hora a 40-50° y durante 4 horas a 120°. Un buen almidón o fécula contiene menos de 20 % de humedad. La *acidez* se determina sobre 25 gr de fécula con 30 cm³ de agua y valorando durante la agitación con solución $\frac{1}{10}$ normal de NaOH; como indicador se emplea el toque sobre papel de tornasol. Si a 100 gr de fécula corresponden 5 cm³ de solución $\frac{1}{10}$ normal de álcali, se considera la fécula como *débilmemente ácida*; si corresponde a 8 cm³ es *ácida*; y si a más es *muy ácida*.

Las *cenizas* de las féculas y de los almidones puros no exceden de 0,5 % y las mejores calidades dan menos de 0,2 %.

Witte (1904) perfeccionó el método de *Baumert* y *Bode* para determinar el almidón en cualquier harina de cereales en la forma descrita en la nota de la pág. 215.

Cuando la determinación del almidón debe hacerse en materiales exentos de celulosa, dextrina u otras substancias que con los ácidos dan substancias reductoras (pentosas, etc.), se puede emplear el método de *Märker-Morgen*: 3 gr de substancia se deslíen con 200 cm³ de agua caliente, se tratan con 15 cm³ de ácido clorhídrico (p. esp. 1,125) por dos horas y media en un recipiente que lleva superpuesto un simple tubo de reflujo de 1 m de longitud y sumergido en un baño maría hirviente. Una vez fría se neutraliza *casi* todo el ácido con sosa cáustica, dejando el líquido aún *débilmemente ácido*, se diluye luego hasta 500 cm³ y sobre 25 cm³ se determina la glucosa con el reactivo de Fehling (v. pág. 817). Para obtener la cantidad de almidón se multiplica por el factor 0,9 la cantidad de glucosa.

Para las fábricas de espíritu, en las cuales interesan todos los materiales que dan substancias fermentescibles, se usa el nuevo método de *Reinke*: 3 gr de substancia amilácea se calientan en una marmita de Lintner con 30 cm³ de agua y 25 cm³ de una solución de ácido láctico al 1 % por más de dos horas a 135°; después de enfriar a 70-80° se agregan 50 cm³ de agua caliente, se agita, se enfría a la temperatura ordinaria y se diluye hasta 250 cm³, se agita varias veces durante media hora y luego se filtra. 200 cm³ del filtrado se calientan con 15 cm³ de ácido clorhídrico (p. esp. 1,125) por más de dos horas en baño maría hirviente con tubo de reflujo; después se deja enfriar, se neutraliza *casi* todo el ácido, se diluye hasta 500 cm³ y se lleva a cabo sobre 25 cm³ la valoración con reactivo Fehling en la forma descrita.

El almidón se puede determinar también por el *método óptico de Effront*, del modo siguiente: 25 gr de almidón bien pulverizado se deslíen bien con 10 cm³ de agua y 15-20 cm³ de ácido clorhídrico (p. esp. 1,190). Al cabo de media hora se pasa con ácido clorhídrico (p. esp. 1,125) a un matraz de 100 cm³ y se agregan 5 cm³ de una solución al 4 % de fosfowolframato sódico, luego se completa el volumen, se agita y se filtra, para polarizar en tubo de 200 mm, o de 100 mm si la substancia fuese colorada.

El poder rotatorio del almidón según Lintner es $[\alpha]_D^{20} = 202^\circ$, y por lo tanto la concentración de la solución (para tubo de 200 mm) será $C = 0,2475 \alpha$, siendo α el ángulo leído en el polarímetro.

FABRICACIÓN (1). En Italia el almidón se extrae especialmente del arroz, del maíz, etc.; en Alemania se extrae casi exclusivamente de las

(1) La producción de patatas (*solanum tuberosum*) en las diversas naciones se indica en la siguiente tabla:

	Media anual de 1912 a 1917	Rendimiento medio por Ha de 1912 a 1917	1913	1918	1919	1920
<i>Produc. mund. Q.</i>	1436 607 481	—	1535 646 502	—	—	—
Alemania	500 683 797	148,6	541 211 460	—	—	—
Austria	106 173 267	99,6	115 519 419	—	—	—
Hungría	54 652 150	83,0	48 752 560	—	—	—
Bélgica	—	—	32 009 322	—	—	—
Dinamarca	9 177 179	146,2	10 697 000	—	—	—
España	27 484 400	79,4	—	—	—	—
Francia	133 342 750	86,9	129 849 590	—	—	—
Inglaterra	68 723 212	143,2	77 268 383	—	—	—
Italia } <i>produc.</i>	16 014 000	54,8	17 892 000	—	—	—
Italia } <i>import.</i>	—	—	36 820	—	—	—
Italia } <i>export.</i>	—	—	1 410 000	40 300	137 490	900 000
Noruega	6 922 335	173,3	7 048 437	—	—	—
Países Bajos	26 744 814	152,7	25 026 947	—	—	—
Rumanía	1 102 825	31,8	576 646	—	—	—
Rusia	300 732 270	65,0	358 943 464	—	—	—
Suecia	17 719 672	116,1	19 690 750	—	—	—
Suiza	6 480 000	134,3	7 250 000	—	—	—
Canadá	20 294 046	106,1	21 376 535	—	—	—
E. U. de Am.	98 372 286	66,0	90 227 844	—	—	—
Japón	8 214 660	100,5	7 113 765	—	—	—
Argentina	86 49 894	71,8	77 20 050	—	—	—
Chile	2 658 046	83,0	2 495 464	—	—	—
Australia	—	—	4 380 595	—	—	—
Nueva Zelanda	1 450 832	139,5	1 597 165	—	—	—

En Italia la superficie de terreno destinado al cultivo de patatas es de unas 295 000 Ha, de las cuales corresponden 30 000 al Piamonte, 13 000 a la Liguria, 17 000 a Lombardia, 14 000 al Véneto, 22 000 a Toscana, 84 000 a los Abruzos y Molise, 41 000 a Campania, 10 500 a las Marcas, 11 500 a Umbría, 16 000 a Calabria, 9 000 a la Emilia, 7 000 al Lacio, 8 500 a las Pullas, 6 500 a la Basilicata, etc.

En España la superficie destinada al cultivo de patatas según datos oficiales fué de 294,6 millares de Ha en 1918 y de 325,9 millares de Ha en 1919; la producción fué de 26 007 900 quintales en 1918 y de 27 493 200 en 1919. La exportación española de patatas fué de 17 266 835 Kg en 1918, 7 485 151 Kg en 1919, 88 691 24 Kg en 1920 por 1 330 386 ptas., dirigida especialmente a Melilla, Ceuta y Cuba.

En Alemania, dada la gran cantidad de patatas producidas, para evitar las sensibles pérdidas, hasta 15%, que se producen durante la conservación, por pudridura, helada, mohos, etc., desde hace algunos años se ha introducido y se extiende cada vez más el sistema de *desección de las patatas* para poderlas conservar por mucho tiempo inalteradas, ora para la alimentación humana, ora como forraje y para las fábricas de alcohol. Usanse dos procedimientos: o se hacen cocer ligeramente las patatas con vapor, para aplastarlas luego y desecar la masa farinácea sobre cilindros calentados con vapor, hasta reducir la humedad a unos 15%, o se cortan las patatas crudas en rodajas y se desecan luego con aire caliente en aparatos semejantes a los *Buttner* y *Meyer* para las rodajas de remolacha (v. pág. 746). En 1913 en Alemania se desecaron de este modo unos 2 millones de quintales de patatas en unos 500 desecadores, con un gasto en conjunto de aprox. una peseta por quintal.

En 1914 *Delbruck*, *Henneberg*, *Gölich* y *Hertigberg* han demostrado que para las patatas de forraje se obtiene una buena conservación sometiendo las patatas vaporizadas en el aparato *Henze* (pág. 215) a una fermentación ácida con cultivos de bacilos lácticos en lagares de cemento.

patatas. En todo caso, una buena fábrica de almidón debe poseer agua pura, fresca, poco dura y exenta de hierro.

Las patatas recién recolectadas, maduras, contienen aproximadamente 20 % de fécula (mínimo, 18 %; máximo, 21 %) y ésta se determina con suficiente exactitud, con un procedimiento físico muy notable, propuesto en 1837 por *Berg*, aplicado en 1845 por *Balling* y perfeccionado en 1880 por *Behrend*, *Märker* y *Mörger*. Existe, en efecto, una estrecha relación entre el peso específico de las patatas y su riqueza en fécula, y como se ha hallado que la diferencia entre la substancia seca total (*S*) de las patatas y el contenido en fécula (*F*) es constante (*no-almidón* $N = 5,752$ % por término medio), determinando la substancia seca se deduce la riqueza en almidón de $S - N = F$, y por otra parte, estableciendo por una sola vez la razón que existe entre *F* y el peso específico, se ha podido formar una tabla (1) que permite leer la cantidad de substancia seca o de almidón, habiendo determinado simplemente el peso específico, mediante la pérdida de peso que experimenta una cantidad dada de patatas (5 Kg) al introducirla en el agua (si en el seno del agua pesan, p. ej. 400 gr la pérdida de peso (*P*) será de 4600 gr y entonces $5000 : 4600 = 1,087$ peso específico, al cual, en la tabla, corresponde 21,2 % de substancia seca y 15,4 % de almidón). Con la balanza representada en las figuras 350 y 351 o con la romana de cesto de *Reimann* o de *Schwarzer* se pueden pesar fácilmente y con rapidez las patatas en el aire y en agua a 17°.5. Para el cálculo de los rendimientos prácticos, se debe restar 1,5 % del contenido resultante

(1) *Tabla de correspondencia entre el peso específico y la composición de las patatas.*

5 Kg de patatas en el aire, pesan en el agua gramos	Peso específico	Substancia seca %	Almidón %	5 Kg de patatas en el aire, pesan en el agua gramos	Peso específico	Substancia seca %	Almidón %	5 Kg de patatas en el aire, pesan en el agua gramos	Peso específico	Substancia seca %	Almidón %
375	1,080	19,7	13,9	480	1,106	25,2	19,4	585	1,132	30,8	25,0
380	1,081	19,9	14,1	485	1,107	25,5	19,7	590	1,134	31,3	25,5
385	1,083	20,3	14,5	490	1,109	25,9	20,1	595	1,135	31,5	25,7
390	1,084	20,5	14,7	495	1,110	26,1	20,3	600	1,136	31,7	25,9
395	1,086	20,9	15,1	500	1,111	26,3	20,5	605	1,138	32,1	26,3
400	1,087	21,2	15,4	505	1,112	26,5	20,7	610	1,139	32,3	26,5
405	1,088	21,4	15,6	510	1,113	26,7	20,9	615	1,140	32,5	26,7
410	1,089	21,6	15,8	515	1,114	26,9	21,1	620	1,142	33,0	27,2
415	1,091	22,0	16,2	520	1,115	27,2	21,4	625	1,143	33,2	27,4
420	1,092	22,2	16,4	525	1,117	27,4	21,6	630	1,144	33,4	27,6
425	1,093	22,4	16,6	530	1,119	28,0	22,2	635	1,146	33,8	28,0
430	1,094	22,7	16,9	535	1,120	28,3	22,5	640	1,147	34,1	28,3
435	1,095	22,9	17,1	540	1,121	28,5	22,7	645	1,148	34,3	28,5
440	1,097	23,3	17,5	545	1,123	28,9	23,1	650	1,149	34,5	28,7
445	1,098	23,5	17,7	550	1,124	29,1	23,3	655	1,151	34,9	29,1
450	1,099	23,7	17,9	555	1,125	29,3	23,5	660	1,152	35,1	29,3
455	1,100	24,0	18,2	560	1,126	29,5	23,7	665	1,153	35,4	29,6
460	1,101	24,2	18,4	565	1,127	29,8	24,0	670	1,155	35,8	30,0
465	1,102	24,4	18,6	570	1,129	30,2	24,4	675	1,156	36,0	30,2
470	1,105	24,8	19,0	575	1,130	30,4	24,6	680	1,157	36,2	30,4
475	1,105	25,0	19,2	580	1,131	30,6	24,8	685	1,159	36,4	30,6

de la tabla, porque en la elaboración una porción de la fécula se transforma en azúcar soluble y una pequeña cantidad puede hallarse contenido en tal forma en las patatas no muy maduras, o demasiado viejas. La limpieza de las patatas en las fábricas de fécula es *muy importante* y se lleva a

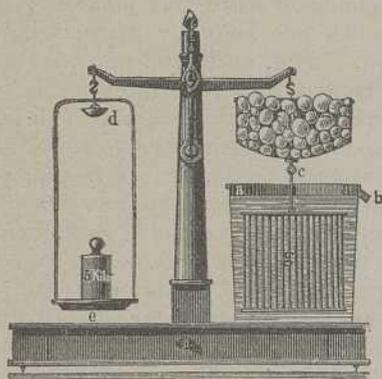


Fig. 350.

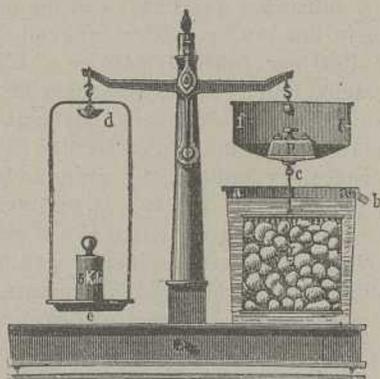


Fig. 351.

cabo en diversos tipos de máquinas. El primer baño, para separar la tierra y las piedras que en conjunto forman 8% , se puede efectuar con la máquina representada en la página 215, figura 105, o bien en los canales transportadores, como en las fábricas de azúcar (pág. 736, fig. 270) y elevándolas por tornillos inclinados a canales de palastro agujereados (pág. 737, fig. 272) y repitiendo el lavado con abundantes chorros de agua en largas cubas con espátulas agitadoras, provistas a veces de cepillos, con fondo cóncavo agujereado (fig. 352: lavadora Siemens) y en algunos casos con batidores como los de las remolachas (pág. 736 y 737 figs. 271 y 272). Las patatas se mueven en sentido contrario de la corriente de agua, la cual penetra limpia por el extremo por donde salen las patatas lavadas. Laborando 400 quintales de patatas en las 24 horas el consumo medio de agua es de 20m^3 por hora.

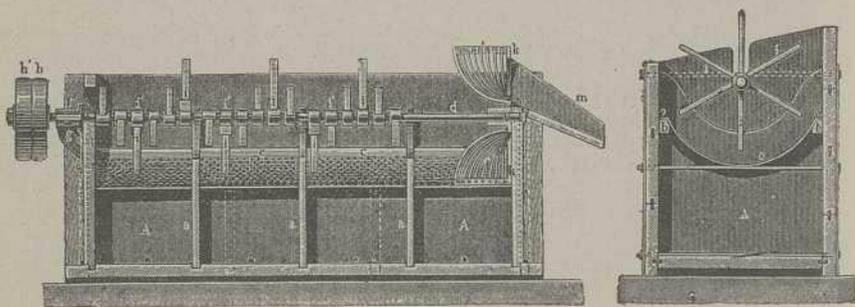
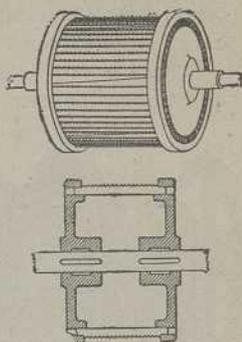


Fig. 352.

Las *escofinas* o *rallos* para transformar las patatas en papilla rompiendo todas las células que contienen los gránulos de almidón, consisten en varias láminas de acero, dentadas como sierras, dispuestas exactamente y fijadas radialmente alrededor de un tambor de 50-60 cm de

diámetro, que gira (figs. 353 y 354) con una velocidad de 800-1000 vueltas por minuto. Este cilindro, situado en una caja cilíndrica, forma el rallo *Angele* (fig. 355) y a veces también la envoltura está internamente dentada (figura 356: rallo *Schmidt*) de suerte que las patatas de la tolva, empujadas hacia el cilindro de sierras mediante un compresor de madera *A* graduable, son disgregadas finamente y la papilla arrastrada por entre las dos superficies de sierras. Un chorro intenso de agua limpia sin cesar las sierras y arrastra a un depósito inferior la pulpa finísima. Esta, supuesta privada de almidón (de 100 quintales de patatas se obtienen 3 a 4 quintales de residuos secos) contiene todavía células amiláceas inalteradas que ocasionarían una pérdida de 2-3 % de almidón; por esto se



Figs. 353 y 354.

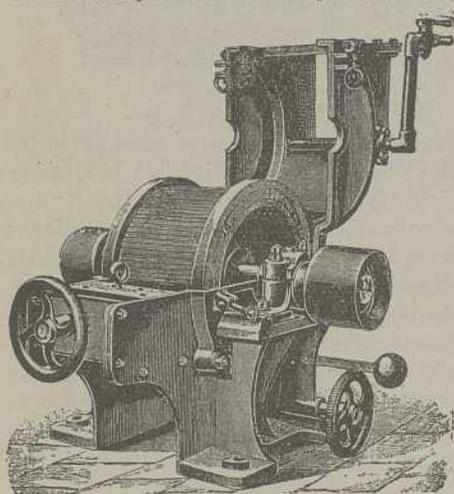


Fig. 355.

pasa luego la pulpa por muelas ordinarias de piedras horizontales, como las de los molinos harineros, de 1 m aproximadamente de diámetro y movidas a la velocidad de 150 vueltas por minuto. Como tipo de rallo usado en Francia citaremos el *Champonnois*, que consiste en un tambor *E* (figs. 357 y 358) formado de varias cintas de sierra con los dientes dirigidos hacia adentro; las patatas lavadas llegan por la boca *J*, y las espátulas *F*, movidas velozmente por la polea *H*, las empujan contra la periferia de dientes, de manera que con el auxilio de un fuerte chorro de agua,

que entra por *K*, la papilla pasa a través de las láminas de la sierra, y se recoge en la cuba subyacente *N*; para evitar que escupa, el rallo se halla rodeado por una envoltura *M*.

Uhland ha propuesto para las grandes fábricas, en vez del molino, una máquina especial que sin romper las fibras desgarrar completamente las células amiláceas que han quedado enteras. Consiste en un cono horizontal, de fundición dura, acanalado o con cuchillas (figs. 359 y 360) envuelto en una camisa semejante; con un regulador de tornillo *V* se puede aproxi-

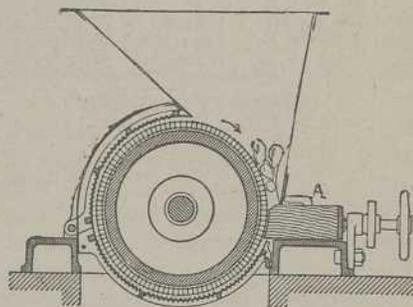


Fig. 356.

mar más o menos el cono a la camisa. La papilla gruesa penetra por la tolva, y las espátulas *S* la conducen a las láminas de *C* y después se descarga en el extremo opuesto por el canal *R*.

Para separar los gránulos de almidón (fécula) de las pulpas restantes, que tienen disuelto en agua el jugo vegetal y en suspensión los residuos

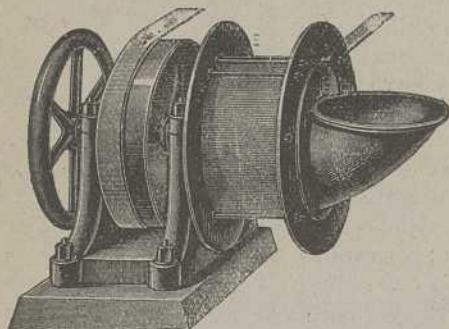


Fig. 357.

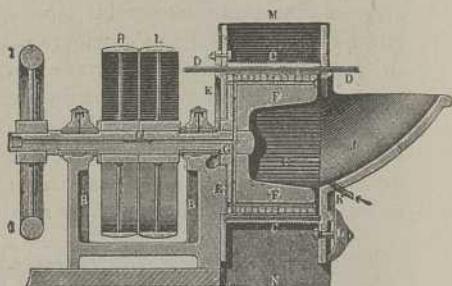


Fig. 358.

celulares del tejido vegetal, de la epidermis, etc., se pasan en seguida las pulpas (para evitar fáciles fermentaciones) a diversos tipos de tamices de tela de cobre, ordinariamente semicilíndricos y de algunos metros de longitud, que retienen los residuos, mientras los chorros de agua, auxiliados por varios cepillos, se llevan, a través de las mallas, los gránulos de fécula (sección transversal: fig. 361), mientras los mismos cepillos, dispuestos en hélice, conducen el residuo agotado al extremo opuesto del tamiz y mantienen a éste constantemente limpio.

Cuando el trabajo se hace bien, en las grandes fábricas, se calcula hoy día que entre todas estas operaciones no se pierde más de 0,3 Kg de fécula seca por 100 Kg de patatas laboradas; estas pérdidas se reconocen

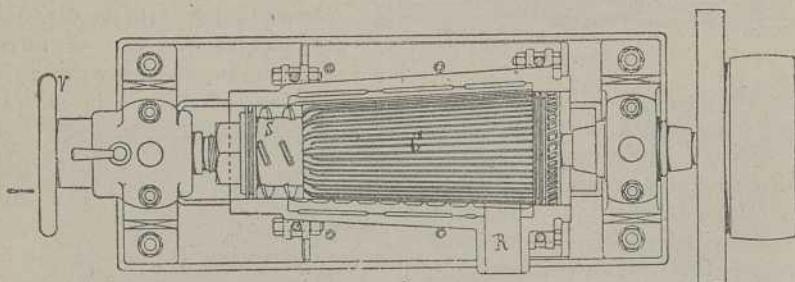


Fig. 359.

también determinando químicamente el almidón contenido en los últimos residuos agotados.

El líquido lechoso que se recoge debajo de los tamices, además de fécula, contiene pequeñas cantidades de materias colorantes, de mucílagos, de albúmina, de dextrina y porciones finísimas de epidermis y de arena, etc. Para separar estas impurezas se pone la lechada de fécula en grandes

cubas de cemento, donde en pocos minutos de reposo se separa la arena; el líquido, con la fécula en suspensión, se envía a otra cuba de cemento y

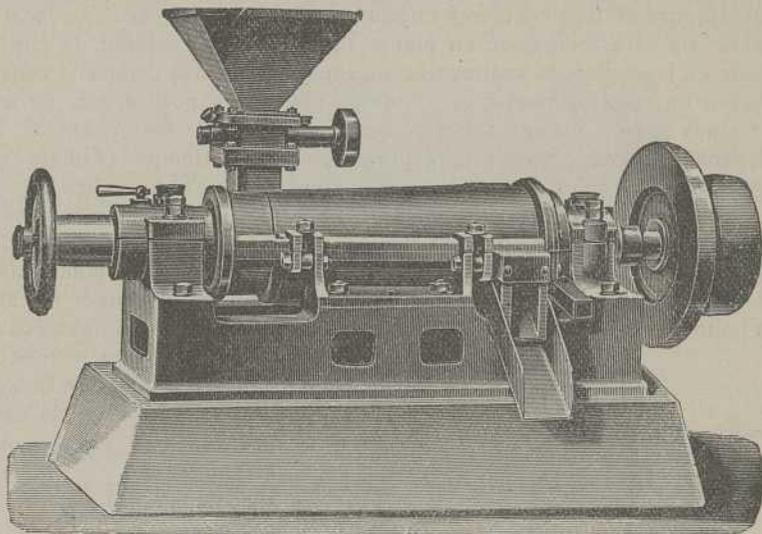


Fig. 360.

en ésta se separa toda la fécula por un reposo de 10 a 12 horas, o bien, por una suerte de levigación con una ligera corriente de agua, en diversos depósitos, en los cuales se deposita sucesivamente la fécula. Las aguas, con las impurezas disueltas, después del reposo, o durante el mismo, se separan fácilmente con un sifón flotador consistente en un embudo fijado en un tubo de goma (fig. 362). El volumen de los depósitos se calcula en 1 m³ aproximadamente por cada quintal de patatas.

En algunas feculerías se separa también la fécula del líquido con una suerte de levigación sobre planos inclinados, dejando pasar el líquido lentamente por grandes canales de madera o de cemento, de hasta 30 m de longitud, 1-3 m de anchura, 50-60 cm de profundidad, y con una pendiente de 3-5 mm por metro. La fécula más grosera se deposita en las primeras porciones del canal, junto con un poco de arena; sigue la fécula mejor y por último se deposita la más fina, mezclada con algunas impurezas orgánicas. Las aguas que llegan al final del canal, antes de ser abandonadas atraviesan todavía dos o tres cubas de sedimentación. Se dispone siempre de dos canales, con objeto de realizar un trabajo continuo: cuando se descarga del

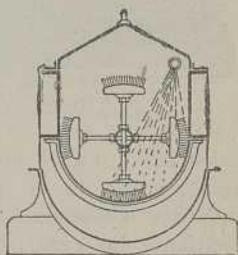


Fig. 361.

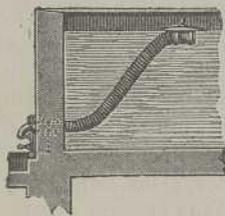


Fig. 362.

uno la fécula sedimentada, se prosigue la levigación en el otro. Estos canales se alimentan por grandes tinas provistas de agitadores que

mantiene constante y homogénea la densidad de la lechada de fécula (3° Bé y 6 litros por minuto por 2,5 m² de superficie de los canales). La fécula impura de los primeros y últimos tramos del canal puede purificarse todavía con esta levigación en planos inclinados. En cambio, la que se obtiene en las cubas de sedimentación, forma una masa compacta constituida por un estrato inferior de gránulos toscos con poca arena, de uno medio más puro y de uno superior mezclado con detritos orgánicos. Es indispensable lavar pronto esta fécula porque con el tiempo las impurezas le comunican un color ligeramente amarillento. A tal fin se cubre la capa de fécula de las cubas (la llamada *fécula verde* o sea fécula impura y húmeda) con el doble de agua; se pone luego en movimiento un agitador suspendido (fig. 363), provisto de largas espátulas y se va bajando hasta que llega a la superficie de la fécula; así se remueve el primer estrato, más impuro, que da una lechada de 4-5° Bé que se envía a sedimentarse en

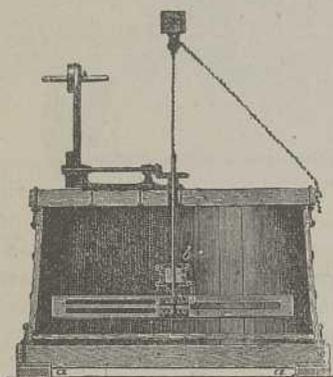


Fig. 363.

otra tina de madera contigua o bien se purifica con los planos inclinados. Se desciende después el agitador hasta la capa más pura, y la lechada se envía a otra tina, y así sucesivamente.

En estas tinas de madera (fig. 363) se repite la misma operación con los agitadores suspendidos y se va procediendo así hasta obtener fécula perfectamente lavada y blanca, eliminando siempre las aguas de lavado una vez verificada la sedimentación en cada tina.

Cuando no se procede a la refinación y desecación de la fécula, para que no forme moho se conserva en cubas con agua ligeramente acidulada con ácido

sulfúrico y en el momento conveniente se entrega al comercio como *fécula verde*, p. ej. para fabricar glucosa, y la de sedimentación contiene aproximadamente 50-55 % de agua; parte de ésta se puede separar mediante las centrífugas ordinarias, como se hace en las fábricas de azúcar (pág. 783), revistiendo interiormente al tambor de plancha perforada con una tela tupida para retener los gránulos, y descargando después con espátulas el estrato compacto de fécula (35-40 % de humedad) por la boca inferior, después de haber rascado la superficie interna del pan de fécula, que está cubierto por una ligera capa de impurezas (50 Kg de fécula por carga, para tambores de 80 cm de diámetro). Las centrífugas se alimentan con una lechada densa de fécula (20° Bé). Para elaborar las féculas impuras obtenidas en las cubas secundarias de sedimentación y recuperación, se vuelve a preparar una lechada densa, que se hace pasar a través de finos tamices de seda, planos, que retienen todos los detritos y las impurezas sólidas de albuminoides, etc., y la lechada así tamizada se pasa si conviene a otros tamices más finos y después a los planos inclinados de costumbre o a las tinas de sedimentación. Para impedir fermentaciones bacterianas y para aumentar la blancura, se agrega a veces, por m³ de lechada de fécula, 1/2 Kg o más de solución de bisulfito de calcio, o bien se emplea

ácido sulfuroso. Estos reactivos, y también el ácido sulfúrico o la sosa cáustica en pequeñas porciones, coadyuvan a veces a que se pose la fécula en las tinas de sedimentación, pero comunicando siempre una débil reacción a la fécula final, y sólo deben preferirse cuando se parte de patatas heladas o corrompidas, donde fácilmente se presentan fermentaciones o coloraciones amarillentas del producto. A veces se produce el *blanqueo* por medio de soluciones diluidas y filtradas de hipoclorito de calcio (1 : 300) con adición de ácido sulfúrico; al cabo de pocos minutos de contacto, se lava la fécula con agua en abundancia hasta haber desaparecido la reacción del cloro. Puede corregirse el último

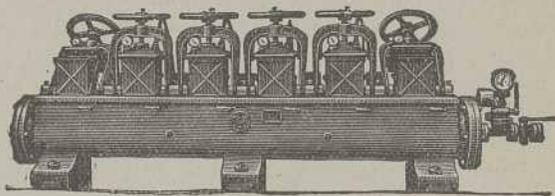


Fig. 364.

se produce el *blanqueo* por medio de soluciones diluidas y filtradas de hipoclorito de calcio (1 : 300) con adición de ácido sulfúrico; al cabo de pocos minutos de contacto, se lava la fécula con agua en abundancia hasta haber desaparecido la reacción del cloro. Puede corregirse el último

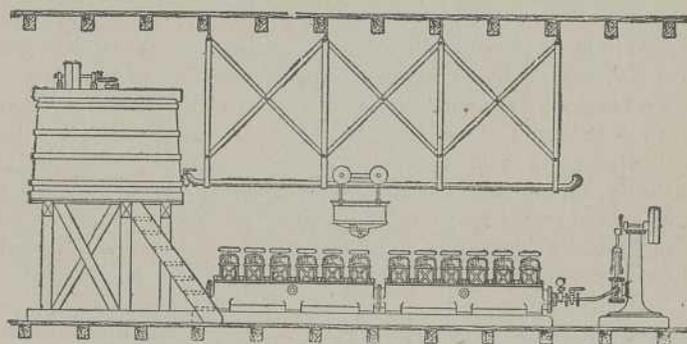


Fig. 365.

matiz amarillento de la fécula, azuleándola ligeramente mediante ultramar, carmín de indigo, azul de Prusia, etc.

Cuando se quiere preparar fécula de patata o almidón de cereales en panes de forma cúbica u otra semejante, se pone la masa de las tinas de fermentación en moldes especiales (llamados *bachots*) de plancha estañada o galvanizada, de fondo agujereada (para cubos con 16 cm de lado o para otras formas) y se cierran en cajitas dispuestas encima de una caja

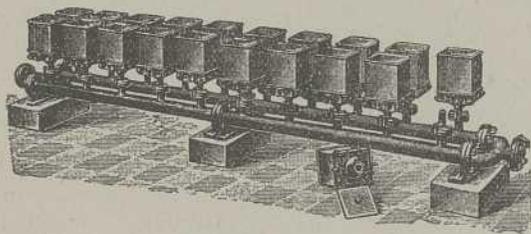


Fig. 366.

en la cual se hace el vacío mediante una bomba, o bien, como propuso *Uhland*, se hace actuar el aire a fuerte presión sobre la masa para separar la mayor porción posible de agua (fig. 364). En la figura 365 se ve cómo están montadas las

vacío mediante una bomba, o bien, como propuso *Uhland*, se hace actuar el aire a fuerte presión sobre la masa para separar la mayor porción posible de agua (fig. 364). En la figura 365 se ve cómo están montadas las

baterías de bachots en las grandes fábricas: la lechada densa de fécula va pasando de la tina a una vagoneta que corre por un carril de hierro colgante, y se detiene sobre los moldes para llenarlos; cuando todos están llenos, se cierran herméticamente y se hace funcionar la bomba de aire comprimido. La operación dura de esta suerte pocos minutos para las patatas y granos, pero para el almidón requiere a veces algunas horas. Con una maquinilla especial se separan los panes de los moldes, y así resultan enteros, lisos, y con poquísima agua, de manera que se ahorra mucho tiempo para completar la desecación en desecadores especiales.

En las instalaciones modernas, se emplea otra disposición de Uhland, como la representada en la figura 366, y los moldes llevan en el interior un saco de goma, con el fondo taladrado, cubierto de tela, que se adapta perfectamente a las paredes y permite obtener una fécula más pura y poder lavar a fondo los moldes después de cada operación.

La desecación de la fécula se verifica en desecadores especiales de aire caliente, que permiten reducir fácilmente la humedad a 20 %, valor actualmente adoptado en el comercio (si existe mayor humedad, el vendedor debe resarcir de ella al comprador; si hay menos agua, el vendedor pierde, porque el comprador no se lo compensa). La temperatura oscila entre 30 y 35°, para obtener fécula de aspecto hermoso y brillante (a 50° comienza a hincharse y forma bloques) y el aire debe salir del desecador casi saturado de humedad, después de haber atravesado todos los bastidores con rejillas o tela metálica sobre los que se esparce en capa delgada o en panes la fécula húmeda. La mejor disposición es la de largos canales o galerías de 10-12 m de longitud, 1,20 m de anchura y 2 m de altura, en los cuales penetran las vagonetas con los bastidores: por un lado, y van saliendo por el extremo opuesto, que es aquel por donde penetra la corriente de aire caliente y seco, inyectado a ligera presión por un gran ventilador de hélice; si conviene, se puede ejercer también una aspiración por el otro extremo de la galería. La rapidez de la desecación depende menos de la temperatura que de la cantidad de aire puro y seco que se hace circular por el desecador. En los extremos del túnel desecador hay unas compuertas que se elevan sólo lo suficiente para permitir de vez en cuando la entrada y salida de las vagonetas (cada hora). El techo es de madera, y doble, con material calorífugo. En estos últimos tiempos se han propuesto también desecadores mecánicos, formados de varios pisos, con telas sin fin, o con largos cilindros giratorios, y se ha aplicado en algunos casos el vacío, de manera análoga o como se realiza la desecación de las vinas (pág. 275, fig. 151), economizando tiempo y espacio y obteniendo gran producción.

La fécula sale de los desecadores en grumos friables y para obtenerla en polvo se pasa primero por cilindros estriados y después por tamices o harneros semejantes a los de los molinos, para separar toda la porción pulverulenta. A este fin se han propuesto también los molinos de bolas (*Quím. inorg.*, tomo II, págs. 208, 360 y 363).

RENDIMIENTO DE LAS FÉCULERÍAS Y UTILIZACIÓN DE LOS RESIDUOS.
De cada 20 Kg de fécula contenida en las patatas se calcula que se obtienen 17-18 Kg de fécula pura y seca, encontrándose el resto en los residuos. Las pulpas húmedas, con 0,5 % de fécula, contienen el parénquima y la

epidermis de las patatas, constituidas en gran parte por celulosa impregnada de jugos acuosos. Estas pulpas, exprimidas (forman entonces 16 % del peso de las patatas) o desecadas (y entonces forman 3-4 % del peso de las patatas y contienen 50-60 % de fécula), por sí solas o mezcladas con salvado, heno cortado, etc., pueden servir ventajosamente como alimento para el ganado. La desecación se puede llevar a cabo con el aparato al vacío usado para las vinazas (pág. 275) o para las pulpas de remolacha (página 746, fig. 286). Las aguas residuarias contienen sales potásicas (0,06 % K_2O + 0,017 P_2O_5 + 0,1 cenizas + 0,24 azúcar + 0,12 gomas + 0,17 substancias azoadas) y pueden usarse para regar los prados; si no se emplean en seguida, entran pronto en putrefacción. Las pulpas húmedas, no comprimidas, tienen la siguiente composición media: agua 86 %, proteína 0,7-0,9 %, grasa 0,1 %, almidón y substancias extractivas 11,2 %, celulosa 1,5 %, cenizas 0,4 %.

Las aguas residuarias de las feculerías se clarifican fácilmente con adición de hidrato de alúmina coloidal.

Almidón de trigo (1). Conteniendo el trigo además de 56-65 % de almidón, 12-16 % de gluten, la extracción resulta más difícil por la necesi-

(1) La producción de trigo (*triticum sativum* y *turgidum edurum*) en las diversas naciones figura en la siguiente tabla:

PAÍSES	Media anual de 1912 a 1917	Rendto. medio por Ha. de 1912 a 1917	1913	1918	1919	1920
<i>Prd. mund. Q.</i>	1063495333	—	1101557956	—	694000000	721000000
Alemania . . .	42908070	21,3	46559560	—	—	—
Austria . . .	15176253	14,6	16227547	—	—	—
Hungría . . .	41472179	11,7	45789786	—	—	—
Bélgica . . .	3999751	24,9	4019505	—	—	—
Bulgaria . . .	11678135	8,8	13949672	—	—	—
España . . .	34286455	8,6	30590794	—	37700000	—
Francia . . .	84948872	13,3	86919050	—	—	—
Inglaterra . .	16885635	20,8	15430207	—	—	—
Italia . . .	48825400	10,2	58452000	49885000	46204000	38446000
Rumania . . .	21130680	11,1	22913340	—	—	—
Rusia . . .	217909063	7,9	278560700	—	—	—
Serbia . . .	3489501	—	—	—	—	—
Canadá . . .	68816723	13,9	63064099	—	54000000	79000000
E. Unidos . . .	200468706	10,3	207761501	—	251200000	210000000
India . . .	94981090	7,7	100111111	103342000	75665000	—
Japón . . .	6862631	13,7	6860339	—	8100000	—
Argelia . . .	8697193	6,4	10028504	—	—	—
Egipto . . .	9636805	16,9	10279052	—	—	—
Argentina . . .	38592400	5,8	31000000	50200000	58500000	—
Chile . . .	5386101	12,2	4464229	—	—	—
Australia . . .	30042548	7,2	28126139	—	—	—

La superficie destinada en Italia al cultivo del trigo fué de 4272100 t en 1917 y de 5059500 t en 1915 con media decenal de 4653400 Ha.

La producción media anual por hectárea en Italia en el decenio 1909-1920 varía bastante de provincia a provincia: Ferrara 24,8 quintales, Rávena 24,2, Bolonia 23,7, Rovigo 23,7, Forli 22,2, Cremona 21,5, Módena 21,1, Placencia 21,1, Verona 20,8, Nápoles 20,2, Alessandria 20,1, Brescia 20, Padua 19,6, Mantua 19,5, Milán 19, Foggia 18,6, Caltanissetta 18,4, Como 18,3, Reggio Emilia 18,3,

dad de separar este último. Puede aplicarse el procedimiento de fermentación (*Halle*) para volver soluble al gluten, que en tal caso se pierde y por esto sólo se aplica semejante procedimiento al trigo que contiene poco gluten; o bien el procedimiento sin fermentación, con recuperación de gluten, que es el comúnmente usado, y presenta también la ventaja de no dar aguas residuarias hediondas como el anterior.

Con el procedimiento de fermentación, el trigo se limpia y reblandece con agua, con aparatos análogos a los empleados para la cebada de las fábricas de cerveza (pág. 296, fig. 155).

Una vez reblandecido, hasta aplastarse fácilmente entre los dedos, se pasa el trigo por entre dos cilindros lisos que lo aplastan rompiendo la epidermis, pero sin machacarlo en exceso. La masa se envía a grandes cubas, se cubre con aguas ácidas de una fermentación anterior, y así se inicia a los pocos días la fermentación alcohólica seguida de la fermentación ácida (láctica, butírica, acética, etc.) con desprendimiento de gas; en

Parma 18,2, Grossetto 18, Bérgamo 17,9, Pavía 17,4, Novara 16,1, Vicenza 16, Venecia 15,7, Udine 15,4, Turín 15,2. En las siguientes provincias, con una superficie total de 1360000 Ha de terreno, en preponderancia montañoso, donde domina la sequedad, la producción media por hectárea baja a 6-8 quintales (Chieti, Avellino, Caserta, Salerno, Bari, Foggia, Lecce, Potenza, Catania, Sassari); en Cosenza, Siracusa y Cagliari baja a 4 quintales y en Mesina y Reggio Calabria es de 3 quintales. El promedio general en Italia fué de 12,2 quintales en 1913 y 8,4 quintales en 1920, y el promedio del decenio fué de 10,1 quintales. Antes de la guerra europea el *precio* del grano en Italia era de unas 25 liras quintal, porque gozaba de un derecho de entrada protector de 7,50 liras por quintal, y la *importación*, especialmente de Rusia (8800000 quintales en 1913), Rumanía (3200000), Argentina (2966000) y Estados Unidos de América (1540000 en 1913) fué en conjunto de 14 millones de quintales en 1911, 18 millones en 1913, 10 millones en 1914, 22,5 millones en 1915, 18 millones en 1916, 14,5 millones en 1918, 21 millones en 1919 y 21 millones en 1920. Durante la guerra, el trigo importado provenía casi exclusivamente de los Estados Unidos de América y el producido por Italia fué requisado por el gobierno a 60 liras quintal en 1917, a 80 en 1918, a 105 en 1919, a 125 en 1920 y 1921. A causa de la elevación del cambio (400-500 %), el trigo americano venía a costar en Italia unas 250 liras por quintal y el gobierno perdía cada año de 2 a 3 mil millones de liras para mantener bajo el precio del pan (0,40 liras el Kg en 1913, 0,90 en 1919, 1,50 en 1921).

En *España* la superficie dedicada al cultivo del trigo fué de 4139400 Ha en 1918 y 4199900 Ha en 1919 y el rendimiento por Ha fué de 8,9 quintales en 1918 y 8,4 quintales en 1919. La importación fué de 315047935 Kg en 1916 (proveniente casi todo de los Estados Unidos), 50569904 Kg en 1917, 187614208 Kg en 1918, 356120640 Kg en 1919, 489874137 Kg en 1920, por 107752730 ptas. (proveniente principalmente de la Argentina). La exportación fué de 2390483 Kg en 1916, 2895679 Kg en 1917, 1639133 Kg en 1918, 2132193 Kg en 1919, 2641466 Kg en 1920, por 713195 ptas.

Según datos posteriores, la producción española de trigo fué de 38830020 quintales en 1917, 36934289 quintales en 1918, 36176496 quintales en 1919, 37722376 quintales en 1920 y 39503725 quintales en 1921.

De 100 Kg de trigo (1 Hl pesa de 75 a 80 Kg) molido se obtienen de 75 a 80 Kg de harina según el grado de tamización, y 100 Kg de harina dan 125-130 Kg de pan blanco. La composición química media de estos productos es la siguiente:

	agua a 100°	pro- teína	grasa	azúcar	dex- trina y goma	al- midón	ce- lulosa	ce- nizas	ácidez expresada en ácido sulfúrico
Trigo	13,6	12,4	1,75	1,45	2,90	64,0	2,53	1,8	—
Harina blanca	13,0	10,0	0,95	2,35	3,0	69,45	0,30	0,5	<0,05
Pan blanco	35,0	7,0	0,45	4,0	—	52,60	0,25	<1,0	<0,25

10 ó 12 días en verano o en 20 días en invierno la fermentación queda terminada: el líquido es amarillo y claro, cubierto de moho, pero aún no hiende. Se decanta el agua ácida y se separa el almidón del salvado en un tambor finamente agujereado, con una corriente de agua. El residuo sólido sirve como alimento para el ganado; la lechada de almidón se deja posar en las tinas de costumbre, se lava, se pasa a los tamices finos y a los planos inclinados (pág. 833) y el almidón puro, separado así, debe contener no obstante una pequeña cantidad de gluten, porque éste facilita después, durante la desecación, la formación de los prismas, es decir, la solidificación radiada, preferida en el comercio. La lechada de almidón bruto se puede purificar más rápidamente con la centrífuga *Fesca-Decastro*, la cual tiene el tambor de palastro no agujereado, y así en el interior de los cestos, por la fuerza centrífuga, se deposita primero una capa compacta del almidón más puro, y la lechada más impura que queda, antes de que también sedimente las impurezas, se descarga automáticamente, mientras llega nueva lechada, hasta formar una capa gruesa de almidón bastante puro en el interior de la centrífuga; cerrando después la centrífuga, se descarga el agua por el centro y con una esponja se rasca en la superficie la porción de fécula amarilleada por el gluten. Descárgase después el almidón, se deslíe en agua en una cuba con agitador, se agrega eventualmente un poco de ultramar, y la lechada densa se pasa a los moldes para someterla a la aspiración.

La desecación en panes se efectúa *en seguida* (para evitar el enmohecimiento), en verano en parte al aire y en parte a la estufa, y en invierno enteramente a la estufa, subiendo de 30° a 75°. Conseguido cierto grado de desecación, los panes se arrugan en la superficie y esta pasta impurificada por diversas eflorescencias se rasca, para separarla; los panes se rompen en varios fragmentos, se forman paquetes con hojas de papel y se prosigue la desecación; así se forman lentamente los prismas, es decir, la radiadura de la masa. También el almidón se *azulea* ordinariamente con ultramar o con carmín de índigo (1).

Trabajando *sin fermentación* la pasta formada por 100 partes de harina y 50 de agua se manipula en una artesa con las paredes formadas de tamices, donde va cayendo el agua en finos chorros mientras un cilindro de madera acanalado oscilante prensa la pasta para que el agua se vaya llevando el almidón y quede la masa pastosa del gluten. De la lechada de

(1) La *harina de trigo* alcanza su máxima blancura al cabo de 30-60 días de reposo, después de la molienda, y la conserva hasta hacia el sexto mes, época en que comienza a obscurecerse. En América se han tomado en estos últimos años distintas patentes para obtener la máxima blancura con mayor rapidez, usando ozono, o cloro, bromo, anhídrido sulfuroso, etc.; mejores resultados ha dado el empleo de peróxido de nitrógeno (NO₂). Algunos observaron que las harinas así blanqueadas inician anticipadamente su fase de obscurecimiento, formando manchas irregulares. El procedimiento que ha dado mejores resultados y ha tenido gran aplicación en América y recientemente también en Italia, es el de *Wesener* (D. R. P. 209550 y 232204, patente italiana n. 73, vol. 130 de 1908) según el cual se blanquea instantáneamente la harina cuando se pone en contacto con una corriente de aire que contiene pequeñas cantidades de cloruro de nitrosilo (*Química inorgánica*, tomo I, página 536); con 1 Kg de cloruro de nitrosilo se blanquean 1000 quintales de harina y aun más.

almidón se obtiene éste del modo conocido; el gluten que quedó en los tamices se pasa a cilindros giratorios, interiormente llenos de puntas para retener el gluten puro (1), mientras un chorro de agua expulsa el salvado.

Según *Fesca*, se puede mezclar con agua trigo seco triturado, y pasar la papilla a una centrifuga con tambor perforado y separarse el almidón con un chorro continuo de agua. El gluten queda en la centrifuga. Las operaciones restantes son las de siempre. El procedimiento de *Fesca* es muy sencillo y el más conveniente; el rendimiento por 100 Kg de trigo es por término medio el siguiente: almidón de 1.^a secado al aire, 54 %; gluten en harina, 12 %; salvado mezclado con un poco de gluten y almidón, 19,5 %; disuelto en las aguas residuarias, 14 %.

Almidón de arroz. El arroz (2) contiene 77 %, como promedio, de almidón y menos gluten (4-5 %) que el trigo, pero es más difícil de separar

(1) El *gluten* así obtenido se puede someter, con un poco de agua tibia, a una ligera fermentación, con lo cual se vuelve fluido; se deseca en delgada capa sobre placas metálicas y así se obtiene en laminillas transparentes usadas como cola fuerte en las fábricas de zapatos (el gluten de arroz no es adhesivo). O bien se amasa con 5 % de sal en polvo y se forman hilos en prensas semejantes a las de pastas alimenticias; los hilos se desecan en estufa, se vuelven frágiles y finalmente se pueden reducir a harina, la cual sirve como substancia alimenticia, mezclada con otros productos, y aun para preparar las mismas pastas alimenticias. El gluten contiene 75 % de substancias nitrogenadas, 21,5 % de substancias no nitrogenadas, 1-5 % de grasas y 1,5 % de cenizas.

(2) La *producción* media anual de arroz en *Italia* de 1870 a 1874 fué de 9800000 hectolitros; en 1907 de 10450000 hectolitros, y en 1908 de 9393000 hectolitros; la exportación en 1905 fué de 11450 t de arroz bruto, de 3414 t de semibruto y 44178 t de elaborado; en 1907 fué respectivamente de 7850, 6450 y 40120 t; en 1909 fué de 7691, 1936 y 35274. Un hectolitro de arroz pesa de 50 a 60 Kg.

La *producción de arroz (Oryza sativa)* bruto en las diversas naciones figura en la siguiente tabla:

PAÍSES	Media anual de 1912 a 1917	Rendto. medio por Ha de 1912 a 1917	1913	1918	1919	1920
<i>Produc. mund. Q.</i>	657259636	—	684210894	—	—	—
España	2383103	60,4	2228803	2076500	3026900	—
Italia { prod.	5216600	36,0	5432000	5000000	4687000	4307000
{ import.	—	—	8470	3504710	515130	—
{ export.	—	—	585700	8300	44050	5300
E. U. de Am.	5882575	18,5	5254865	8200000	9000000	—
Ceilan	3527616	11,8	3606147	—	—	—
India	523834410	15,4	450485388	—	—	—
Japón	101457571	33,7	110285183	—	—	—
Filipinas	8421729	7,3	10642879	—	—	—
Rusia	2624192	11,0	3765081	—	—	—
Egipto	3217256	39,5	3730396	—	—	—
Madagascar	7035063	15,8	6455760	—	—	—
Java y adyac.	51735669	22,5	66820000	—	—	—
China	—	55,0	350000000	—	—	—

(se calcula por 1 parte de gluten, la pérdida de 1 parte de almidón); de todos los procedimientos propuestos, el que da todavía mejores resultados es el más antiguo, ideado por Jones en 1840. Se emplean generalmente los desperdicios de arroz (*risina* o granos rotos, que cuestan según los años

La producción anual española de arroz, durante el quinquenio de 1906 a 1910 fué de 2075564 quintales, distribuida entre las siguientes provincias: Albacete (11940), Alicante (16076), Baleares (8737), Castellón (33722), Gerona (14 125), Murcia (10709), Tarragona (238856), Valencia (1741399). La exportación fué de 8134180 Kg en 1909, 4010674 Kg en 1910, y 2041375 Kg en 1911. La superficie dedicada en España al cultivo del arroz era de 44700 Ha en 1908 y de 45400 Ha en 1909, con un rendimiento de 9,4 quintales por Ha en 1908 y 13,3 en 1909. La exportación en 1918 fué de 30368336 Kg, en 1909 de 9876414 Kg y en 1920 de 54124362 Kg por 23273475 ptas., principalmente destinada a Francia, Gran Bretaña, Bélgica y Cuba. La importación española es casi nula.—La producción española de arroz en 1921 estuvo distribuida así: provincia de Albacete: superficie sembrada 330 Ha, producción 9240 quintales; provincia de Barcelona: 220 Ha, 13200 quintales; Tarragona 11960 Ha, 562120 quintales; Gerona 169 Ha, 8450 quintales; Baleares 209 Ha, 6479 quintales; Valencia 31400 Ha, 1953030 quintales; Alicante 500 Ha, 11 000 quintales; Castellón 820 Ha, 45920 quintales; Murcia 300 Ha, 6300 quintales. Total: 45908 Ha, 2615739 quintales.

El arroz (*Oryza sativa*) es una graminácea anual, originaria de la India oriental y según algunos de Etiopía. En Europa se cultiva especialmente en Italia, España y Rusia meridional, en terrenos de regadío, mientras en el Japón y en el Brasil bastan suelos húmedos de regiones lluviosas y cálidas; cultivase mucho en Florida y en la Carolina del Sud. En los arrozales el pie de la planta está siempre sumergido en agua casi estancada y por esto el cultivo debe hallarse a distancia de las poblaciones, para evitar fiebres palúdicas; la maduración de la espiga se verifica por los grandes calores estivales, en todo el mes de agosto. Después de la recolección, se separa el grano de arroz de la espiga mediante máquinas especiales (trilladoras), pero los granos que se obtienen están aún revestidos por la gluma o cascarilla, y en este estado lleva el nombre de arroz-cebada, el cual, con cilindros concéntricos dentados, se despoja de las aristas y después se pasa a una criba y a dos discos horizontales de piedra ligera, uno de los cuales está fijo y el otro gira; así el arroz pierde el cascabillo. Antiguamente, y en parte aun hoy día, se separaba la gluma del arroz por medio de pilones verticales, que caen automáticamente sin tocar al fondo de los morteros, llenos de arroz con cáscara, y causan una frotación en los granos que determina el desprendimiento de la gluma; el desprendimiento completo de la cascarilla se logra con una muela vertical sencilla, semejante a la doble para pólvora negra, que se describirá en el capítulo de los explosivos (tomo II de esta obra), que da 30 a 40 vueltas por minuto; finalmente el abrillantado del arroz se completa en un doble tambor cónico vertical, cuyo cono interno lleva estrías verticales de filamentos metálicos reunidos en cepillos y gira a la velocidad de 200 vueltas, rozando al cono exterior, fijo, formado de palastro perforado; el arroz, cayendo entre ambos conos, llega abajo limpio y lustroso. De 100 Kg de arroz con cáscara se obtienen 77 Kg de arroz descascarillado, o bien 67 Kg de arroz mercantil, ó 63 Kg de arroz no abrillantado o parcialmente abrillantado, ó 59 Kg de arroz *glacé*; como desperdicios se obtienen aproximadamente 1,5% de aristas, 20% de cascarillas, 2,5% de granos rotos y 8,5% de salvado de arroz, que sirve como alimento del ganado porque contiene, por término medio, 12,5% de grasa (de la que se puede recuperar la mitad por presión de 300 atmósferas en prensas hidráulicas), 13% de proteína, 5% de celulosa, 45% de sustancias extractivas y 8% de cenizas. En Italia existen 140000 hectáreas destinadas al cultivo del arroz, y $\frac{1}{4}$ de ellas corresponde al Piemonte (y Liguria), $\frac{1}{3}$ a Lombardía, $\frac{1}{7}$ al Véneto y $\frac{1}{10}$ a la Emilia y Romagna. De 1 hectárea de buen arrozal se obtiene como media 60-70 hectolitros de arroz. Es muy apreciado el arroz italiano y también el de Birmania, el japonés, etc. En España se produce excelente arroz en Valencia y también en el Ampurdán (provincia de Gerona).

18-30 pesetas el quintal): se reblandecen en grandes cilindros de maceración, de hierro galvanizado, y aun sólo de hierro, de fondo cónico, con soluciones diluidísimas de sosa cáustica (al 0,3 % en invierno, o al 0,5 % de NaOH en verano, porque a diferencia del trigo, el gluten de arroz no se disuelve completamente en el agua) se prolonga el contacto por 5-15 horas, removiendo cada 3-5 horas con fuertes chorros de aire; pero la duración de la maceración varía con la calidad del arroz y con la estación; en invierno se calienta el agua alcalina hasta 20°; la *risina* italiana requiere 5-6 horas de maceración; la de arroz Rangon hasta 14 horas, y en este caso se renueva a veces la lejía cáustica al cabo de 6-8 horas; después de esto, el arroz se aplasta fácilmente entre los dedos, y se separa el gluten disuelto en las aguas alcalinas (20-30 gr por litro), por simple acidulación con ácido sulfúrico (para que el gluten separado se pueda filtrar con los filtros prensas, se calienta a 80° o bien se mezcla 1 Kg de cal por cada m³ de agua alcalina). Algunos separan el gluten con soluciones alcalinas, en aparatos semejantes a los difusores de las remolachas (v. pág. 791), otros proceden al tratamiento en aparatos al vacío, agitando la masa. El arroz así hinchado o reblandecido se pasa con un poco de solución alcalina a las muelas ordinarias de piedra, horizontales, donde se obtiene una papilla fluida con 22-26 % de substancia amilácea; ésta se envía con bombas al piso superior, en grandes tinas cuadradas de cemento, provistas de agitadores (fig. 363), se trata otra vez con soluciones más diluídas (0,2 %) de sosa cáustica, atendiendo en verano a que no se eleve excesivamente la temperatura, para evitar la fermentación. En estas tinas, una vez se deja de agitar, se separa el almidón del agua en hora y media aproximadamente; entonces se decanta el agua, se trata por segunda vez con solución alcalina al 0,2 % de NaOH, se agita y se deja en reposo por $\frac{3}{4}$ de hora para la separación del agua; a veces se procede también a un tercero y a un cuarto lavado para obtener almidón puro; a cada sedimentación, antes de agregar la nueva agua de lavado, se separa de la superficie, rascándola, la ligera capa de almidón amarillento por contener impurezas de gluten, etc., como hemos descrito para la fécula de patata; pero las raeduras que se hacen en la primera y segunda sedimentación se pasan de nuevo a las muelas de piedra horizontales, luego a los tamices en agua y después se junta al otro almidón. El último lavado se hace con agua y se envía después la lechada de almidón a otras cubas de cemento para la sedimentación, haciendo pasar primero la lechada por tamices de seda oscilantes, en plano inclinado, o bien cilíndricos y giratorios, rociándolos exteriormente con agua para impedir su obstrucción por las impurezas o el gluten sólido. (El gluten se separa mejor con agua dura o calcárea.) El almidón sedimentado se deslíe en agua y se pasa por último a las centrifugas de costumbre con tambor sin agujeros (como se ha dicho para el almidón de trigo, separando al fin con una esponja la capa superficial amarillenta). Finalmente se vuelve a deslíe con agua en tinas especiales y la masa densa (24° Bé con aproximadamente 50 % de agua y una alcalinidad inferior a 0,2 %) se pasa a los moldes, exprimiendo el agua con aire comprimido a 2 atmósferas, o bien por aspiración con una bomba de vacío hasta 600 mm (pág. 835, figuras 364, 365 y 366); el almidón no queda bastante brillante si se forman

panes en cuanto se separa de la centrífuga. Así se obtienen panes con 40-50 % de agua, que sufren una desecación preliminar en desecadores a 40-45°; la masa, al cabo de 5-8 días, queda con 30 % de agua; se arruga en la superficie y esta porción más impura y amarillenta (por las eflorescencias de gluten, etc.) se separa; este desperdicio, que forma hasta el 15 %, se lava, se centrifuga, se pasa por los filtros prensas para volverlo a poner en circulación o para venderlo, una vez desecado, como producto de calidad inferior.

Los bloques superficialmente rascados se desecan ulteriormente al aire, o más comúnmente en desecadores especiales (después de haberlos envuelto en hojas de papel), donde se va aumentando la temperatura de manera que sea de 25° a los 2 días, de 28° a los tres días y pase lentamente a los 32° y 35°. En 15 ó 20 días se llega a conseguir una suerte de cristalización completa de la masa con 12 % de humedad (formación de prismas largos, gruesos, de superficie irregular y frágiles): exponiendo los bloques en ambientes comunes al abrigo del polvo, recobran la humedad normal hasta 15-18 % (la alcalinidad es ordinariamente inferior a 0,15 %). Según la patente D. R. P. 205763, se acelera la formación de los prismas desecando rápidamente el almidón húmedo, triturándolo y comprimiéndolo en moldes; después se disponen éstos, envueltos en papel, en las estufas ordinarias de canales con aire caliente y húmedo.

El blanqueo del almidón puede conseguirse como de ordinario con ácido sulfuroso, y el azuleado tratándolo con ultramar (se emplean unos 150-200 gramos de ultramar por 500 litros de lechada densa, antes de introducirla en los moldes).

En la fabricación del almidón de arroz se debe luchar a menudo contra la facilidad con que se producen fermentaciones que desprenden gases y entorpecen la sedimentación y la clarificación de los líquidos; remédiase esto con soluciones algo más concentradas de álcalis o con ácido sulfuroso.

Todas las diversas raeduras y aguas de lavado alcalinas que contienen gluten se reúnen y acidifican ligeramente para precipitar el *gluten*, se dejan en reposo por algunas horas, se decanta el agua que sirve para irrigación y la papilla de gluten se recoge en filtros a presión y puede servir como alimento del ganado, o bien se deseca y sirve entonces como adición para la pasta alimenticia.

El gluten de arroz no sirve, como el de trigo, para preparar cola de zapatero.

El almidón de arroz se usa mucho para preparar los finísimos *polvos de arroz* en perfumería y casi exclusivamente para el planchado de la ropa; se obtiene el planchado con lustre agregando bórax (6-8 %), ácido esteárico bien pulverizado (2-3 %), etc. (1).

(1) He aquí un presupuesto aproximado para la instalación, antes de la guerra de 1914-18, de una fábrica de almidón de arroz que consumía 25 quintales de arroz al día:

Capital: terreno y edificio 100 000 pesetas; máquinas, aduanas, transporte, etc. 70 000 pesetas; capital en circulación 80 000 pesetas. Total 250 000 pesetas.

Balance anual. Salidas: 7500 quintales de desperdicios de arroz a 20 pesetas, 150 000 pesetas; productos químicos varios, 8 000 pesetas; reparaciones, lubricantes, luz, 5 000 pesetas; envases y embalajes perdidos, 15 000 pesetas; personal

Almidón de maíz. El maíz tiene por término medio 62-65 % de almidón y se reblandece con agua tibia en 3 ó 4 días, luego se muele toscamente, se separa el germen y el salvado, se trata varias veces la harina restante con soluciones de ácido sulfuroso, se pasa a los tamices, y la lechada de almidón resultante se elabora del modo ordinario en las tinas de sedimentación, purgándolo de las últimas porciones de gluten. La forma de los gránulos de almidón de maíz se representó en la pág. 825 (1).

(1 director, 1 capataz, 1 fogonero mecánico, 7 operarios, 8 operarias, 1 carretero y caballo), 30000 pesetas; carbón para fuerza motriz y calefacción, 5000 quintales a 3,50 pesetas, 17000 pesetas; viajante y comisiones a revendedores, 10000 pesetas; contabilidad, reclamos y gastos varios, 10000 pesetas; seguros de los obreros y de incendio e impuestos varios, 8000 pesetas; imprevistos, 5000 pesetas; amortización del edificio al 3 %, 3000 pesetas; amortización de la maquinaria al 10 %, 7000 pesetas; pérdida de créditos, descuentos, averías, accidentes, 10000 pesetas; interés del capital al 5 %, 12500 pesetas; intereses pasivos, descuento de efectos, etc., 2000 pesetas. *Total salidas*, 292000 pesetas.

Entradas: Almidón (rendimiento 72 %, es decir, 5400 quintales de almidón fino a 52 pesetas = 280800 pesetas + 12 % almidón industrial y desecho, o sea 900 quintales a 40 pesetas = 36000 pesetas y 500 quintales de residuos a 12 pesetas = 6000 pesetas); *total entradas* 332800 pesetas. Beneficio neto 30300 pesetas. Así el capital empleado viene a percibir un interés total de 17 %. Pero obsérvese que estas cifras podían oscilar algo; por ejemplo, mientras los desperdicios de arroz se pagaban a veces sólo a 18 pesetas, hay años que costaban hasta a 25 pesetas el quintal y el precio del almidón se reducía a veces a 42 pesetas el quintal y a veces ascendía a 60 pesetas.

(1) La producción de **maíz** (*sea mays*) en las diversas naciones está expresada en la siguiente tabla:

PAÍSES	Media anual de 1912 a 1917	Rendto. medio por Ha de 1912 a 1917	1913	1918	1919	1920
<i>Produc. mund. Q.</i>	981090691	—	915770498	—	—	—
Austria	3333599	13,0	3379655	—	—	—
Hungría	46718285	17,5	46248082	—	—	—
Bulgaria	7838499	12,3	8433286	—	—	—
España	7024603	15,2	6385806	—	—	—
Francia	5727457	12,3	5430750	—	—	—
<i>produc.</i>	26183400	16,6	27532000	20000000	21800000	22000000
Italia } <i>import.</i>	—	—	3517400	2363250	1905930	3000000
<i>export.</i>	—	—	91540	—	—	—
Rumanía	28034705	13,4	31113288	—	—	—
Rusia	19510075	19,3	21225050	—	—	—
Serbia	6537493	11,3	6740000	—	—	—
Canadá	3469589	33,2	4260408	—	2700000	—
E. U. de Am.	702214303	16,4	621559422	660000000	725900000	—
México	27090985	19,8	33738747	—	—	—
Japón	944087	16,1	719734	—	—	—
Egipto	19279889	23,5	16516343	—	—	—
Argentina	51053200	12,6	66840000	—	—	—
Unión Af. Sud.	7903769	8,1	7722188	—	—	—
Australia	2097244	15,9	2330115	—	—	—

La producción española de maíz ha sido de 7460232 quintales en 1917, 6132251 quintales en 1918, 6491226 quintales en 1919, 7034216 quintales en 1920, 6324272 quintales en 1921, correspondiendo más de la mitad a Galicia y Región

Fécula soluble. Úsase en gran cantidad en el apresto de las fibras textiles y como materia para encolar. Prepárase por variadísimos procedimientos, tratando la fécula a diversas temperaturas con agua, o alcohol, o sosa cáustica, o ácido sulfúrico, o hipoclorito de calcio, o cloro gaseoso, o persulfato amónico, o H_2O_2 , o ácido fórmico, o HCl gaseoso, o *diamalta*, o con ácido fluosilícico a 80° , etc. El *diamalta* o *diastafor* (v. pág. 212) está formado en preponderancia de diastasa (v. pág. 203) que se obtiene por decocción en frío de malta de cebada o de otros cereales (v. págs. 202, 213, 296 y sigs.), concentrando a baja temperatura en el vacío la decocción filtrada, eliminando las sustancias dializables y desecando. Algunos filtran la primera decocción con filtros de tierra de infusorios, para separar todas las células de fermentos y descomponen después los hidratos de carbono con fermentos seleccionados (a veces en presencia de bacterias del ácido láctico, pero yendo eliminando el ácido láctico con caliza, y así el lactato de calcio al precipitar arrastra consigo todas las diversas impurezas en suspensión). Entre las numerosas patentes para preparar el *diastafor* recordaremos: D. R. P. 113602, 148844, 151255, 173232, 311339. El producto usado en la panificación (v. pág. 212), ya como extracto denso, pardo o como polvo amarillento pardusco, lleva el nombre de *diamalta*; el usado para aprestar o desaprestar en la industria textil se denomina *diastafor*.

Usos, estadística y precio del almidón y de la fécula. Úsanse grandes cantidades de fécula y de almidón como apresto en las filaturas, en el estampado de tejidos, en las fábricas de papel, en la preparación de colas, para el planchado de la ropa, para usos culinarios, y para fabricar dextrina y glucosa (1).

Alemania es la más importante cultivadora de *patatas* y productora y exportadora (junto con Holanda) de *fécula*: en 1903 produjo 28764000 t de patatas; en 1904, 24656000; en 1905 más de 34 millones de toneladas; en 1906 unos 42 millones y en 1908, 46 millones; el promedio del trienio 1908-1910 fué de 45 millones y medio de toneladas, y en 1913 llegó a 54 millones de toneladas, de las cuales se usaron 30% como alimento humano, 45% para el ganado, 3,5% para la producción de fécula y derivados (glucosa y dextrina), aprox. 6% para la fabricación de alcohol y aprox. 13% como simiente.

La producción de fécula seca oscila alrededor de 1550000 quintales y la de fécula verde alrededor de 560000, además de 121000 quinta-

Cantábrica. La superficie total dedicada al cultivo del maíz en 1921 fué de 476538 Ha (369283 Ha de secano y 107255 de regadío).—La *importación* española fué de 107909390 Kg en 1916, 55356660 Kg en 1917, 9722282 Kg en 1918, 63733862 Kg en 1919, 196073907 Kg en 1920 por 31371825 pesetas, proveniente casi todo de la Argentina. La *exportación* española fué de 2295909 Kg en 1916, 4340295 Kg en 1917, 1716448 Kg en 1918, 12723666 Kg en 1919, 4773571 Kg en 1920 por 859242 pesetas, destinado principalmente a Canarias.

(1) La *potencia adherente* de la fécula se determina amasando 4 gr con 50 cm^3 de agua, calentando directamente sobre llama Bunsen y haciendo hervir durante un minuto, hasta volverse transparente y comenzar a dar espuma; se separa la llama, se agita, se deja enfriar, y entonces si se trata de buena fécula, debe presentarse consistente y no verterse al invertir la cápsula.

les de *almidón de trigo* (1), 140000 quintales de *almidón de maíz* y 250000 quintales de *almidón de arroz* (1911), de los cuales se exportaron 54000 quintales. Cuéntanse en Alemania 500 fábricas de fécula, de las cuales 450 están unidas a haciendas agrícolas y las 50 restantes forman grandes establecimientos industriales. Para conservar esas enormes cantidades de patatas, sin que se alteren, en Alemania se acostumbra desecarlas en establecimientos especiales (que en 1913 estaban en número de unos 450) que desecan hasta 5 millones de quintales de patatas cortadas en rajas, pero podrían desecarse hasta triple cantidad. La exportación alemana de fécula ha ido en disminución durante estos últimos años, pero oscila también en relación con la abundancia o escasez de la cosecha de patatas. He aquí la fécula exportada: en 1890, 514000 quintales; en 1896, 340000 quintales; en 1897, 141500 quintales; en 1898, 173300 quintales; en 1899, 339200 quintales; en 1901, 255500; en 1902, 460000 quintales; en 1903, 280000 quintales; en 1904, 175000 quintales; en 1905, 133000 quintales (de los cuales, 94000 a Inglaterra, 13000 a los Estados Unidos de América y casi 10000 a Italia); en 1906, 229000 quintales (de los cuales 147000 a Inglaterra, 24000 a España y 18000 a los Estados Unidos); en 1907, 215622; en 1908, 66000 y en 1909, 129000.

El precio en Alemania oscilaba en 1906 entre 11 y 12 pesetas para la fécula verde (50 % de agua) y 22 y 24 pesetas para la seca de 1.^a calidad.

También la exportación alemana del almidón de arroz decreció: en 1898 era de 90000 quintales; en 1902, de 65000; en 1906, de 61500 y en 1907, de unos 60000.

Francia produce anualmente unos 600000 quintales de fécula de patata. Holanda en 1904 exportó 550000 sacos de fécula de patata. Inglaterra en 1909 importó 700000 quintales de fécula, almidón y dextrina, en 1910, 12000 quintales de solo almidón de arroz y 400000 quintales de almidón de maíz.

En los *Estados Unidos de América* en 1912 se producían 3 millones de quintales de almidón de maíz. Una sola fábrica de 8 pisos elabora diariamente 8000 quintales de maíz y obtiene 62 Kg de almidón y 3 Kg de aceite por 100 Kg de maíz (2). La producción de maíz en los Estados Unidos fué de 76 millones de toneladas en 1912, de 75 millones en 1919 y de casi 82 millones de toneladas en 1920.

(1) En *Alemania* en 1909 existían 17 fábricas que elaboraban 511497 quintales de *harina de trigo* (con 12-14 % de humedad) de la cual obtuvieron 289236 quintales de *almidón de flor* (a 50 pesetas el quintal), 61777 quintales de desperdicios de almidón secos (a 32 pesetas el quintal), 23676 quintales de desperdicios húmedos (a 5 pesetas el quintal) y 54069 quintales de gluten (a 90 pesetas el quintal) además de algunas heces líquidas para el ganado; el rendimiento total en almidón estaba valuado en 71,6 %. *Alemania* producía en 1910 unas 250000 ton de *almidón de arroz*; exportó las siguientes cantidades: en 1900, 98000 quintales, en 1908, 54740 quintales, y en 1909, 53497 quintales.

(2) En los *Estados Unidos de América* en 1908, sobre una producción de 900 millones de Hl de maíz, la Corn-Products Co. of America elaboró por sí sola 17 millones de Hl para obtener, además del almidón, variadísimos productos (estudiados por el Dr. Behr), y entre ellos un substitutivo del azúcar de leche, un substitutivo de la goma, un forraje formado por las tortas que quedan después de la extracción del aceite (v. pág. 652) y mezcladas al residuo de evaporación de las aguas de maceración del maíz.

Italia importó las siguientes cantidades, en quintales, de los diversos almidones:

	1908	1910	1912	1914	1917	1919	1920
Fécula de patatas	151850	158460	151221	142536	20303	31055	90000
» exótica de sagú, arrurruz, etc.	57750	80000	94535	54195	54007	75867	120000
Almidón común	25500	27250	24494	23294	5087	3466	7000
» fino en cajas	13525	11226	9478	6300	1813	6151	9000

Italia en 1919 exportó 1764 quintales de almidón de arroz común y en 1920 unos 7000 quintales. Antes de la guerra europea en Italia se tenían los siguientes precios: fécula de patata a 32 liras el quintal; fécula de sagú a 60 liras; almidón de arroz común a 45 liras y almidón fino en cajas a 70 liras el quintal.

España importó: almidón de trigo y de arroz y maicina: 190669 Kg en 1911, 159745 Kg en 1912, 129767 Kg en 1913; 76959 Kg en 1916, 73229 Kg en 1917, 795 Kg en 1918, 48290 Kg en 1919, 163559 Kg en 1920 por 81779 pesetas, principalmente proveniente de los Estados Unidos; féculas para uso industrial: 14824373 Kg en 1911, 11028950 Kg en 1912, 14268678 Kg en 1913; 7150938 Kg en 1916, 1123621 Kg en 1917, 471957 Kg en 1918, 2608316 Kg en 1919, 7864139 Kg en 1920 por 2516524 pesetas, proveniente principalmente de Holanda, Posesiones inglesas de Asia y Estados Unidos. Y exportó: almidón: 4232 Kg en 1911, 25038 Kg en 1912, 11981 Kg en 1913; 1644577 Kg en 1916, 2061700 Kg en 1917, 3152344 Kg en 1918, 4637137 Kg en 1919, 856748 Kg por 471212 pesetas en 1920, enviado principalmente a Francia (en 1918 a Suiza).

Dextrina

Hállase formada en diversos zumos vegetales, pero mezclada con almidón y azúcar, mas también la preparada artificialmente por la acción del calor, de los ácidos o de las diastasas sobre el almidón está formada por una mezcla de productos intermedios entre el almidón y el azúcar (maltosa y glucosa). Conócense diversas dextrinas de magnitud molecular varía (acrodextrinas, amilodextrinas, eritrodextrinas, etc.). *Biltz* (1913) intentó determinar el peso molecular de algunas dextrinas, mediante la presión osmótica, sirviéndose de membranas artificiales de ferrocianuro de cobre incluido en colodión puro: el peso molecular de las amilodextrinas osciló entre 20500 y 22200, las acrodextrinas de 8200 a 11700, las eritrodextrinas de 3000 a 6800, la dextrina β 950; la eritrodextrina II α de *Feistmann* tendría la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_{18}$ y la acrodextrina I de *Lintner* $(C_6H_{10}O_5)_{12}$.

Sostienen algunos que tiene carácter marcadamente aldehídico y por lo tanto, según ellos, daría todas las reacciones de las monosas, incluso la de la fenilhidracina y la del reactivo de Fehling; otros sostienen que tiene carácter débilmente aldehídico, y otros, por fin, dicen que no reduce al reactivo de Fehling ni aun a la ebullición. Esta contradicción queda explicada por la gran dificultad de separar las especies químicas de la mezcla en que se encuentran; de todas maneras, todas las dextrinas que se preparan en la industria reducen más o menos al reactivo de Fehling.

No fermenta directamente, ni la diastasa la transforma enteramente en azúcar fermentescible (maltosa), pues queda un 15 % inalterado, que después lentamente, por ulterior acción de la diastasa, se vuelve fermentescible (pág. 213).

Comercialmente lleva diversos nombres (*cola vegetal, goma artificial, gomalina, british-gumm, etc.*) y se presenta como polvo ligero, con débil olor a pan tierno, de color blanco o amarillento y hasta pardusco, según la pureza, los modos de preparación y los fines a que va destinada; a veces se encuentra en trozos amarillentos translúcidos. La dextrina se usa en disolución como substitutivo económico de la goma arábiga, como apresto para tejidos, como densificante en el estampado de tejidos y para la preparación de tintas, cartones, papel, fieltros, etc. Cuando está pura, se disuelve completamente en el agua y tiene un intenso poder dextrógiro $[\alpha]_D = +194$ (aproximadamente); es insoluble en alcohol. Con soluciones de yodo da una coloración rojiza; con ácido clorhídrico o sulfúrico diluidos y en ebullición se transforma en glucosa; con malta, en maltosa; con ácido nítrico concentrado, en ácido oxálico. Los tipos comerciales de dextrina contienen a menudo algo de almidón y glucosa y por lo tanto con el yodo dan una coloración violácea, reducen evidentemente en caliente al licor de Fehling y el poder rotatorio varía entre 125° y 225°. La dextrina preparada con fécula de patata da una solución acuosa límpida, mientras la de masas de cereales

en general no da soluciones límpidas porque contiene albuminoides y grasas constitutivas de los cereales.

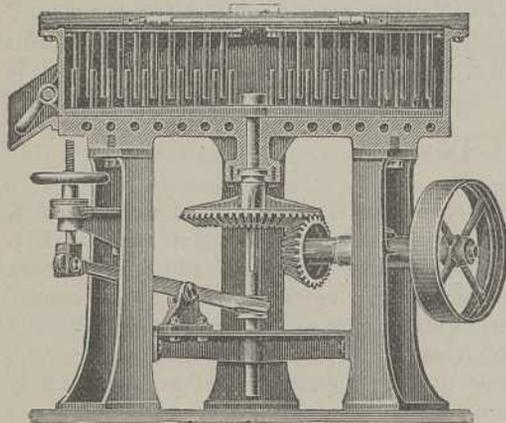


Fig. 367.

muelen finamente y se calienta la masa obtenida, durante unas 2 horas, en estufas especiales, a la temperatura de 100-120°, disponiéndola en capas ligeras sobre varias cubetas, o en el aparato circular *Uhland* (figura 367), calentando el fondo con vapor recalentado mientras un agitador de clavijas remueve continuamente la masa. Si la temperatura se eleva a 130-140°, en vez de dextrina blanca resulta dextrina amarillenta y se abrevia la duración de la calefacción.

La dextrinificación es completa cuando la dextrina resulta completamente soluble en agua y no da la coloración azul con la solución de yodo, sino que se tiñe ligeramente de color pardo-rojizo.

La preparación de la dextrina por torrefacción es también muy sen-

Fabricación. Comúnmente se diluyen, con arreglo al procedimiento de *Heuëls*, 2 Kg de ácido nítrico de 40° Bé con 300 litros de agua y se humedecen con este líquido 1000 Kg de fécula; fórmanse panes, que se desecan al aire por 24 horas, después en cámaras, se

cilla y también sirve para este objeto el aparato de Uhland, en el cual se prosigue agitando la fécula mientras se calienta a 225-250° con vapor recalentado hasta que toma una coloración amarillo-pardusca y da las reacciones arriba citadas. Los mismos tubos que conducen el vapor recalentado sirven después para enviar por ellos agua fría, en cuanto la dextrinificación se ha completado.

Así por el proceso ácido como por torrefacción el producto acabado tiene sólo 3 % de humedad y para llevarlo aprox. al 12 %, que es lo que contiene el tipo comercial, se pone en un aparato mezclador cerrado al cual se hace llegar una corriente de aire a 70-80° saturada de humedad. Una vez humedecida la dextrina se tamiza y queda pronta para el comercio.

Reconocimiento. Para distinguir comercialmente la dextrina de la goma arábica, se agrega a la solución acuosa ácido oxálico o cloruro férrico en frío, o ácido nítrico concentrado en caliente: la dextrina no se altera y en cambio la goma se enturbia o gelatiniza. Al examen polarimétrico, las dextrinas se presentan intensamente dextrógiras y las gomas casi siempre levógiras.

Estadística. *Alemania* producía unos 280000 quintales al año de varias dextrinas y su exportación ha variado así: en 1903, 140722 quintales; en 1905, 93781 quintales; en 1909, 61000 quintales, y en 1910, 89650 quintales. *Inglaterra*, importó en 1908, 649200 quintales de dextrina, y en 1912, 874800 quintales. *Francia* en 1911 importó 2900 quintales y exportó 670. *Austria-Hungría* en 1912 importó 1147 quintales, exportó 3011 y produjo más de 25000 quintales. *Rusia* produjo en 1908, 17000 quintales y en 1911 importó 1630 quintales.

El precio en *Alemania* oscilaba antes de la guerra de 1914 entre 30 y 36 ptas. el quintal; en *Italia* el derecho de entrada era de 8 liras por quintal; en los últimos años esta industria se ha desarrollado también en *Italia*.

Los derechos de entrada de la dextrina en *España* eran antes de la guerra europea de 1914-1918 de 5 pesetas (primera tarifa del arancel) ó 4 (segunda tarifa) por 100 Kg, peso bruto. La importación en *España* de dextrina y aprestos preparados fué de 1547048 Kg en 1911, 1486990 Kg en 1912, 1759975 Kg en 1913; 823613 Kg en 1916, 758005 Kg en 1917, 35023 Kg en 1918, 448394 Kg en 1919, 879121 Kg en 1920 por 378022 pesetas, proveniente en especial de *Holanda*, menos de los Estados Unidos y menos de *Gran Bretaña*, *Alemania* y *Francia*.

Gomas

Son también poliosas $(C_6H_{10}O_5)_x$ que se forman con frecuencia en las plantas y son solubles o se hinchan con agua, formando líquidos viscosos y pegadizos, insolubles en alcohol y en los demás disolventes de las resinas. La *goma arábica* fluye como jugo pegajoso desde diciembre a mayo, de la corteza y mejor de las raíces de ciertas acacias africanas de 3 a 5 m de

altura; una vez desecada tiene un peso específico de 1,487, y sus diversos componentes por hidrólisis dan d-glucosa y arabinosa. Esas acacias en Egipto ocupan bosques enteros, especialmente en Kordofan y en Ghedid (Nilo Blanco). Los indígenas practican numerosas incisiones en las raíces, y el líquido que por ellas fluye se condensa al aire en granos que se separan antes de la estación de las lluvias. Los granos son de color ambarino y expuestos al aire se vuelven blancos; así se obtienen dos clases de goma arábica. Consúmese en gran cantidad en las pastelerías, tintorerías, estampados de tejidos, y como substancia adherente en general.

Un tipo de goma semejante a la arábica es la que se obtiene abundantemente en el Senegal, y la que fluye de ciertas heridas de los cerezos y albaricoqueros; la *goma adracanto* (*tragacanto* o *alquitira*) se obtiene de algunas variedades de *astragalus* de Serbia, Siria, Persia, etc., y sirve una vez vuelta mucilaginoso por prolongado contacto con el aire, para espesar colores en el estampado de tejidos, etc. (1). *Persia* exportó las siguientes cantidades de goma tragacanto: en 1903, 27561 quintales; en 1904, 30413 quintales; en 1906, 38937 quintales, y en 1908, 23740 quintales. El precio en los mercados italianos oscilaba entre 250 y 300 liras.

Inglaterra en 1909 exportó 15000 quintales y en 1910, 11500 quintales de *british-gum* (dextrina impura para aprestos y estampados de tejidos, como *densificante*) y en 1910 importó 53000 quintales de goma arábica.

El *Sudán* egipcio en 1907 exportó 92500 quintales de goma arábica y el *Senegal* 32000 quintales.

Alemania en 1905 importó 58000 quintales de gomas arábica, tragacanto y Senegal y exportó 23000 quintales; *Italia* importó las siguientes cantidades de gomas, resinas y gomoresinas (excluida la colofonia) constituidas en preponderancia por goma arábica y análogas: 24070 quintales en 1910, 26000 quintales en 1913, 20250 quintales en 1914, 16500 en 1917, 30000 en 1919, 28000 quintales en 1920. El valor de las gomas se determina también por la viscosidad de sus soluciones (pág. 135). El precio de la goma arábica variaba entre 50 y 150 ptas. el quintal.

Glicógeno

Es otra poliosa ($C_6H_{10}O_5$)_n, llamada *almidón animal*, porque se encuentra especialmente en la sangre y en el hígado de los mamíferos. Es un polvo blanco, amorfo, insoluble en agua fría, que se tiñe en rojo violáceo por las soluciones de yodo. Las enzimas lo transforman en maltosa, y por la muerte del animal que lo contiene o por ebullición con ácidos diluidos se transforma en d-glucosa.

(1) Ciertas *gomas tragacanto* indicas (que no dan la reacción de la floroglucina) contienen substancias amiláceas, son ácidas, son poco solubles y con prolongada calefacción en vez de espesarse se vuelven más fluidas; este último inconveniente se puede eliminar si se calientan 10 Kg de estas tragacantos, en fragmentos, con 100 litros de agua en la cual se haya disuelto 1 Kg de sosa cáustica o se haya emulsionado carbonato cálcico, hasta disolución casi completa y desaparición de la reacción ácida (pat. franc. 449649 de 1912).

Celulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n.

La verdadera magnitud molecular de la celulosa no se ha determinado todavía, pero debe ser muy grande (1). En su expresión más sencilla puede considerarse, como el almidón, múltiplo de $C_6H_{10}O_5$; pero mientras el almidón es un complejo que en los organismos vegetales puede sufrir transformaciones (en dextrina, maltosa, etc.), la celulosa representa en cambio un complejo estable y definitivo de condensación del grupo $C_6H_{10}O_5$. Esta poliosa entra como principal componente en las paredes de las células de las plantas, junto con la *lignina*. En los diversos vegetales se halla más o menos pura, y así la de la madera y la de los copos de algodón se diferencian por el diverso grado de pureza; pero las mismas células asumen en los diversos vegetales formas distintas y características, reconocibles fácilmente al microscopio (parte III, en el tomo II, *fibras textiles*). En el algodón hidrófilo y en el papel de filtro sueco se tiene celulosa casi químicamente pura (2).

Cuando pura, se presenta como masa blanca, amorfa, y se puede obtener tratando sucesivamente el algodón hidrófilo con potasa cáustica diluida y caliente, luego con ácido clorhídrico diluido y caliente, después con alcohol y finalmente con éter, desecando a 125° para eliminar el agua de hidrólisis de una pequeña porción de celulosa.

La celulosa no se disuelve en los disolventes ordinarios, pero se

(1) Para determinar por lo menos la magnitud molecular *mínima* de las poliosas, *Skraup* (1905) utilizó la misma *reacción de las biosas*, las cuales con anhídrido acético y ácido clorhídrico gaseoso seco dan sin desdoblamiento cloracetilderivados y del contenido en cloro de éstos se puede deducir el peso molecular; así, el peso molecular de la celulosa resultó ser al menos 5508, el del almidón soluble 7440 y el del glicógeno 16350.

(2) De la celulosa impura, o parte leñosa de las plantas, *J. König* (1906) separó cuatro componentes con las siguientes reacciones: 1.° *hemicelulosas* que se hidrolizan con ácidos minerales diluidos; 2.° *cutina* y *suberina*, que son solubles en los álcalis, pero insolubles en óxido de cobre amoniacal; 3.° *ligninas*, oxidables con oxidantes débiles; 4.° *celulosa* verdadera, insoluble en ácidos y álcalis diluidos, soluble en óxido de cobre amoniacal, no oxidable con agua oxigenada.

La porción de celulosa que entra en la formación de las células, pero que por hidrólisis no forma glucosa, constituye el grupo de las hemicelulosas; las hemicelulosas de los altramuces, de algunos líquenes, etc., dan por hidrólisis galactosa, xilosa, manosa, etc.

Cross y *Bevan* dividen las celulosas en cuatro grupos: 1.°, celulosas que se hidrolizan muy difícilmente y no contienen grupos CO activos (aldehídos o cetonas); el tipo característico de este grupo es la celulosa del algodón; 2.°, celulosas que contienen grupos activos CO y a veces OCH_3 , y por hidrólisis con ácido clorhídrico dan furfurolo $C_4H_4O(CHO)$; tales son las celulosas de la madera y de las pajas; 3.°, celulosas (o hemicelulosas) que fácilmente se hidrolizan; 4.°, celulosas complejas.

El furfurolo y el metilfurfurolo que se forman de las celulosas del 2.° grupo pueden provenir ya de las *pentosas* engendradas por las pentosanas de la celulosa, ya de los *furfuroides* que abundan en los vegetales y no contienen pentosanas, pero dan furfurolo (pág. 703).

disuelve completamente en una solución concentrada de $ZnCl_2$, en H_2SO_4 concentrado, en HNO_3 p. esp. 1,52, en HF, en HCl al 41 % (que en 48 horas la transforma toda en glucosa) en ácido fosfórico, en ácido xantogénico $CS(OCH_3 \cdot CH_3) \cdot SH$ y mejor en una solución amoniacal de óxido de cobre (reactivo de *Schweitzer*), preparada disolviendo hidrato de cobre recién precipitado y bien lavado, en un poco de amoníaco concentrado, en la proporción de CuO en $4 NH_3 + 4 H_2O$; de esta solución se precipita en estado de *hidrocelulosa* gelatinosa, mediante ácidos, sales alcalinas, o soluciones de azúcar. La *hidrocelulosa* se disuelve en sosa cáustica mezclada con sulfuro de carbono y reprecipita gelatinosa con sales, etc. Estas gelatinas precipitadas sirven para preparar la seda artificial (tomo II).

Dubosc (1906) ha hallado otro buen disolvente en las soluciones de *rodanatos* (NCS . X) y p. ej. con sulfocianato amónico se obtiene una solución viscosa de la cual con agua se separa la celulosa gelatinosa. Pero en general, la celulosa al disolverse en cualquier proporción, se disocia en complejos moleculares más sencillos, de los cuales no se puede regresar a la *primitiva celulosa*, sino que se obtiene hidro- u oxixelulosa, mucho más reductoras (1).

Por la acción más o menos prolongada, a temperaturas moderadas, de los ácidos, de los álcalis o de enzimas, se hidroliza más o menos gradualmente, y así como antes de la hidrólisis las soluciones de yodo la teñían sólo en pardusco, después de la acción del ácido sulfúrico concentrado se tiñe de azul por haberse formado sustancias semejantes al almidón (*amiloideas*); se hincha y se disuelve en una especie de engrudo, que con agua abandona al amiloide, y si la hidrólisis está más adelantada se pueden obtener las reacciones de las dextrinas, y diluyendo con agua y calentando se forman monosas (exosas y pentosas) (2). La celulosa, por las mismas razones que nos condujeron a la constitución de la sacarosa, debe considerarse como formada de anhídridos complejos de exosas y pentosas; y según recientes estudios, el complicado y variado carácter de la celulosa puede hallar su clara explicación considerándola como un *coloide* que con-

(1) *G. Denning* (1911) describe otros diversos disolventes para la celulosa pura, p. ej.: soluciones acuosas concentradas de $SbCl_5$, $SnCl_4$, $Zn Br_2$, y mejor si está simultáneamente presente un ácido halogenado; o bien $CaCl_2$, $CaBr_2$, $BaCl_2$, $MgBr_2$, $LiCl$, KBr , en presencia de ácido fórmico o de una mezcla de ácido fórmico y ácido clorhídrico (a veces con ácido tricloroacético); una solución de $ZnCl_2$ en ácido clorhídrico concentrado disuelve la celulosa mucho más fácilmente que la solución acuosa de $ZnCl_2$. Una solución de ácido clorosulfónico en cloroformo da una solución oscura de celulosa; también el ácido arsénico (mejor en caliente) disuelve la celulosa.

(2) Numerosas han sido las tentativas realizadas para transformar industrialmente la madera en sustancias azucaradas, para obtener después *alcohol* (pág. 252), pero sólo recientemente *Flechsig*, *Ost* y *Wilkening* (1910 y 1911) demostraron que la celulosa puede convertirse completamente en glucosa fermentescible, si la celulosa se disuelve primero en ácido sulfúrico concentrado, después se diluye hasta que contiene sólo 1-2 % de ácido y por fin se calienta a $110-120^\circ$ y no a 125° , como hacía *Simonsen*, destruyendo así una parte de la glucosa. *W. C. Cohol* (1912) obtiene del serrín de madera 25 % de substancias reductoras, calentándolo a presión a $125-150^\circ$ en presencia de 0,5-3 % de HCl.

tiene a la vez grupos con iones ácidos de hidrógeno, y grupos con iones OH básicos, y grupos no disociados; así se explica que la celulosa reaccione a la vez con sustancias ácidas y sustancias básicas.

La celulosa tiene carácter alcohólico, y por lo tanto, con cada grupo alcohólico se puede formar un grupo etéreo con anhídrido acético (por adición del grupo acetílico) o con ácido nítrico, etc. A cada 6 átomos de carbono corresponden no más que tres o cuatro grupos oxhidrúlicos, pero con ácido nítrico se obtiene como máximo una trinitrocelulosa por cada C_6 , mientras que con anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico se obtienen éteres (acetatos de celulosa) correspondientes hasta a 4 oxhidrúlos por cada C_6 (Cross y Bevan, 1905).

Según H. Ost (1906), con los diversos procedimientos ordinarios de acetilación de la celulosa se forma siempre triacetato de celulosa (3 grupos acetílicos por cada 6 átomos de carbono), pero antes se forma *hidrocelulosa* como producto intermedio ($C_6H_{10}O_5$) $_n$ H₂O que da luego el triacetato plástico utilizado industrialmente como seda artificial, etc., $[C_6H_7O_5(COCH_3)_3]_n \cdot H_2O$ (1). Si la hidrólisis con ácido sulfúrico y anhí-

(1) **Acetato de celulosa.** Es soluble en cloroformo, en tetraclorotano (o tetracloracetileno), en anilina, en ácido acético puro y en nitrobenzol hirviendo; cuando está menos acetilado es también soluble en alcohol; esta última solución con adición de alcanfor sirve para la preparación de los *films de celita* para cinematógrafos, mucho menos inflamables que los de celuloide. De las soluciones se pueden obtener, por evaporación del disolvente, delgadísimas películas homogéneas, que llegan a dar irisaciones por interferencia aun quedando impermeables para el agua y resistentes a soluciones alcalinas diluidas calientes (que en cambio descomponen la nitrocelulosa). El compuesto triacetílico sirve en cambio para preparar seda artificial (véase tomo II, cap. Fibras textiles). Fué obtenido por primera vez por Schützenberger en 1865, pero fué A. P. N. Franchimont hacia 1889 quien demostró cómo se podían fácilmente preparar los éteres acéticos de la celulosa tratando ésta con anhídrido acético en presencia de mínimas cantidades de ácido sulfúrico que facilita la condensación; de la solución se precipitaba un acetato de celulosa amorfo en grumos mediante adición de agua o tetracloruro de carbono o de hidrocarburo. Industrialmente fué preparado según el método de Cross, Bevan y Beadle en 1894 (D. R. P. 85329) tratando la celulosa regenerada con cloruro de acetilo en presencia de acetato de zinc. De la primera fábrica inglesa el proceso pasó a la Sociedad General de la Viscosa y fué aplicado por la fábrica del conde Guido Donnersmarck en Sydowsaul, cerca de Stettin, que más tarde lo substituyó por el proceso de Lederer que agrega fenoles y que precipita la acetilcelulosa mediante tetracloruro de carbono (D. R. P. 151918, 185151 y 188542), el cual queda en parte incorporado en la masa y la vuelve plástica.

Como para las nitrocelulosas, también para la acetilcelulosa, según las condiciones de formación, se obtienen productos de reacción de diversas propiedades y solubilidad en diversos disolventes.

El producto más soluble es el que se disuelve en acetona, pero otras variedades de acetilcelulosa son insolubles en acetona y en cambio solubles en éter acético o en alcohol al 75 %, y en mezclas de alcohol y cloroformo o de benzol y cloroformo, etc. La analogía con las nitrocelulosas solubles (algodón colodión) y las menos solubles (fulmicotón) es evidente, y así como con éstas se producen descomposiciones por *hidrólisis*, con aquéllas ocurren descomposiciones análogas por *acetólisis*.

Bien definidas están la *triacetilcelulosa* soluble en cloroformo y en tetraclorotano, y la *hidroacetilcelulosa* soluble en acetona; esta última fué preparada hacia 1905 por Miles y por la fábrica Fried. Bayer y Co. La primera da films per-

drico acético está excesivamente adelantada, se forman acetatos friables de valor comercial nulo y se llega hasta un octoacetato cristalino de una

fectamente insensibles a la humedad y mejor todavía si la triacetilcelulosa fué obtenida de disolventes poco volátiles, que quedan en parte incorporados en la masa, p. ej. éter etil-láctico o mejor tetracloretano, usando aparatos cerrados para no respirar sus vapores venenosos.

La resistencia al desgaste y al desgarro es superior en los films de celuloide; pero los de acetilcelulosa pueden no obstante soportar hasta 1000 desenrollamientos. En diversas naciones, antes de la guerra europea, se había prescrito por ley que sólo se permitía el uso de films cinematográficos de acetilcelulosa, con objeto de evitar los peligros de incendio. En la preparación de *lacas* al acetato de celulosa tiene importancia la elección del disolvente (tetracloretano) mezclado a veces con alcohol concentrado, que si estuviese diluido formaría manchas y estrias blanquecinas en el barniz. Para disolver la acetilcelulosa dejando el mínimo residuo (que ya no sería utilizable) hay que tener en cuenta la temperatura más conveniente en cada caso y también el orden con que se han usado los diversos disolventes. *Eichengrün* obtiene una solución densa en caliente usando una mezcla de alcohol y benzol (separadamente estos dos líquidos no disuelven, pero su mezcla disuelve la acetilcelulosa); en frío la acetilcelulosa reprecipita, pero en caliente se redisuelve. Si a estas soluciones se agrega 1-2 % de diacetilsorcina o éter ftálico, o ciclohexanona, o triacetina, etc., se obtienen barnices más plásticos que luego se dejan diluir y se prestan para lavar el lienzo por simple inmersión en dichas soluciones. Si no se quiere usar tetracloretano, por la toxicidad de sus vapores, los barnices de aeroplanos se obtienen también con acetona adicionada de un poco de éter etil-láctico que no se evapora fácilmente, o de un poco de benzol, que preserva el barniz de la humedad. Durante la guerra, por falta de acetona, se empleó éter metilfórmico. Estos barnices plásticos se emplean también como aislantes para alambres telefónicos y bobinas, aplicándolos en frío.

La acetilcelulosa, además de aplicarse a los barnices de aeroplanos, se usa también para barnizar los tejidos de los dirigibles, por su perfecta impermeabilidad para los gases; úsase también como buen aislante eléctrico, para telas y lienzos impermeables y lavables, en substitución del celuloide, además de aplicarlo a boquillas para cigarrillos, etc. Las placas de acetato de celulosa calentadas a 100° y comprimidas sobre dibujos en relieve, reciben aun las improntas más finas y dan moldes y modelos duraderos. Según las patentes de la fábrica *Bayer* (D. R. P. 224842 y 227 238 de 1909) se pueden agregar a las soluciones de acetilcelulosa polvos metálicos y luego se obtienen hilados brillantes de aspecto metálico (oro, plata, etc.) para pasamanerías, cintas y tejidos de gran efecto.

Respecto a la posibilidad de emplear la acetilcelulosa en substitución del celuloide se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

Al comenzar las tentativas para fabricar industrialmente acetato de celulosa, se obtuvieron no pocas desilusiones porque se creía ser posible usarlo como substitutivo del celuloide y del colodión, pero sus soluciones tienen menor viscosidad, se obtienen con disolventes más caros y menos volátiles, dejan por evaporación películas frágiles; no se disuelve en el alcanfor, y mientras con aceite de ricino y con grasas el celuloide se vuelve más plástico, la acetilcelulosa en cambio se vuelve dura y frágil, y los primeros films preparados no se podían sensibilizar bien con las emulsiones de bromuro de plata y eran más higroscópicos que los de celuloide. Aun siendo fácil para pocos gramos, es difícilísimo para elaboraciones industriales de muchos kilogramos (100-500) obtener una acetilación homogénea de la celulosa, que dé un producto estable del que con el tiempo no se separe ácido acético y no se vuelva frágil. Mientras para la nitrocelulosa se emplea un reactivo económico (mezcla sulfonítrica), para obtener la acetilcelulosa de buena calidad se necesita un gran exceso de reactivos bastante caros (anhídrido acético y ácido acético glacial). Los productos preparados antes de 1907 estaban constituidos por *triacetato* de celulosa, con todos los defectos que se acaban de señalar y especialmente el de requerir un disolvente caro como el cloroformo. Desde 1908

biosa: la *celosa* o *celobiosa* ($C_6H_{10}O_5$)₂ · H₂O que es una hidrocélulosa que se puede liberar del acetato saponificándolo con potasa alcohólica, pero carece

Miles y *Eichengrün* obtuvieron el *hidroacetato de celulosa* mucho más conveniente y fácilmente soluble en acetona, como la nitrocélulosa, y capaz de dar con ciertos substitutivos del alcanfor (disolventes de elevado punto de ebullición) masas plásticas. La *celita* de *Bayer* es una solución en acetona del hidroacetato de celulosa, mientras que la *acetolaca* es una solución del triacetato de celulosa en tetracloroacetileno y da lacas que se desecan difícilmente; en cambio, la *celita* da lacas que se desecan fácilmente, y se presta para volver impermeable el papel, los tejidos, las envolturas eléctricas, y para preparar hilos impregnados de polvos metálicos. En la fabricación de films cinematográficos con acetilcelulosa, se encontraron graves dificultades porque la emulsión de bromuro de plata no tiene la misma elasticidad y dilatabilidad, además de la escasa adherencia con respecto a la cinta-soporte de acetilcelulosa, que también resiste menos al desgaste y a la tracción que la cinta de celuloide, y es muy difícil obtenerlo sin burbujitas de aire y de espesor superior a 0,2 mm a causa de la pequeña viscosidad de las soluciones de acetilcelulosa.

Sólo desde 1909 *Eichengrün* logró obtener masas plásticas (*celón*) no inflamables que se aproximan algo mejor a las propiedades del celuloide, agregando a la solución de hidroacetato de celulosa en acetona otro líquido (alcohol o hidrocarburos) que por sí sólo no es disolvente, pero en aquella mezcla da una solución homogénea gelatinosa que se endurece fácilmente.

Se obtiene prácticamente tratando en frío la hidrocélulosa con anhídrido acético y unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y un poco de ácido acético glacial o ácidos fenolsulfúricos (v. también estas patentes: D. R. P. 118358, 153350, 159524, 163316, 175379, 185837, 203178, 203642, 206950, 224330, 234028, 237599, 237765, 254385, 260984, 269193, 273706, 296053, 299036, 301449, 305884, 306131; patentes francesas 316500, 319848, 324862, 345764, 368738, 368766, 371357, 371447, 385179, 385180, 423197, 473399, 475160, 478436; patentes americanas 733729, 826229, 838350, 854374, 987692, 1061771, 1201260, 1226343; patentes inglesas 9998 de 1905, 16932 y 27258 de 1910, 20979 de 1911, 29882 de 1913).

Habiase ensayado también, con mediano éxito, la acetilación de la celulosa en caliente con cloruro acetílico y acetatos metálicos, facilitando la reacción con la adición de pequeñas cantidades de piridina o quinolina en presencia también de un disolvente del acetato de celulosa (p. ej. acetona, nitrobenzol, naftalina, etc.) como se propuso en las patentes: D. R. P. 85329, 86368, 105347, 139669 y patente americana 709922, según la cual se agregan ácidos fenol- o nafsulfónicos.

He aquí un ejemplo de fabricación, tomado de la patente francesa 347906, que permite también acetilar directamente los tejidos de algodón: 10 Kg de algodón en rama, desengrasado, con 10-20 % de humedad, se tratan con 40 Kg de anhídrido acético (que contenga 0,25 % de ácido sulfúrico concentrado) y 150 Kg de benzol, se calienta luego a reflujo a 70-75° hasta que ensayada una pequeña porción de algodón resulte completamente soluble en cloroformo; después toda la masa se exprime y deseca.

Otro ejemplo de elaboración es el siguiente: sumérgense 10 Kg de algodón puro en una mezcla de 35 Kg de ácido acético glacial y 35 Kg de anhídrido acético, se agregan luego en pequeñas porciones 2 Kg de ácido sulfúrico de 66° Be, agitando y manteniendo la temperatura por debajo de 30°; lentamente el algodón se hincha y se transforma en una pasta gelatinosa, y al cabo de 5 a 6 horas se obtiene una solución límpida, siruposa, que en frío se solidifica en una gelatina límpida. Este es el ester sulfoácido de la diacetilcelulosa (insoluble en agua, pero soluble en alcohol al 70 % caliente) que de diversos disolventes separa películas frágiles; en cambio, dejando completar la reacción por algunas horas se llega al triacetato de celulosa, que una vez desecado es soluble en cloroformo y da películas plásticas.

Cross, Bevan y Briggs (1907) obtienen fácil y económicamente acetatos de celulosa sin preparar la hidrocélulosa, sino tratando directamente la celulosa con una mezcla formada por 10 partes de ácido acético glacial, 30 partes de

de valor industrial. La celobiosa tiene un poder rotatorio de 33,7, un punto de fusión de su osazona de 198° y una solubilidad en agua hirviente de 1 : 135 y es bien diferente de la maltosa procedente del almidón (poder rotatorio 142,5, punto de fusión de la osazona 206°, solubilidad en agua hirviente 1 : 75). Esto tiene importancia para la interpretación del origen de la celulosa en los vegetales, porque fisiológicamente quizás no se puede considerar como una condensación del almidón, sino que éste probablemente da la glucosa que por condensación produce la celulosa.

La formación de nitrocelulosa (*piroxilina* o algodón fulminante o algodón colodión) será descrita en el capítulo de los explosivos (tomo II).

También se ha preparado el *formiato de celulosa* (Blumer D. R. P. 179590, 233589, 254093, 265852, 267757 y pat. inglesas 6241 y 8313 de 1911).

A 210° el algodón comienza a descomponerse y desprende CO, CO₂, alcohol metílico, ácido acético, acetona, hidrocarburos, etc. (v. *Destilación de la madera*, pág. 402). E. Erdmand y C. Schaefer (1910), destilando en seco y a la presión ordinaria celulosa pura (papel de filtro sueco) obtuvieron aproximadamente 5 % de alquitrán, 42 % de aguas ácidas y el resto fué carbón no destilado y gases constituidos por 66 % de CO, 19 % de metano, 11,5 % de H₂, etc.; de las aguas ácidas separaron acetona, aldehído fórmico, furfurool, oximetilfurfurool, *maltol* (C₆H₆O₃, que según

Peratoner y Tamburello tendría la constitución $\begin{matrix} \text{CH-O-C-CH}_3 \\ | \\ \text{CH-CO-C-OH} \end{matrix}$) y γ -valerolactona. La celulosa con el tiempo y por la acción de bacterias, etc., sufre diversas transformaciones (v. *Turba, Lignito, Hulla; Quím. inorgánica*, tomo I; y *Metano*, página 48 de este tomo de orgánica).

Según Cross y Tollens (1911) la celulosa pura por la acción en caliente del ácido sulfúrico diluido al 1 % produce sólo indicios de ácido fórmico y

cloruro de zinc y 100 de anhídrido acético, y calentando después 36 horas a 45°.

Desde 1905 se ha logrado transformar directamente la fibra de algodón (o de celulosa) en acetilcelulosa sin pasar a través de la disolución y respetando inalterada la estructura de las fibras, de las cuales se obtienen después productos mucho más resistentes y tenaces a causa de la mayor complejidad del agregado molecular. Para llegar a este producto no hay que debilitar la fibra de algodón con previos tratamientos de lavado y blanqueo; es decir, se trata primero el algodón con agua, ácido acético y un poco de ácido sulfúrico, de modo que la hidrólisis ocurra en la proporción de 6 C₆H₁₀O₆ y una molécula de H₂O. Al cabo de algunas horas se separan estos reactivos químicos de la fibra de algodón, que ahora se somete a la verdadera acetilación en un baño de anhídrido acético en presencia de un atenuador de la reacción, p. ej. benzol, y durante 10-18 horas, es decir, hasta obtener un producto de la viscosidad deseada. De tal modo se obtiene la verdadera *triacetilcelulosa* (parece ser que no puede formarse la tetraacetilcelulosa).

Para obtener una solución coloidal de este producto se usa como disolvente cloroformo o tetracloracetileno adicionados de un poco de alcohol etílico o metílico que elevan el poder disolvente y disminuyen la viscosidad permitiendo así obtener soluciones más concentradas y aun bastante fluidas. Mejor disolvente sería todavía el fenol (también el cresol, timol, guayacol, resorcina, etc.); son disolventes menos apropiados: ácido fórmico, ácido acético, piridina, anilina; la solubilidad en acetona aumenta al crecer la cantidad de ácido sulfúrico usado antes como condensante.

Alemania en 1911 produjo 100000 Kg de acetato de celulosa en 3 fábricas.

acético, mientras la madera, la paja, etc., dan hasta 2,8% en peso, y por lo tanto los grupos formílicos y acetílicos se hallarían en la lignina y no en la molécula de celulosa. La formación de ácido acético en la destilación seca de la madera tiene otro origen (descomposición y destrucción de moléculas complejas) que el ácido acético resultante del caldeoamiento con ácido sulfúrico muy diluido.

La celulosa pura tiene: 0,04 % de cenizas, peso específico absoluto de 1,58; solubilidad en sosa cáustica al 16 % igual a 0,5-0,9 % y en sosa cáustica al 3 %, después de 6 horas de ebullición, igual a 2 %; cuando seca es un óptimo aislante eléctrico, pero la potencia aislante disminuye rápidamente con el aumento de humedad del aire. Fibrillas de algodón en suspensión en el agua, al paso de la corriente eléctrica, se dirigen al ánodo. La humedad higroscópica oscila entre 5 y 8 % según el grado de desmenzamiento de la fibra.

La celulosa pura no se altera hasta la temperatura de 150°; por encima comienza a pardear y luego se descompone; si está impurificada, aunque sea sólo por oxixelulosa, se descompone antes.

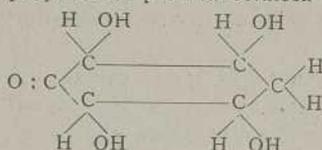
Destilando celulosa pura no se forma alcohol metílico (que en cambio se obtiene destilando madera). El proceso exotérmico en la destilación de la celulosa ocurre hacia los 290° y está caracterizado por una abundante separación de agua.

Los ácidos minerales aun diluidísimos hidrolizan más o menos la celulosa, y si queda algún vestigio durante la desecación, la hidrólisis es más rápida y se reconoce por la menor resistencia de la fibra y por el mayor poder reductor. El ácido sulfúrico concentrado (hasta 63 %) transforma la celulosa en una solución coloidal; al 69 % de concentración forma el *amiloidé* y al 78 % da *pergamino*; concentraciones superiores conducen a la disolución de la celulosa con formación de éteres compuestos sulfúricos de ácidos minerales gaseosos.

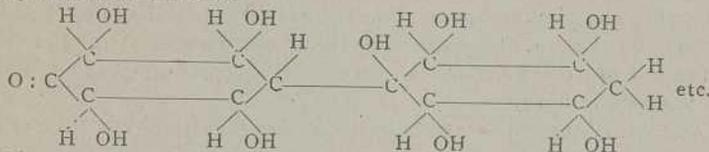
La acción del ácido sulfúrico sobre la celulosa varía algo con el cambio de la concentración del ácido, con la duración de la reacción y con la temperatura; el ácido concentrado tiene una acción gelatinizante y disuelve una porción de la celulosa reprecipitable con agua o con amoníaco; si la acción del ácido se prolonga mucho se forma *hidrocelulosa* $C_{12}H_{22}O_{11}$, muy friable [esto es, $(C_6H_{10}O_5)_{1/2} \cdot H_2O$], pero en general, en la hidrólisis de la celulosa se pasa gradualmente a través de hidrocelulosas de peso molecular cada vez menor y de friabilidad siempre mayor (p. ej. celobiosa); la hidrocelulosa que se forma en la preparación de la seda artificial es poco frágil y tiene probablemente la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O$. Como también respecto a las materias colorantes estas hidrocelulosas se comportan algo diversamente, se ha propuesto llamar *hidrocelulosa* a la resultante de la hidrólisis avanzada, con ácidos no oxidantes; ésta aumenta de peso en 3 1/2 a 5 % por agua de hidrólisis, que pierde a más de 125°, mientras el agua higroscópica se desprende a 104°; esta hidrocelulosa reduce al reactivo de Fehling (*Ost, Cross y Bevan, 1909*). Se llamó en cambio *hidrato de celulosa* o *hidracelulosa* a la resultante de la hidrólisis más suave por los álcalis, que lleva un aumento de peso de 8-10 % por el agua de hidrólisis que pierde a más de 125°; la hidracelulosa no reduce al reactivo de Fehling. Estas substancias se dis-

tinguen también por su diverso poder reductor (*Schwalbe* en 1907 midió el poder reductor de la hidrocélulosa con el reactivo de Fehling) (1).

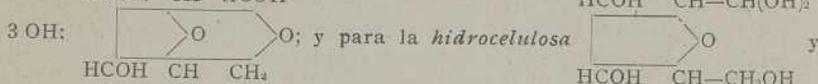
(1) *Cross* y *Bevan* propusieron para la celulosa la fórmula:



o una polimerización de ella:

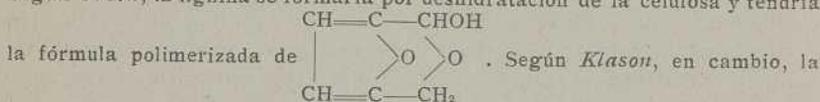


Green (1894) basándose en la formación de la trinitro- y triacetocélulosa propuso para la celulosa la siguiente fórmula (o un múltiplo de ella) con



esto explica que en la descomposición de la celulosa se forme furfural y que con los oxidantes y blanqueantes se forme oxícélulosa con grupos cetónicos que reaccionan con la fenilhidracina y permiten también la tinción directa con colores básicos (p. ej. con azul de metileno) y reducen al reactivo de Fehling. Distingúense sin embargo dos oxícéulosas: una muy semejante a la hidrocélulosa e insoluble en álcalis diluidos hirvientes; y otra muy reductora, soluble en álcalis diluidos hirvientes.

El endurecimiento de la celulosa en la formación del leño es debida a la transformación parcial de la celulosa en lignina, que no está todavía químicamente bien definida, pero contiene seguramente grupos metoxilicos y esto explica por qué destilando la madera se forma alcohol metílico y ácido acético. Según *Green*, la lignina se formaría por deshidratación de la celulosa y tendría



lignina sería una especie de glucósido con dos núcleos aromáticos que tendrían grupos OCH_3 , OH y un grupo lateral $-\text{CH}=\text{CH}$ y CH_2OH además del grupo fundamental de la celulosa y la fórmula bruta sería probablemente $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4)_n$ en la cual entraría un producto de condensación de los ácidos *coniferílico* y *oxiconiferílico*.

En la madera seca existiría 26-30 % de lignina. Según *Schultze*, *Tollens* y *König*, la parte dura del leño está formada por celulosa con pequeñas cantidades de pentosanas y una pequeña porción de lignina. La formación de la madera en los vegetales ha sido atribuida en estos últimos tiempos por *Wislicenus* al comportamiento coloidal de los jugos o de las savias de las plantas, las cuales en una primera fase transportarían a los tejidos vegetales el celulosohidrogel coloidal como substancia superficial químicamente indiferente, la cual en una segunda fase se lignificaría por absorción y gelificación pelicular de las substancias coloidales metabólicas contenidas en la savia. La lignincelulosa se hidroliza y se disuelve en ZnCl_2 y en óxido de cobre amoniacal; los álcalis y los ácidos diluidos tienen también acción hidrolizante; la lignina da muchas reacciones coloradas con sulfato de anilina (amarilla), con floroglucina y HCl (roja); con ferricianuro potásico forma ferrocianuro potásico; con fucsina decolorada con SO_2 se tiñe en rojo y fija directamente varios colores de anilina (azul de

Inmergiendo hojas de papel puro, sin cola, por unos minutos en ácido sulfúrico a 50-60° Bé y lavando en seguida con agua abundante, se obtiene el *papel pergamino* (*pergamino artificial*) por haberse formado amiloide en la superficie. Los pergaminos artificiales se distinguen del natural en el nitrógeno contenido en este último, y del papel parafinado en que de éste se puede separar la parafina con éter. El papel apergaminado se vuelve más mórbido y más transparente con baños de glicerina y de glucosa. Si la pasta de celulosa se tritura mucho y se afina en las pilas holandesas hasta obtener una masa casi gelatinosa, se puede obtener un papel translúcido, semejante al pergamino artificial, que se usa muchísimo para envolver comestibles y grasas y lleva el nombre de *pergamina*; distínguese del pergamino vegetal en que éste, por estar formado por un hidrato de celulosa (amiloide), se tiñe en azul con una solución de yodo en KI, mientras que la pergamina no se tiñe.

La celulosa con soluciones concentradas de cloruro de zinc da compuestos semejantes a los que da el ácido sulfúrico: con cartones así tratados y superpuestos y después comprimidos se forma la llamada *fibra vulcano*, impermeable al agua y mala conductora de la corriente eléctrica, durísima y empleada en la preparación de placas, tubos y engranajes que funcionan sin ruido.

Cuando la celulosa se trata largo tiempo con oxidantes enérgicos se transforma en *oxicelulosa* ($C_{18}H_{20}O_{10}$)_x que disminuye la resistencia de los tejidos y se reconoce en que mientras la celulosa no fija los colores básicos ni la alizarina más que en presencia de mordientes especiales, y no reduce el licor de Fehling, la oxicelulosa fija aunque débilmente aquellos colores y reduce el licor de Fehling.—La *hidrocelulosa* reduce poco al reactivo de Fehling y no se tiñe con colores básicos.

Tratando la celulosa (hilos o tejidos de algodón) con soluciones concentradas frías (25°-35° Bé) de sosa cáustica, la masa se hincha y se vuelve semitransparente por la formación de *sodiocelulosa*, la cual con abundante agua se transforma en *hidrocelulosa*, conservando el aspecto de la celulosa (hilo o tejido); pero en caliente no se puede obtener la sodiocelulosa (v. parte III: *Fibras textiles y Algodón mercerizado*), ya que prolongando mucho la acción de los álcalis en caliente, la descomposición prosigue hasta el ácido oxálico. En la mercerización no cambia la composición centesimal de la celulosa, y no hay verdadera hidratación, pero se modifican las propiedades físicas y químicas por haber habido formación de grupos enólicos que fijan mayor cantidad de hidrato sódico según la concentración de éste, fijan más colorantes substantivos y colorantes básicos, se combinan con el sulfuro de carbono, etc. El agua retenida higroscópicamente por la celulosa se elimina calentándola a 100-105°; el agua de

metileno, eosina, etc.). La *madera* se ha considerado también por *Cross* y *Bevan* como un ester de lignocelulosa, es decir, derivado de la celulosa (como alcohol polivalente) y del *ácido lignico* (lignina).

Sometiendo a destilación seca la celulosa pura, como hemos dicho, no se forma alcohol metílico, y en cambio éste se forma cuando se destila la madera: por lo tanto, dicho alcohol procede de la lignina. En cambio el ácido acético se forma tanto de la lignina como de la celulosa.

hidratación en la hidrocelulosa se determina calentándola en toluol o en petróleo, o bien a 130°. La mercerización da un aumento de peso al algodón de 8 a 10 % por el agua de hidratación.

Para distinguir el *algodón mercerizado* del común se practican diversos ensayos que se describirán detalladamente al hablar del algodón, en el capítulo dedicado a las Fibras textiles (tomo II).

Lo referente a la **industria del papel** se hallará en el tomo II de esta obra, al final del capítulo de *Fibras textiles*.

ÍNDICE ANALÍTICO

PRIMERA PARTE Nociones generales

	Págs.
<i>Preliminares.</i>	1
<i>Purificación de las sustancias orgánicas.</i> —Disolución y cristalización. Sublimación. Punto de ebullición. Destilación fraccionada. Punto de fusión. Peso específico.	2
<i>Análisis de las sustancias orgánicas.</i> —Composición cualitativa. Composición cuantitativa (análisis elemental); determinación del carbono y del hidrógeno. Determinación cuantitativa del nitrógeno. Determinación cuantitativa de los halógenos. Determinación cuantitativa del azufre y del fósforo	10
<i>Cálculo de la fórmula bruta.</i>	19
<i>Determinación del peso molecular por vía química.</i>	19
<i>Polimería.</i>	20
<i>Cuantivalencia del carbono, isomería y fórmulas de constitución.</i> —Teoría de los radicales y de los tipos. Metamería. Seudoisomería, tautomería, desmotropía. Estereoisomería o isomería en el espacio. Estereoisomería en los derivados con doble enlace del carbono (aloesomería). Estereoisomería del nitrógeno. Separación y transformación de los estereoisómeros.	21
<i>Homología e isología.</i>	34
<i>Propiedades físicas de las sustancias orgánicas relacionadas con la composición y constitución química.</i> —Forma cristalina. Solubilidad. Peso específico. Volumen molecular. Punto de fusión. Punto de ebullición. Calor de combustión y calor de formación partiendo de los elementos. Calor de neutralización. Propiedades ópticas. Poder rotatorio magnético. Conductividad eléctrica	35
<i>Clasificación de las sustancias orgánicas.</i>	42
<i>Nomenclatura oficial.</i>	43

SEGUNDA PARTE Derivados del metano

<i>AA. Hidrocarburos.</i>	45
<i>a) HIDROCARBUROS SATURADOS.</i> —Formación natural y métodos generales de producción. <i>Metano</i> (gas de los pantanos): propiedades; preparación; utilización industrial. <i>Etano. Propano. Butanos. Pentanos. Exanos. Hidrocarburos superiores.</i>	45
<i>INDUSTRIA DEL GAS DEL ALUMBRADO.</i> —Datos históricos. Componentes del gas del alumbrado. Propiedades del gas del alumbrado. Retortas. Hornos de calefacción. Purificación del gas. Barrilete o colector. Separadores de naftalina. Loción de los gases para separar el amoníaco. Scrubber. Standard. Separación de los compuestos sulfurados y ciánicos. Aspiradores.	

Reguladores de presión. Gasómetros. Distribución del gas a los consumidores y reguladores de la presión. Transporte del gas a distancia. Contadores de gas. Rendimientos, valor y precio del gas. Estadística. Ensayos físicos y químicos a que se somete el gas del alumbrado. Poder lumínico. Comparación de diversos manantiales de luz.— <i>Gas de aceite</i>	54
INDUSTRIA DEL PETRÓLEO.—Historia. Hipótesis acerca del origen del petróleo. Industria de la pesca. Composición y propiedades del petróleo bruto. Extracción. Destilación. Purificación química. Receptáculos. Transporte. Usos y estadística. Ensayos.— <i>Elaboración de las bencinas brutas</i> .— <i>Tratamiento de los residuos del petróleo</i> .—A) Aceites minerales lubricantes. Fabricación de benzol con nafta. Requisitos y análisis de los aceites lubricantes. Estadística.—B) Vaselina.—C) Parafina. Parafina de los residuos del petróleo. Parafina del alquitrán de lignito y de la piropisita. Aceites para gas. Asfalto, pez y betún; Estadística y precios. Esquistos bituminosos. Ictiol. Ozokerita. Estadística y precio de la parafina	94
b) HIDROCARBUROS NO SATURADOS	161
I. <i>Serie del etileno</i> .—Métodos de preparación. Constitución de las olefinas. Etileno. Propileno. Butilenos. Amilenos. Octileno normal o caprileno. Ceroteno y meleno	161
II. <i>Hidrocarburos de la serie</i> C_nH_{2n-2} .—A) Con dos dobles enlaces: aleno; eritreno; isopreno; piperileno; dialilo; conileno.—B) Con triple enlace: acetileno	165
III. <i>Hidrocarburos de las series</i> C_nH_{2n-4} y C_nH_{2n-6} .—Diacetileno. Dipropargilo. Exadiino. Octadiino	173
BB. Derivados halogenados de los hidrocarburos	174
I. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS SATURADOS.—Propiedades. Métodos de preparación.— <i>Derivados saturados monosustituídos</i> . Cloruro de metilo. Yoduro de metilo. Cloruro de etilo. Yoduro de etilo. Fluoruro de etilo. Propano. Yoduro de isopropilo. Compuestos butílicos. Yoduro de butilo normal; de butilo secundario; de isobutilo; de butilo terciario.— <i>Derivados saturados bisustituídos</i> . Cloruro de metileno. Compuestos etilénicos. Compuestos etilidénicos. Cloruro de etileno. Cloruro de etilideno.— <i>Derivados saturados trisustituídos</i> . Cloroformo. Usos. Preparación. Fabricación industrial. Ensayo del cloroformo. Estadística y precio. Yodoformo. Ensayo del yodoformo. Xeroformo.— <i>Derivados saturados polisustituídos</i> . Tetracloruro de carbono. Policloruros del etileno y del etano. Eptacloropropano.	174
II. DERIVADOS HALOGENADOS DE LOS HIDROCARBUROS NO SATURADOS.—Monobromacetileno. Cloruro de alilo. Tetrabrometano.	186
CC. Alcoholes	188
I. ALCOHOLES MONOVALENTES SATURADOS.—Nomenclatura. Formación.— <i>Alcohol metílico</i> . Propiedades. Preparación de laboratorio, Preparación industrial. Ensayos. Usos y estadística.— <i>Alcohol etílico</i> . Síntesis. Propiedades. Alcohol sólido. Bacteriología. Diastasa. Maltasa. Zimasa. Lactasa. Melibiasa. Invertasa. Citasa o celasa. Maltodextrinasa. Dextrinasa. Peptasa. Triptasa. Lipasa. Emulsina. Ptialina. Reductasa. Oxidasas. Peroxidasas y oxigenasas. Hipótesis del biógeno, toxinas y génesis de la vida	188
PREPARACIÓN INDUSTRIAL DEL ALCOHOL.—Primeras materias. Fermentación alcohólica. Industria de los fermentos. Factores que facilitan o dificultan la fermentación. Procedimiento práctico de fermentación. Pérdidas y rendimientos. Procedimiento Amyló. Destilación de los líquidos fermentados. Rectificación del alcohol. Otras materias primas para la fabricación del alcohol. Refinación y depuración del alcohol. Ensayos de la pureza del alcohol. Contadores o medidores de alcohol. Alcohometría y ensayos del alcohol. Usos y desnaturalización del alcohol. Estadística y régimen fiscal. Utilización de los residuos de las destilerías	213

BEBIDAS ALCOHÓLICAS.—Vino. Alcoholismo. Marsala. Vermouth. Vinos licorosos o generosos españoles. Sidra. Licores.— <i>Leche fermentada</i> . Kefir. Kumis. Galacina.— <i>Cerveza</i> . Cebada. Lúpulo. Agua. Limpia de la cebada. Maceración o hinchamiento de la cebada. Germinación de la cebada. Tostación del malta. Limpieza y molienda. Preparación del mosto. Fermentación. Determinación de la atenuación o del extracto aparente y real de la cerveza. Expendición de la cerveza. Pastorización. Cerveza sin alcohol. Composición y análisis de la cerveza. Estadística	277
<i>Algunos derivados del alcohol etílico</i> .—Etilato sódico. Etilato de calcio.	324
<i>Alcoholes superiores al etílico</i> .—Alcoholes propílicos. Alcoholes butílicos. Alcoholes amílicos. Alcoholes superiores	324
II. ALCOHOLES MONOVALENTES NO SATURADOS.—Alcohol vinílico. Alcohol alílico. Citronelol. Alcohol propargílico. Geraniol	327
III. ALCOHOLES POLIVALENTES	328
a) <i>Alcoholes bivalentes ó glicoles</i> .—Glicol etilénico. Glicoles propilénicos	328
b) <i>Alcoholes trivalentes</i> .—Glicerina. Propiedades. Usos de la glicerina. Preparación industrial. Estadística y precio. Ensayos de la glicerina	330
c) <i>Alcoholes tetra y polivalentes</i> .—Eritrita. Pentaeritrita. Arabita. Manita: maná. Dulcita. Sorbita. Talita. Idita	339
DD. Derivados de los alcoholes	343
A. DERIVADOS DE LOS ALCOHOLES MONOVALENTES.	343
I. <i>Éteres alcohólicos</i> .—Éter metílico. Éter etílico: propiedades; preparación industrial, usos y producción. Recuperación del éter diluido en el aire. Ensayo. Derivados del éter	343
II. <i>Tioalcoholes y tioéteres</i> .—Tioalcoholes. Tioéteres; modos de formación. Sulfhidrato de metilo. Sulfuro de metilo. Sulfhidrato de etilo. Sulfonal. Sulfuro dietílico. Bisulfuro de etilo. Sulfoxido dietílico. Etilsulfona. Yoduro de tremetilsulfonio	351
III. <i>Éteres de los alcoholes con ácidos inorgánicos</i> .—Éteres compuestos o ésteres. Éteres neutros. Éteres ácidos.—Éteres del ácido sulfúrico y ácidos alcoilsulfúricos. Sulfato etílico. Ácido etilsulfúrico.—Derivados del ácido sulfuroso.—Éteres del ácido nítrico. Nitrato de metilo. Nitrato de etilo.—Éteres del ácido nitroso. Nitrito de etilo.—Nitroderivados de los hidrocarburos. Cloropicrina: La química y la guerra. Mononitrometano. Dinitrometano Tinitrometano. Tetranitrometano. Nitroetano. Nitropropano. Trinitroetano. Tetranitroetano. Exanitroetano.—Derivados del ácido cianhídrico. Nitrilos. Acetonitrilo. Isonitrilos	353
IV. <i>Compuestos básicos nitrogenados de los alquilos</i> .—Metilamina. Dimetilamina Trimetilamina. Etilamina. Dietilamina. Trietilamina.	360
V. <i>Fosfinas, arsinas y compuestos alkilmetálicos</i> .—Fosfinas.—Arsinas.—Derivados alkilmetálicos. Zincmetilo. Reacción de Grignard.	364
VI. <i>Aldehídos y cetonas</i> .—a) Aldehídos. Aldehído fórmico. Aldehído acético. Metilal. Acetal. Aldehído propílico. Aldehído valérico. Eptilaldehído. Aldehído nonílico. Cloral. Hidrato de cloral. Aldehído acrílico. Aldehído crotónico. Citral. Citronelal. Aldehído propargílico.—b) Cetonas. Acetona. Óxido de mesitileno. Forona. Butanona.— <i>Cetonas</i>	367
B. DERIVADOS DE LOS ALCOHOLES POLIVALENTES.—Éter glicodietílico. Éter glicodietílico. Ácido glicolsulfúrico. Etilencianhidrina. Óxido de etileno. Monoclorhidrina. Monoacetina. Diacetina. Triacetina. Alcohol glicídico. Ácido glicerinfosfórico. Éteres nítricos de glicerina	384
EE. Ácidos	388
I. ÁCIDOS GRASOS MONOBÁSICOS SATURADOS.—Métodos generales de preparación. Propiedades. Coeficientes de afinidad de los ácidos. Constitución de los ácidos grasos.— <i>Acido fórmico</i> . Usos del ácido fórmico. Estadística y	

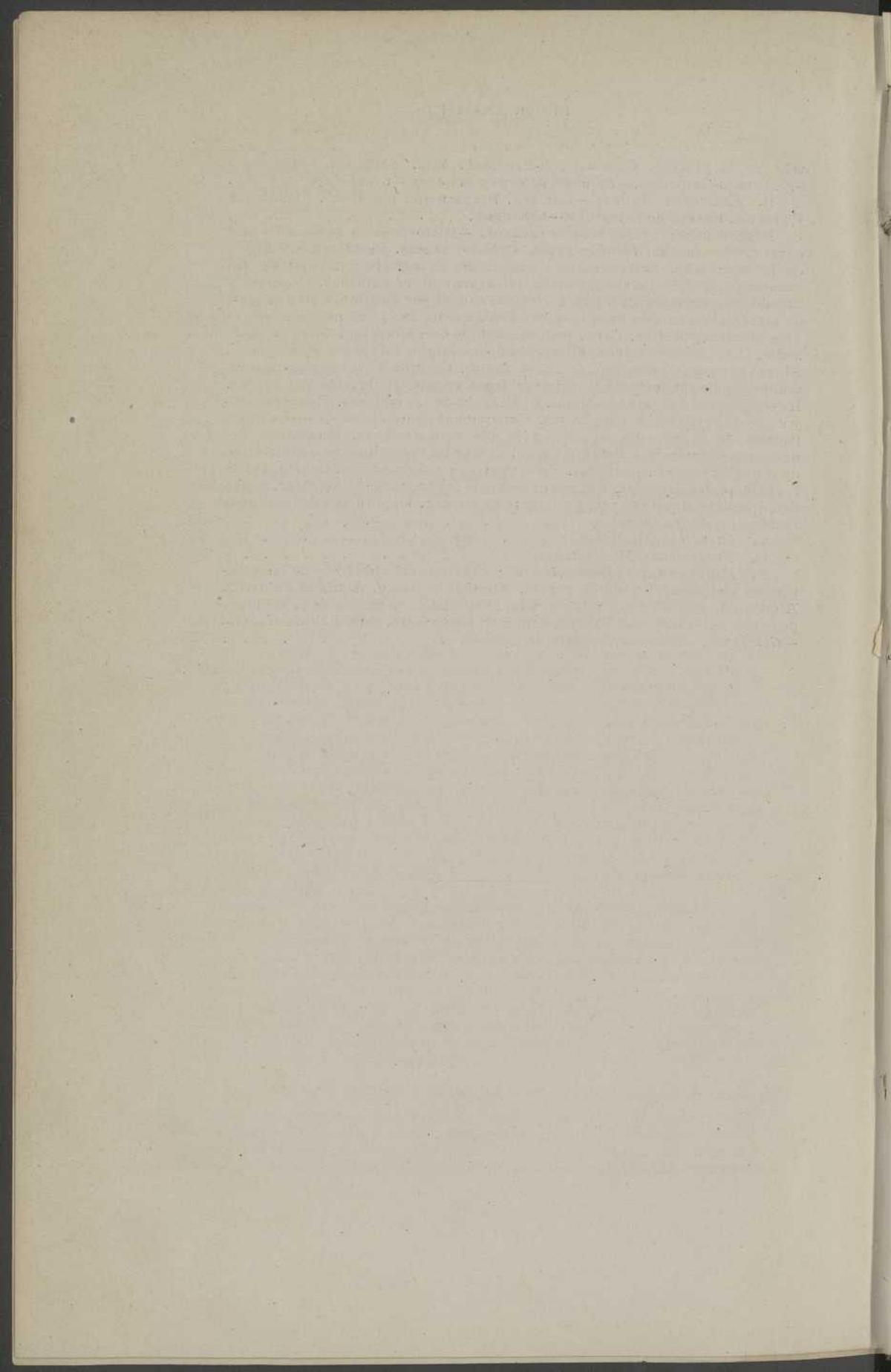
	Págs.
precio. Sales del ácido fórmico. Éter etilfórmico.— <i>Acido acético</i> . Propiedades. Ensayos del ácido acético	388
FABRICACIÓN DEL ÁCIDO ACÉTICO.—Destilación seca de la madera. Utilización del serrín. Productos líquidos de la destilación seca de la madera. Ácido acético sintético del carburo de calcio. Usos del ácido acético. Estadística del ácido acético y del acetato de calcio	402
FABRICACIÓN DEL VINAGRE.—Vinagre de vino. Vinagre de cerveza. Vinagres artificiales. Análisis del vinagre	420
<i>Derivados del ácido acético</i> .—Sales del ácido acético. Acetato potásico. Acetato sódico. Acetato amónico. Acetato de calcio. Acetato ferroso. Acetato férrico. Acetato de aluminio neutro. Acetato de aluminio básico. Acetato de plata. Acetato de plomo neutro. Acetato de plomo monobásico. Acetato crómico normal. Acetato básico de cromo. Acetato estannoso. Acetato de cobre neutro. Acetato de cobre básico.	426
<i>Acido propiónico</i> .— <i>Acidos butíricos</i> . Acido butírico normal. Acido isobutírico.— <i>Acidos valerianicos</i> . Acido valerianico normal. Acido isovalerianico. Acido etilmetilacético. Acido trimetilacético.— <i>Acidos más elevados</i> . Acido caprónico normal. Acido eptílico. Acido caprílico. Acido nonílico. Acido caprílico. Acido undecilico. Acido laurínico. Acido mirístico. Acido palmítico. Acido margárico. Acido esteárico. Acido cerótico o cerotínico	432
II. ACIDOS GRASOS MONOBÁSICOS NO SATURADOS	437
A. <i>Serie oleica o acrílica</i> $C_nH_{2n-2}O_2$.—Procedimiento general de formación. Propiedades generales.— <i>Acido acrílico</i> .— <i>Acidos crotónicos</i> . Acido vinilacético. Acido crotónico ordinario o sólido. Acido crotónico líquido. Acido metil metilenacético.— <i>Pentenoicos</i> . Acido angélico. Acido tiglico.— <i>Acidos más elevados</i> . Acido piroterébio. Acido γ -alil-butírico. Acido teracrílico. Acido citronélico. Acido rodínico. Acido rodínico-i. Acido undecilénico. Acido hipogeico.— <i>Acido oleico</i> . Acido elaidínico. Acido isooleico. Acido oleico $\Delta\alpha\beta$. Acido erúxico. Acido brasidínico. Acido isoerúxico.	437
B. <i>Acidos monobásicos no saturados de la serie</i> $C_nH_{2n-4}O_2$	450
a) <i>Acidos con triple enlace</i> .—Preparación. Propiedades. Acido propiólico. Acido tetrólico. Acido dehidroundecilénico. Acido estearólico. Acido tarirínico. Acido behenólico	450
b) <i>Acidos con dos dobles enlaces</i> .—Acido β -vinilacrílico. Acido sorbínico o sórbico. Acido dialilaético. Acido geránico. Acido linólico. Acido α -elaeostearico. Acido telfairiaco	453
C. <i>Acidos con tres dobles enlaces</i> , $C_nH_{2n-6}O_2$.—Acido citrilidenacético. Acidos linoléico e isolinoléico	455
III. ACIDOS GRASOS POLIBÁSICOS	456
A. <i>Acidos bibásicos saturados</i> .—Métodos de preparación. Propiedades.— <i>Acido oxálico</i> . Ensayos del ácido oxálico. Sales del ácido oxálico. Oxalato neutro de potasio. Bioxalato potásico. Tetraoxalato potásico. Oxalato de calcio. Oxalato de hierro. Oxalato férrico potásico.— <i>Acido malónico</i> . Malonato etílico.— <i>Acidos succínicos</i> . Acido succínico ordinario. Acido isosuccínico.— <i>Acidos pirotartáricos</i> . Acido glutárico. Acido pirotartárico.— <i>Homólogos superiores</i> . Acido β -metiladípico. Acido subérico. Acido acelaico. Acido sebáico	455
B. <i>Acidos bibásicos no saturados</i>	467
1. <i>Acidos olefinácarbónicos</i> .—Acido fumárico. Acido maleico. Acido itacónico. Acido mesacónico. Acido citracónico. Acido glutacónico. Acido pirocincónico. Acido hidromucónico	467
2. <i>Acidos diolefinácarbónicos</i>	472
3. <i>Acidos acetilénácarbónicos</i>	472
C. <i>Acidos tribásicos</i> .—Acido tricarbálico. Acido canforónico. Acido aconítico.	472
D. <i>Acidos tetrabásicos</i>	473
FF. <i>Derivados de los ácidos</i>	474

	Págs.
I. DERIVADOS HALOGENADOS.— <i>a) Ácidos halogénicos.</i> Ácido monocloroacético.— <i>b) Halogenuros de los ácidos.</i> Cloruro de acetilo	474
II. ANHÍDRIDOS.—Propiedades. Métodos generales de preparación. Anhídrido acético	478
III. OXIÁCIDOS	482
A. <i>Oxiácidos monobásicos divalentes saturados.</i> Métodos generales de preparación. Propiedades y constitución.— <i>Ácido glicólico.</i> — <i>Glicocola.</i> — <i>Ácidos lácticos.</i> Ácido i-etilidenláctico. Preparación del ácido láctico. Alanina. Ácido d-etilidenláctico. Ácido l-etilidenláctico. Ácido etilenláctico.— <i>Ácidos oxibutíricos.</i> Ácido α -oxibutírico. Ácido α -oxi-isobutírico. Ácido β -oxibutírico.— <i>Oxiácidos superiores.</i> Ácido α -oxivalerianoico. Ácido α -oxi-isovalerianoico. Ácido metil-etil-glicólico. Ácido α -oxicaproico. Ácido α -oximirístico. Ácido α -oxi-palmitico. Ácido α -oxi-esteárico.	482
B. <i>Oxiácidos monobásicos no saturados.</i> Ácido ricinoleico. Aceite de rojo-turco	493
C. <i>Oxiácidos monobásicos polivalentes.</i> Ácido glicérico. Serina; ornitina; lisina. Ácido dioxisteárico. Ácido eritrítico. Ácido arabónico. Ácido sacarínico. Ácidos exónicos. Ácidos eptónicos	496
D. <i>Ácidos monobásicos aldehídicos</i> (y alcoholes aldehídicos y bialdehídos). Ácido glioxílico o etanalcoico. Ácido formilacético. Ácido β -oxiacrílico. Ácido glucurónico. Aldehído glicólico. Aldehído glicérico. Aldol. Glioxal.	498
E. <i>Ácidos monobásicos cetónicos</i> (y alcoholes cetónicos, cetonas divalentes y cetoaldehídos). Propiedades de los ácidos cetónicos. Ácido pirúvico. Ácido acetacético; éter acetacético. Ácido levulínico. Acetonalcohol. Dioxiacetona. Butanolona-2-3. Diacetilo. Dimetilglioxima. Acetilacetona. Acetonilacetona. Aldehído pirúvico. Aldehído acetacético; oximetilacetona. Aldehído levulínico	500
F. <i>Oxiácidos bibásicos polivalentes y sus derivados.</i> Ácido tartrónico. Ácido málico.— <i>Ácidos tartáricos.</i> Ácido d-tartárico; tartrato ácido de potasio; tartrato neutro de potasio; tartrato sodo-potásico; tartrato de calcio; tartaro emético. Ácido l-tartárico. Ácido racémico. Ácido mesotartárico.	508
INDUSTRIA TARTÁRICA.—Fabricación del bitartrato potásico. Análisis de los tartaros. Estadística y usos.— <i>Fabricación del ácido tartárico.</i> Usos y estadística del ácido tartárico. Ácido tartárico artificial	511
<i>Ácidos bibásicos penta y exavalentes.</i> Ácido trioxiglutarico. Ácido sacárico. Ácido málico.— <i>Ácidos cetónicos básicos.</i> Ácido mesoxálico. Ácido oxalacético. Ácido acetondicarbonico. Ácido dioxitartárico.	525
G. <i>Oxiácidos tribásicos polivalentes.</i> Ácido etantricarbónico y ácido propantricarbónico asim. Ácido tricarbálico. Ácido aconítico.— <i>Ácido cítrico.</i> Ensayos y reacciones del ácido cítrico.	527
LA INDUSTRIA DEL ÁCIDO CÍTRICO.—Estadística y precios. Sales del ácido cítrico. Citrato de calcio. Citrato de bario. Citrato de magnesio. Citrato de hierro	529
<i>Oxiácidos polibásicos superiores</i>	540
IV. TIOÁCIDOS Y TIOANHÍDRIDOS.—Ácido tioacético. Ácido etantioltiólico. Sulfuro de acetilo. Tioacetato etílico	540
V. AMIDOÁCIDOS, AMINOÁCIDOS, IMIDAS, AMIDINAS, TIOAMIDAS, IMIDOÉTERES Y COMPUESTOS ANÁLOGOS	540
A. <i>Amidoácidos (amidas) y derivados.</i> —Formamida. Acetamida. Ácido oxamídico. Oxamida. Ácido succinamídico. Succinamida. Glicolamida. Amidas del ácido málico. Ácido malámico. Malamida	540
B. <i>Imidas e imidoéteres.</i> Oximida. Succinimida. Glutarimida.	543
C. <i>Aminoácidos y derivados.</i> Glicocola. Betaína. Betaínas. Serina. Leucina. Ácido aspártico. Éter diazoacético. Diaminoácidos. Asparaguina. Aspartamida	545
D. <i>Amido e imidocloruros</i>	548
E. <i>Tioamidas</i>	549
F. <i>Imidotioéteres</i>	549

	Págs.	
G. <i>Amidinas</i>	549	
H. <i>Hidrácidas y ácidas</i>	550	
J. <i>Hidroxilaminderivados de los ácidos</i>	551	
VI. COMPUESTOS CIÁNICOS.—Cianógeno. Paracianógeno. Acido rubeanhídrico. Acido flaveanhídrico. Cloruro de cianógeno. Acido ciánico. Isocianato de etilo. Acido cianúrico. Acido fulminico. Acido fulminúrico.— <i>Acido sulfocianico y sus derivados</i> . Acido sulfocianico. Sulfocianato potásico. Sulfocianato amónico. Sulfocianato mercúrico. Sulfocianato de plata. Sulfocianato férrico. Sulfocianato etílico. Sulfocianato de alilo. Senevoles. Senevol metílico. Senovol alílico.— <i>Cianamida y sus derivados</i> . Cianamida. Dietilcianamida. Diciandiamida. Melam. Melamina. Amelina. Amelida.		551
VII. DERIVADOS DEL ÁCIDO CARBÓNICO.— <i>Éteres del ácido carbónico</i> . Carbonato etílico. Acido etilcarbónico.— <i>Cloruros del ácido carbónico</i> . Oxocloruro de carbono. Acido clorocarbónico. Clorocarbonato etílico.— <i>Amidas del ácido carbónico</i> . Acido carbamídico o carbamínico. Uretano. Urea. Semicarbácida. Carbácida. Ureidos.— <i>Derivados del ácido tiocarbónico</i> . Tiofosgeno. Acido tritiocarbónico. Xantogenato potásico. Acido xantogénico o xantónico. Acido ditiocarbamídico. Tiocarbamida. <i>Guanidina y derivados</i> . Guanidina. Diazoguanidina. Azodicarbonamida. Hidrazodicarbonamida. Glicociamina. Creatina. Creatinina.— <i>Acido úrico y derivados</i> . Ureidos. Urocácidos. Acido úrico. Teobromina. Cacao y chocolate. Cafeína o teína. Café. Substitutivos del café. Te. Guanina. Xantina. Adenina.		557
VIII. ÉTERES DE LOS ÁCIDOS.—Preparación. Esencias de frutas. Éter etilfórmico o formiato etílico. Éter metilacético o acetato metílico. Éter etilacético. Acetato de amilo o éter amilacético. Butirato etílico. Isovalerianato isoamílico. Éteres superiores. Éteres compuestos de los ácidos polibásicos. — <i>Glicéridos, aceites, grasas</i> . Número de Reichert-Meissl-Wollny. Número de Hehner. Número de yodo. Butirorrefractómetro.— <i>Ceras</i> . Cera de abejas. Cera carnauba. Cera japonesa. Usos. Estadística.— <i>Saponificación de las grasas y de las ceras</i> . Número de saponificación.— <i>Aceites y grasas animales</i> . Sebo. Oleomargarina y margarina. Estadística. Manteca. La leche y el queso. Caseína. Análisis de la leche. Grasa de huesos. Grasa de cerdo. Aceites de pescado, de cetáceos y de hígado de bacalao. Espermaceti. Degrás. Grasa de lana. Aceite de crisálidas.— <i>La industria del endurecimiento de los aceites con hidrógeno</i> .— <i>Aceites vegetales</i> . Extracción. Prensa hidráulica. Separador florentino. Refinación. Tierras de la Florida. Aceite de olivas. Aceite de ricino. Aceite de linaza. Barnices y lacas al óleo. Copal. Linoleum. Aceite de nuez. Aceite de palma. Aceite de palmisto. Aceite de coco. Sebo vegetal. Aceite de algodón. Aceite de kapok. Aceite de maíz. Aceite de sésamo. Aceite de cacahuete. Aceite de colza. Aceite de soja. Aceite de pepitas de uva. Aceite de pepitas de tomate. Aceite de madera		572
TRATAMIENTO DE LAS GRASAS PARA PREPARAR JABONES Y BUJÍAS.—Saponificación con cal y separación de los ácidos grasos sólidos. Procedimiento de Krebitz. Desdoblamiento con ácido sulfúrico. Transformación del ácido oleico en ácidos grasos sólidos. Desdoblamiento con agua caliente a presión. Procedimiento biológico o enzimático. Procedimiento catalítico de Twitchell.		660
FABRICACIÓN DE BUJÍAS.—Formación de las bujías. Estadística.		670
FABRICACIÓN DEL JABÓN.—Historia del jabón. Jabones de ácidos grasos o de oleína. Jabones resinados. Jabones de empaste. Jabones jaspeados o veteados. Jabones transparentes. Jabones blandos. Enfriamiento y solidificación. Estadística. Análisis del jabón.		676
GG. Alcoholes polivalentes, aldehídicos o cetónicos		695
HIDRATOS DE CARBONO.—A. <i>Monosas</i> . Métodos generales de formación de las monosas.— <i>Tetrosas y pentosas</i> . Pentosanas. Xilosa. d-Arabinosa. i-Arabinosa. l-Arabinosa. Ribosa. d-Lixosa. Fucosa. Quinovosa. Isoramnosa. Ramnosa.— <i>Exosas</i> . d-Glucosa. Azúcar invertido. Determinación cuantita-		

	Págs.
tiva de la glucosa. Caramelo. d-Fructosa. Miel. d-Manosa. l-Manosa y l-glucosa. d-Galactosa.— <i>Eptosas, octosas y nonosas</i> .— <i>Glucósidos</i>	695
B. <i>Exabiosas</i> . Maltosa.— <i>Lactosa</i> . Preparación industrial. Estadística y precios. Ensayo de la lactosa.— <i>Sacarosa</i>	717
PREPARACIÓN INDUSTRIAL DE LA SACAROSA.—Historia de la remolacha azucarera. Acer sacchariferum nigrum. Caña de azúcar. Remolachas. Cultivo de la remolacha. Extracción del azúcar de las remolachas. Historia del desarrollo técnico de la industria del azúcar de remolachas. Depósito y lavado de las remolachas. Extracción del azúcar por difusión. Cómo se pone en marcha una batería de difusores. Tratamiento de las remolachas por el procedimiento Steffen. Otros procedimientos de extracción. Contadores de zumo. Defecación calcárea. Filtración de los jugos defecados y saturados. Filtros prensas. Concentración de los zumos. Cocción de los zumos concentrados. Centrifugación de la primera masa cocida. Refinación del azúcar. Revivificación del carbón animal. Utilización de las melazas. Rendimientos y coste de producción. Estadística. Condiciones comerciales, arancelarias y fiscales de la industria azucarera en diversas naciones. Estadística del azúcar de remolachas. Estadística del azúcar de caña. Ensayo cuantitativo de las substancias azucaradas. Polarímetros y sacarímetros. Constantes de los principales azúcares. Ensayo químico de los azúcares. No-azúcar, densidad aparente, densidad real y cociente de pureza. Depuración de las aguas residuarias de las azucareras	724
C. <i>Exatriosas</i> . Rafinosa	822
D. <i>Exatetrasas</i> . Manotetroso	823
E. <i>Poliosas superiores</i> .— <i>Almidón</i> . Análisis del almidón y de las substancias amiláceas. Fécula de patata. Almidón de trigo. Almidón de arroz. Almidón de maíz. Fécula soluble. Usos, estadística y precio del almidón y de la fécula.— <i>Dextrina</i> . Fabricación. Reconocimiento. Estadística.— <i>Gomas</i> .— <i>Glicógeno</i> .— <i>Celulosa</i> . Acetato de celulosa	824





GUSTAVO GILI, Editor, Universidad, 45; Barcelona

Tratado de análisis químico, cualitativo y cuantitativo, por el doctor A. CLASSEN.
Un vol. de más de 800 págs., de 19×13 cms., con 57 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 volumen de 460 págs., de 20×13 cms., con 76 grabados.

Tratado de Química analítica aplicada, por el profesor V. VILLAVECCHIA, director de los Laboratorios Químicos de las Aduanas de Italia. Versión del Dr. J. ESTALELLA.

Tomo I. *Aguas. — Productos químicos. — Abonos. — Cales y cementos. — Metales y aleaciones. — Combustibles. — Alquitrán de hulla y sus productos. — Aceites minerales y derivados. — Substancias grasas y sus productos.* Un vol. de 644 págs., de $25 \frac{1}{2} \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 58 grabados.

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. — Substancias colorantes. — Fibras textiles, hilados y tejidos.* Un vol. de 731 págs., de $25 \frac{1}{2} \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 105 grabados.

Curso de Química, por el Dr. J. ESTALELLA, profesor del Instituto de Tarragona. Un vol. de 386 págs., de 20×13 cms., con 121 grabados.

Nuevo formulario de perfumes y cosméticos, por J. P. DURVELLE.
Un vol. de 534 págs., de 20×13 cms., con 16 grabados.

Manual del curtidor, por el Dr. A. GANSSER. 2.^a ed. Un vol. de 388 páginas, de 20×13 cms., con 23 grabados y dos láminas en color.

Recetario fotográfico. *Colección de 537 fórmulas y procedimientos*, por el Dr. L. SASSI. Un volumen de 312 páginas., de 20×13 cms.

Tintas de escribir. *Manual teórico-práctico*, por el doctor RINALDO GUARRESCHI. Un vol. de 152 págs., de 20×13 cms.

Aceites y grasas vegetales, animales y minerales, por G. FABRIS, subdirector de los Laboratorios químicos de las Aduanas de Italia. Un vol. de 440 págs., de 20×13 cms., con 23 grabados.

Manual del fabricante de jabones, por el Dr. V. SCANSETTI. 2.^a ed., aumentada. Un vol. de 460 págs., de 20×13 cms., con 130 grabados.

Manual de Pirotecnia, por F. MAIO y G. FIORINA. Un vol. de 158 páginas, de 20×13 cms., con 129 grabados.

Colores y barnices. *Manual para uso de los pintores, ebanistas, barnizadores y fabricantes de colores y barnices*, por MAX MEYER y el Dr. P. BONOMI DA MONTÉ. 2.^a ed. Un vol. de 345 págs., de 20 × 13 cms., con 39 grabados.

Compendio de Física y Química, por los profesores J. KLEIBER, de la Escuela Municipal de Comercio de Munich, y Dr. J. ESTALELLA, del Instituto de Tarragona. 2.^a ed. Un vol. de 400 págs., de 20 × 13 cms., con 375 grabados y una lámina en color.

El microscopio y sus aplicaciones. *Manual de microscopía práctica e introducción a las investigaciones microscópicas*, por los doctores H. HAGER y C. MEZ. Un vol. de 204 páginas, de 24 × 15 cms., con 495 grabados.

Reconocimiento de venenos y medicamentos activos. *Tratado de Toxicología práctica*, por el Dr. G. AUTENRIETH, profesor de la Universidad de Friburgo. Un vol. de 344 págs., de 20 × 13 cms., con 14 grabados.

Manual de Química clínica, por el Dr. R. SUPINO, ayudante de la Clínica médica general de Pisa. Trad. por el Dr. A. PI Y SUÑER, catedrático de la Facultad de Medicina. Un volumen de 232 páginas, de 20 × 13 cms., con 21 grabados y 11 láminas.

Tratado de Fisiología. *Fisiología general*, por los Dres. A. PI Y SUÑER y L. RODRÍGUEZ LAVÍN, catedráticos de la Facultad de Medicina. Un vol. de 814 págs., de 25 1/2 × 16 1/2 cms., con 303 grabados.

Conducción y manejo de máquinas y de centrales eléctricas, *de grande y pequeña potencia*, por G. VEROI. Un vol. de 496 págs., de 25 1/2 × 16 1/2 cms., con 462 grabados a varias tintas y tres láminas en color.

La Electricidad y sus aplicaciones, por el Dr. L. GRAETZ, profesor de la Universidad de Munich. 2.^a ed., aumentada. Un vol. de 650 págs., de 23 × 15 cms., con 706 grabados en boj.

Compendio de Electricidad práctica, para maquinistas, montadores y propietarios de instalaciones eléctricas, por H. SCHOENTJES, profesor de la Universidad de Gante. 2.^a ed. Un vol. de 292 págs., de 20 × 13 cms., con 171 grabados.

Acoplamiento de alternadores. *Normas para la asociación en paralelo de las máquinas de corriente alternativa*, por A. SCHNITZLEIN, ingeniero. Un vol. de 100 págs., de 20 × 13 centímetros, con 43 grabados.

Tratado de Mecánica industrial, para uso de las Escuelas industriales, de los ingenieros y de los directores de taller, por PH. MOULAN, ampliado por G. GERDAY. Versión de la 3.^a ed. francesa. aumentada con un capítulo sobre las turbinas hidráulicas, por el Dr. J. ESTALELLA. 2.^a ed. Un vol. de 1132 págs., de 23 1/2 × 15 cms., con 1283 grabados.

Motores hidráulicos. *Elementos para el estudio, construcción y cálculo de las instalaciones modernas de fuerza hidráulica*, por L. QUANTZ, ingeniero. Un vol. de 204 págs., de 23 × 15 cms., con 195 grabados.

- Métodos económicos de combustión en las calderas de vapor**, por J. IZART, ingeniero. Un vol. de 280 págs., de 20×13 cms., con 38 grabados.
- El motor de explosión**, por E. PETIT, ingeniero. Un vol. de 566 págs., de 20×13 cms., con 198 grabados.
- La caldera de vapor.** *Estudio completo de los generadores de vapor e instrucciones precisas para su manejo*, por el ingeniero L. CEI. Un vol. de 514 págs., de 20×13 cms., con 282 grabados y 33 tablas.
- Manual práctico del automovilista**, por el Dr. G. PEDRETTI. 3.^a ed., ampliada y puesta al día. Un vol. de 752 págs., de 19×13 cms., con 922 grabados.
- Recetario del automovilista.** *Colección práctica de procedimientos, consejos, secretos de taller y reparaciones de urgencia*, por L. BAUDRY DE SAUNIER. Un vol. de más de 750 págs., de 19×13 cms., con 248 grabados.
- Manual del maquinista y fogonero**, por G. GAUTERO y L. LORIA. 4.^a ed., aumentada. Un vol. de 194 págs., de 20×13 cms., con 91 grabados.
- Manual del modelista mecánico, del carpintero y del ebanista**, por V. GOFFI. Un vol. de 460 págs., de 20×13 cms., con 305 grabados.
- Manual del tornero mecánico.** *Guía práctica para la construcción de tornillos, engranajes y ruedas dentadas*, por S. DINARO, profesor de Mecánica industrial de la Escuela de Artes y Oficios de Génova. 2.^a ed., aumentada. Un vol. de 250 págs., de 20×13 cms., con 117 grabados y numerosos problemas resueltos.
- 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. STRUERT, profesor de la Academia de Agricultura de Weihestephan. Un vol. de 530 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 380 grabados.
- La cría del cerdo.** *Selección, alimentación, engorde, productos y enfermedades*, por E. MARCHI y C. PUCCI. Un vol. de 506 págs., de 20×13 cms., con 93 grabados.
- Manual práctico de Avicultura**, por J. TREVISANI, premiado por el gobierno español. Un vol. de 286 páginas, de 20×13 cms., con 107 grabados.
- La abeja y la colmena**, por L. LANGSTROTH y CARLOS DADANT. Un vol. de 648 págs., de 20×13 cms., con 241 grabados.
- La industria molinera**, por C. SIBER-MILLOT y C. MALAVASI. Un volumen de 334 págs., de $25 \frac{1}{2} \times 16 \frac{1}{2}$ centímetros, con 226 grabados.
- Construcciones rurales.** *Proyecto y construcción de la casa de campo y sus anexos*, por el ingeniero V. NICCOLI, profesor de la Universidad de Pisa. Un vol. de 396 págs., de 20×13 cms., con 185 grabados.

Cales y cementos. *Normas prácticas para uso de los ingenieros, arquitectos, contratistas, sobrestantes y capataces*, por el ingeniero L. MAZZOCCHI. Un vol. de 268 págs., de 20×13 cms., con 64 grabados.

El hormigón armado. *Manual teórico-práctico al alcance de los constructores*, por el ingeniero L. MALPHETTES, director de la Sociedad de cales, cementos y cerámica de Rentels-Segala. Un vol. de 310 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 107 grabados.

Canteras y minas, por S. BERTOLIO, ingeniero. Un vol. de 676 págs., de $25 \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 205 grabados.

Tratado práctico de edificación, por E. BARBEROT, arquitecto. Un vol. de 834 págs., de $25 \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 1870 grabados.

Tratado teórico-práctico de construcciones civiles, por C. LEVI, ingeniero.
Versión del ingeniero Dr. E. RUIZ PONSETÍ.

Tomo I. **Materiales de construcción; Edificios.** Un vol. de 816 págs., de $25 \frac{1}{2} \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 508 grabados.

Tomo II. **Obras públicas e hidráulicas.** Un vol. de 860 págs., de $25 \frac{1}{2} \times 16 \frac{1}{2}$ cms., con 517 grabados.

Anatomía artística humana, por A. FRIPP y R. THOMPSON. Un vol. de 280 págs., de $23 \frac{1}{2} \times 15$ cms., con 117 grabados y 31 láminas, reproducción de fotografías del natural.

El dibujo y la composición decorativa aplicada a las industrias artísticas, por E. COUTY, jefe de los talleres de decorado de la fábrica nacional de Sèvres. Un volumen de 302 páginas, de 20×15 cms., con 462 grabados.

Tratado de Mecanografía teórico-práctica. Un vol. de 170 págs., de 23×15 cms., con numerosos ejemplos.

La velocidad en Mecanografía, por MARGARITA B. OWEN, campeón mundial de tipismo. Un volumen de 192 págs., de 20×13 cms.

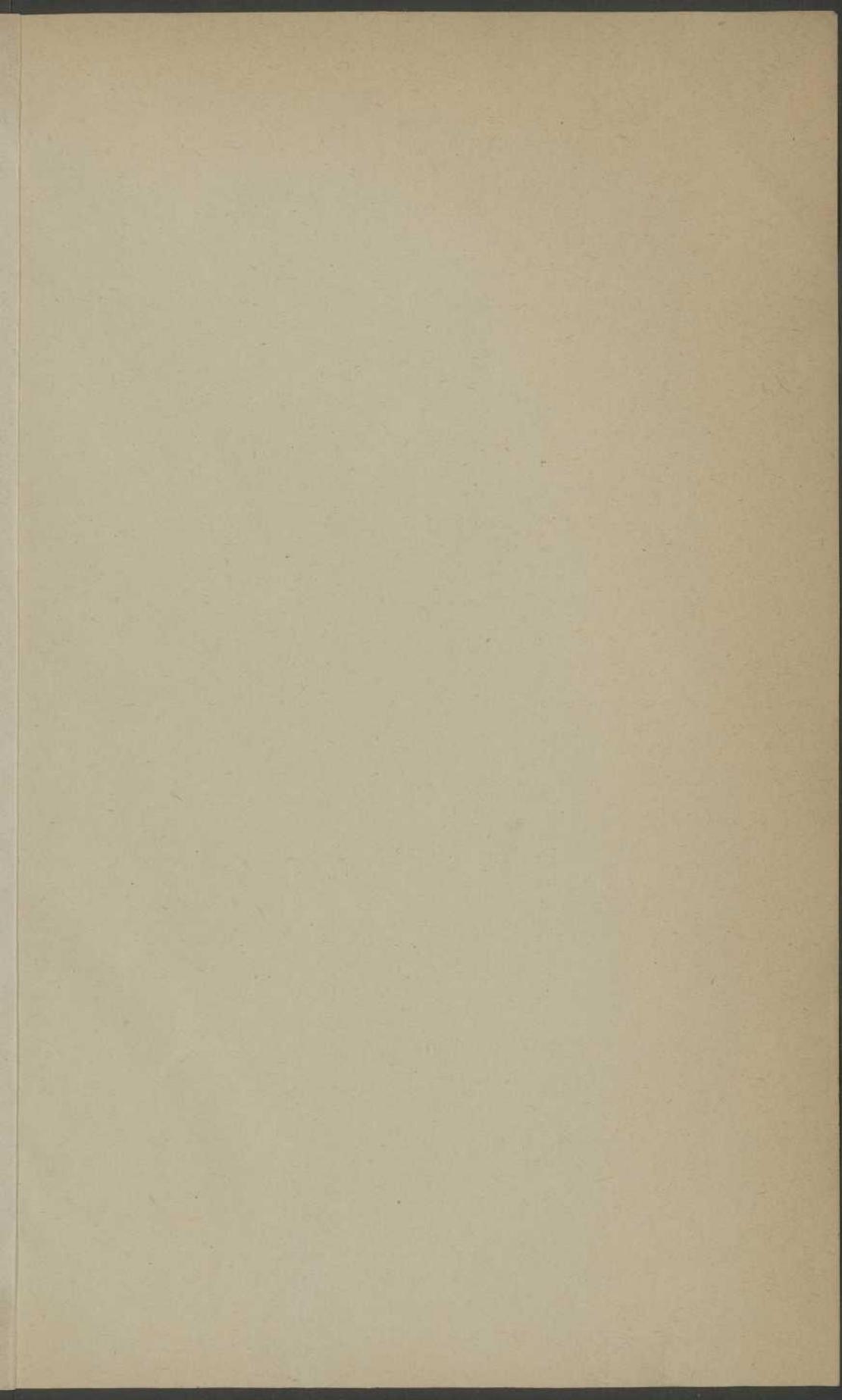
Eficiencia personal. *Arte de vender y administración de ventas*, por IRVING R. ALLEN. Un vol. de 314 págs., de 19×13 cms.

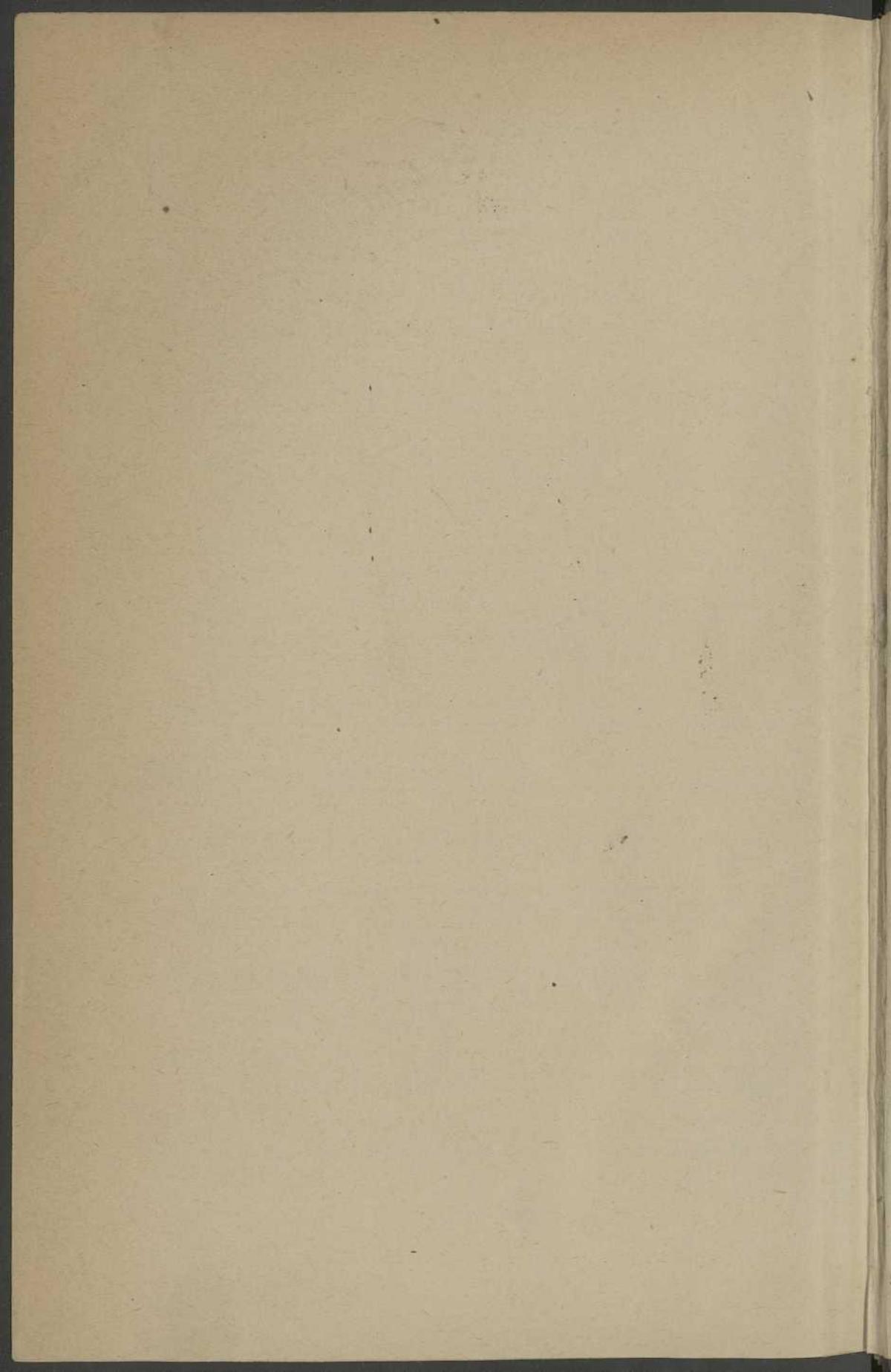
Fabricación de chocolates. *Maquinaria, sistemas de fabricación, materias empleadas, fórmulas, usos comerciales y legislación*, por A. BENITO HERRERO. Un vol. de 168 págs., de $18 \frac{1}{2} \times 12$ cms., con grabados.

● **Elementos de Geometría descriptiva y sus aplicaciones a la teoría de las sombras y al corte de piedras y maderas,** por C. RANELLETTI, ingeniero. Un vol. de 414 págs., de 20×13 cms., con 273 grabados.

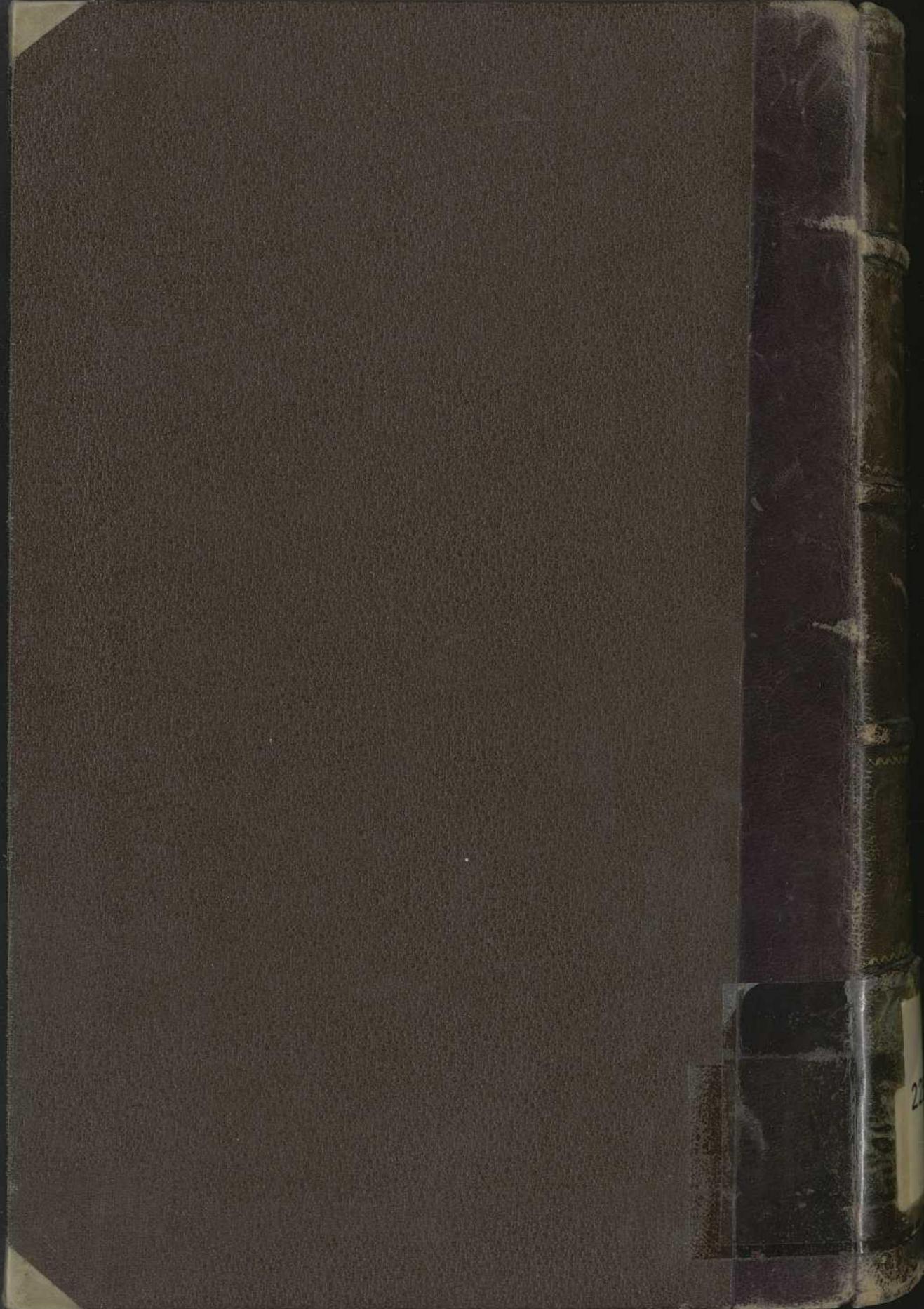
Atlas anatómico. *Colección de figuras clásicas en diez láminas cromolitografiadas, compuestas de numerosas piezas separables, con texto del Dr. A. CABALLERO, catedrático de la Universidad de Barcelona.*

El catálogo completo de la casa Gustavo Gili, se remite gratis a quien lo solicite.





661.7



2

MOLINARI

QUÍMICA
GENERAL

I

QUÍMICA
ORGÁNICA

22994