



QUIMICA

TRATADO ELEMENTAL

DE

QUÍMICA GENERAL.



+ 151692 CB. 1190316

FOREFUL

3. TEXT (10.1) T

LIMITED AND LINES

TRATADO ELEMENTAL

DE

QUÍMICA GENERAL

DESCRIPTIVA

CON NOCIONES DE TERMOQUÍMICA

PARA USO DE LOS ESTABLECIMIENTOS DE ENSEÑANZA

POR EL DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICO-QUÍMICAS

D. SANTIAGO BONILLA MIRAT,

Catedrático numerario, por oposición, de la asignatura de Química general en la Universidad de Valladolid, Licenciado en Medicina y Cirugía, Académico de número de la Real Academia de Medicina y Cirugía de Castilla la Vieja, individuo de la Sociedad de Farmacia de Turin, del Colegio de Farmacéuticos de Madrid y de otras corporaciones científicas.

Obra ilustrada con 142 figuras intercaladas en el texto.

TERCERA EDICIÓN.

VALLADOLID.

Imprenta y Libreria Nacional y Extranjera de los Hijos de Rodriguez Libreros de la Universidad y del Instituto. Es propiedad del autor, quien se reserva todos los derechos que la ley le concede.



Prólogo de la 1.ª edición.

Desde el primer curso que expliqué esta asignatura en la Universidad de Valladolid, he sido invitado repetidas veces á publicar un libro que se ajustase á mis explicaciones. Confieso ingenuamente que me ha faltado resolución para hacerlo durante los años transcurridos desde entonces, porque siempre he creido que era una empresa muy árdua escribir un libro en el que se hallen condensados los conocimientos fundamentales de esta ciencia con la estensión que debe dárseles en un curso de Química general, y la dificultad de tal empresa consiste más en apreciar lo que se debe callar, que en decir mucho; es más fácil escribir un libro estenso de Química, que un libro elemental. Teniendo esto presente no me habría decidido á dar á luz este tratado, si una razón, poderosa á mi entender, no me hubiera impulsado á ello; apesar de haber aconsejado á todos mis alumnos que se valiesen para estudiar la asignatura de los Elementos de Química general de el Sr. T. Muñoz de Luna ó del Manual de Química general de don Antonio Casares ó de las Lecciones elementales de Química moderna de Wurtz, traducidas por el Sr. Almera, 6 del Compendio de las lecciones de Química general explicadas en la Universidad de Barcelona por el Doctor D. J. Ramón de Luanco, mi inolvidable profesor, ó del Curso elemental de Química del Dr. D. José Soler y Sánchez ó de las Lecciones de Química general publicadas por mi querido compañero el Dr. D. Bartolomé Feliu y Pérez, ó de algún otro libro publicado en el extranjero, es lo cierto que vienen sirviéndose la mayor parte de ellos de cuadernos manuscritos formados con las notas que toman por sí mismos en cátedra durante la explicación ó que se van transmitiendo de unos á otros; he tenido ocasión de revisar algunos de dichos cuadernos, bastante estensos á la verdad y de los que más fama han conseguido alcanzar entre mis alumnos, y he podido apreciar gran número de inexactitudes consignadas en ellos debidas á la precipitación con que se toman las notas que sirven para formarles, El deseo de que desaparezcan aquellas y de evitar á mis discípulos el penosísimo trabajo de copiar toda la explicación, son las razones que he tenido para publicar este tratado.

Señalados por los hombres eminentes en la Química los derroteros que esta ciencia debe seguir para la adquisición de las verdades con que cada día se vá enriqueciendo, debemos los que figuramos en última línea, limitar nuestra misión á dar á aquellas la forma más apropiada para que puedan adquirirlas con el menor esfuerzo posible los que comienzan su estudio, y como esas formas pueden ser muy variadas por la diferencia de apreciación que naturalmente tiene que existir entre los diversos autores y profesores, en ella se funda ese sello peculiar, esa originalidad, siquiera sea relativa, que distingue unas de otras á las obras que de Química general se han publicado y se publican cada día. Además no debe olvidarse que tiene que ser diferente la marcha que ha de seguirse para enseñar una ciencia, que la que ha seguido esta para constituirse.

De las diversas clasificaciones que se han ideado para exponer las especies quimicas, creo que hoy por hoy, la más preferible para la enseñanza de la Química general, es la fundada en la atomicidad ó dinamicidad, apesar de sus defectos, y es la que sigo en este libro y en mis explicaciones, empleando la notación atómica para expresar las reacciones que entre los cuerpos se verifican. Estoy convencido de las ventajas que el sistema unitario tiene sobre el dualista y la notación por átomos sobre la notación por equivalentes, pero como no soy intransigente, creo debe darse á conocer á los alumnos el dualismo y los equivalentes, porque aun existen químicos notables que los emplean en sus publicaciones y aunque así no fuera, nadie sigue hoy la hipótesis del flogisto y sin embargo raro es el libro y el profesor que no la dá á conocer; ¿debemos hacer de peor condición el dualismo y los equivalentes, cuando aun no han pasado por completo á la historia? En esto me fundo para dar una idea, si bién muy sucinta, de ellos, no siguiendo en esto á autores para mí muy respetables, que prescinden por completo de esta parte de la ciencia.

He tenido ocasión de apreciar prácticamente, lo mismo cuando fuí alumno, que en el desempeño de la cátedra que me está encomendada, las grandes ventajas que se obtienen en la enseñanza dando antes del estudio de un grupo cualquiera de cuerpos, una idea general acerca de estos, que indique cuales son los rasgos más culminantes que les caracterizan; recordando al terminar su estudio, dichas generalidades, se demuestra al alumno la importancia que en Química tiene la observación, la experiencia, la abstracción, la generalización, etc., como fuentes principales de su conocimiento.

También creo ventajoso para la enseñanza, dar unidad á los conocimientos de la Química inorgánica y á los de la orgánica, procurando presentarlos reunidos donde quiera que es posible. De esta manera se contribuye á atenuar uno de los inconvenientes de la actual organización de esta asignatura, que teniendo ma-

teriales más que suficientes para un curso de lección diaria, se ve reducida á los estrechos límites de una lección alterna,

Muy lejos de mí la idea de creer que este libro es perfecto y supera á los que se han publicado antes; como toda obra humana adolece de defectos que procuraré ir corrigiendo con la práctica y sobre todo con las observaciones que me hagan las personas ilustradas, á cuya benevolencia le confio; por muy dichoso me consideraré si realizo con él los fines que me he propuesto al publicarle y si puede figurar dignamente, en último lugar, al lado de los que de esta ciencia se han publicado en España.

Valladolid, Setiembre de 1880.

Santiago Bonilla Mirat.

Prólogo de la 3.ª edición.

No habiendo sido posible introducir en la segunda edición de esta obra las mejoras que se tenían proyectadas, por la rapidez con que hubo que imprimirla, à consecuencia de haberse agotado la primera mucho antes de lo que podía suponerse, se han hecho en esta tercera edición, apesar de haber tenido que adelantar su tirada algunos meses, por haberse agotado tambien la segunda bastante antes de lo

que se tenia calculado.

Las mejoras introducidas se refieren no solamente al número de figuras intercaladas en el texto, que son más del doble que las de la segunda edición, sino también al texto de la obra. Sin alterar esencialmente el plan seguido en las ediciones anteriores, que tan buena acogida tuvo por parte de los encargados de la enseñanza de esta ciencia en las Universidades, Escuelas especiales é Institutos en que está adoptada, se ha procurado introducir en esta todos aquellos conocimientos cuya vulgarización puede y debe hacerse en la enseñanza elemental, por estar ya sancionados por la experiencia; tales son, por ejemplo, los principios fundamentales de la Termoquímica de los cuales no se hacia en la edición anterior mas que una ligera indicación y que en esta forman un capitulo, no muy extenso, con el epigrafe de Nociones de Termoquimica, en el cual se incluye lo que conviene dar à conocer à los que comienzan el estudio de esta ciencia; también se ha dado alguna mayor estensión à los fundamentos de la Clasificación natural de los elementos químicos con arreglo á los trabajos del químico ruso Mendelejeff, presentando en un pequeño cuadro un ejemplo de dicha clasificación que hace comprender con gran claridad sus ventajas. En la Quimica orgánica se han introducido varias modificaciones, algunas de cierta importancía, que se refieren à haber hecho desaparecer ciertos grupos, cuya existencia no tiene razón de ser desde el momento en que bién estudiados los caractéres químicos y las funciones que desempeñan los cuerpos que los formaban, han podido incluirse estos en el lugar que les corresponde en los grupos formados con arreglo á las bases de una clasificación científica; tal sucede, por ejemplo, con el de las llamadas *Materias colorantes*, con el de las *Esencias* y algún otro; de esta manera se ha simplificado algo la última parte de la Química orgánica, pero en cambio se han ampliado otros grupos no solo con las especies químicas que formaban aquellos, si no además con algunas otras cuyo conocimiento es moderno ó que siendo conocidas ya, han adquirido recientemente importancia teórica ó práctica por haberles estudiado mejor; en el primer caso se hallan las llamadas *ptomainas* ó alcaloides de la putrefacción cadavérica, de los que se hace una breve indicación al tratar de los alcaloides naturales, porque su estudio es de actualidad.

Como esta obra sirve de texto en establecimientos donde la estensión y aun la indole de los conocimientos de esta ciencia ha de ser diferente, ha sido preciso indicar de alguna manera los que no son tan necesarios en aquellos en los que la enseñanza debe ser más circunscrita, como sucede en los Institutos en que no se enseña más que nociones de Química en unión de la asignatura de Física: al efecto, para que los alumnos conozcan al primer golpe de vista cuales son los puntos de que puede prescindirse en las asignaturas más elementales, se han suprimido en ellos las interlineas ó se han impreso con distinto tipo de letra, como puede observarse en las diferentes partes de esta obra; este sistema si bién perjudica à la belleza tipográfica del libro. es de gran utilidad, como lo han manifestado al autor algunos de sus ilustrados compañeros, al mismotiempo que se han dignado hacerle otras indicaciones que se ha procurado tener presentes al publicar esta nueva edición. Por la misma razón se han colocado como notas en los puntos correspondientes todas aquellas cuestiones que pertenecen à la Quimica aplicada, como por ejemplo las breves noticias que se dán de las pólvoras, cristal, vidrio etc., con lo cual conserva este tratado su caracter de obra de Química pura.

Sin duda por el deseo constante del autor de ceñirse todo lo posible á lo que exigen las necesidades de la enseñanza de esta ciencia tal cual se halla organizada hoy en nuestra nación, más que por otra cosa, es por lo que ha sido honrado este libro con algunas distinciones cuales son: la de haberle declarado de mérito para los efectos de le vigente de Instrucción pública por Real orden de 14 de Octubre de 1881, la de haber sido declarado apto para servir de texto en los establecimientos de enseñanza de Ultramar, por otra Real orden de 26 de Julio de 1882, ambas prévio dictamen del Consejo de Instrucción pública, y la de haber sido premiado en la Exposición farmacéutica celebrada en Madrid en el mismo año. Todas estas distinciones las acepta el autor no para sí, sino para sus maestros en esta ciencia que son á los que les corresponden, puesto que él no ha hecho mas que seguir con más ó menos fortuna el camino que aquellos le trazaron.

No terminaré estas líneas sin rendir un tributo de gratitud à todos mis compañeros y demás personas que me han hecho indicaciones muy oportunas acerca de ciertos puntos de esta obra que debían modificarse, ó que me han suministrado algunos datos importantes.

Valladolid, Octubre de 1884.

TRATADO ELEMENTAL

DE

QUÍMICA GENERAL

DESCRIPTIVA.

PRIMERA PARTE.

QUÍMICA GENERAL.

NOCIONES PRELIMINARES.

1. Materia-Cuerpo.—Todos los objetos que nos rodean están formados por una sustancia que se llama materia. No es posible definirla con exactitud; formamos juicio acerca de ella por las impresiones que produce sobre nosotros; por eso algunos la definen diciendo que es todo aquello que afecta á nuestros sentidos y añaden que su propiedad fundamental es la de estar dotada de pero.

Se dá el nombre de cuerpo á toda porción limitada de materia. Las ideas de materia y de cuerpo están, como se vé, intimamente unidas.

2. Fenómenos físicos y químicos.—Constantemente se están verificando en los cuerpos que nos rodean modificaciones más ó menos pasajeras y profundas; la congelación del agua por un descenso de temperatura, su evaporación rápida ó tenta, la combustión del carbón en contacto del aire, la alteración de ciertas materias colorantes por la acción de los rayos solares y otros muchos ejemplos que se podrían citar, lo demuestran. A estas modificaciones se las lla-

ma fenómenos. Pero fijándose un poco en ellas se vé que unas, como la congelación y la evaporación del agua, son pasajeras, puesto que no se ha modificado mas que el estado físico del cuerpo, es decir, su manera de estar; en cuanto deja de actuar la causa que las produjo vuelve aquel á su primitivo estado; las otras son mas profundas y permanentes, porque el cuerpo ha dejado de ser lo que era y aunque cese la acción de la causa no recobra aquel su primitivo estado. Las primeras reciben el nombre de fenómenos físicos; las segundas el de fenómenos (metamórfosis) quimicos.

Aunque en los ejemplos anteriores resaltan bien las diferencias entre unos y otros, sin embargo no estará demás insistir en ello. Si se somete un trozo de hierro à una corriente eléctrica adquiere las propiedades de un imán, pero las pierde en cuanto aquella deja de actuar volviendo à quedar el hierro tál como se presentaba autes; la modificación que experimentó fué pasajera, no alteró la constitución intima del cuerpo, es decir, se produjo un fenómeno físico.

Pero si ese mismo trozo de hierro se le coloca durante algún tiempo en una atmósfera húmeda, se observa que comienzan á aparecer en él puntos mates de color pardo-amarillento, que van estendiéndose hasta cubrir toda la superficie; aunque se le coloque despues en una atmósfera seca no desaparece esa sustancia, que se llama orin del hierro; la modificación es permanente, se ha alterado la constitución intima del cuerpo, ha tenido lugar un fenómeno químico.

3. Átomos y moléculas.-La propiedad que tienen todos los cuerpos de ser porosos y compresibles, de cambiar de estado mediante la acción de ciertos agentes etc., hace suponer que la materia que les forma no es un tódo contínuo, sinó que está formada por partículas que no se tócan, que están mantenidas á distancias mas ó menos grandes por la acción de ciertas fuerzas llamadas moleculares, que las hacen permanecer en equilibrio; esas particulas reciben el nombre de moléculas.

Las moléculas á su vez se las supone formadas por la agrupación de otras porciones de materia mas pequeñas é indivisibles, no solamente por las fuerzas físicas si no también por las químicas, que han recibido el nombre de átomos.

Se diferencian unas moléculas de otras por la naturaleza, número y disposición de los átomos que las constituyen y se dice que se altera la constitución íntima de un cuerpo, cuando por una causa cualquiera varian la naturaleza, el número ó la manera de estar agrupados los átomos que forman sus moléculas; las acciones que producen esos cambios se llaman acciones químicas. En la formación del orin en el hierro, que se citó antes, se ha verificado una acción química; à los àtomos de dicho metal se han unido los que forman el agua y los del oxígeno del aire, para formar el óxido de hierro hidratado; ha habido variación en el número y en la naturaleza de aquellos. Cuando por la acción del calor convenientemente aplicado, el fósforo ordinario se transforma en fósforo rojo ó amorfo, se verifica una acción química, que consiste en haber variado la agrupación que tenian los átomos en la molécula del fósforo.

den en simples y compuestos. Los cuerpos se dividen en simples y compuestos. Se dá el nombre de cuerpo simple ó elemento quimico, á aquel del que, hasta ahora, no se ha podido aislar mas que una sola clase de materia. Se dice que hasta ahora, porque es posible que adelantando los procedimientos de la análisis química conocidos hoy, se consiga descomponer algunos cuerpos que se consideran como simples. Antiguamente no se admitian mas que cuatro elementos; en el día se conocen unos setenta, cuyos nombres se expondrán mas adelante.

Son cuerpos compuestos aquellos de los que se pueden separar dos ó mas clases de materia, es decir, que están formados por la unión de dos ó mas cuerpos simples.

Según las ideas antes expuestas acerca de la constitución de la materia, los cuerpos simples tienen sus moléculas formadas por átomos de la mísma naturaleza y las de los compuestos lo están por átomos de distinta naturaleza; unos y otros unidos por fuerzas de que se tratará mas adelante.

5. Objeto de la Química.—Dicen algunos que la Química es una ciencia que tiene por objeto el estudio de los fenómenos quimicos, ó lo que es lo mismo, que se ocupa de las acciones que unos cuerpos ejercen sobre otros, siempre que de ellas resulten modificaciones profundas en su constitución intima. Este concepto es muy limitado; si esta ciencia no tuviese otro objeto mas elevado, vendría á ser un catálogo de hechos obtenidos mediante la observación y la experiencia, que son las principales fuentes de su conocimiento. La Química tomando como base esos hechos y haciendo uso del raciocinio en sus dos modos inductivo y deductivo, abstrae, generaliza, induce y formula las leyes à que se hallan sometidos los fenómenos que estudia; comprueba dichas leves haciendo deducciones para ver si hay conformidad entre ellas y los hechos observados y aun vá mas allá, es decir, trata de investigar el porqué de dichas leyes, la causa de los fenómenos, estableciendo teorias, cuando reune materiales suficientes para ello ó solamente hipótesis, si faltan hechos en que fundar aquellas.

Teniendo en cuenta lo expuesto se define la Química diciendo, que es la ciencia que tiene por objeto el estudio de los elementos químicos, el de los compuestos que resultan de su combinación, el de las fuerzas en virtud de las cuales se realiza esta combinación y las leyes que la rigen, y por último el de las hipótesis y teorias inventadas para explicar las causas de los fenómenos químicos.

6. Lugar que ocupa la Química entre las demás ciencias.-En la clasificación de las ciencias la Química corresponde al grupo de las llamadas Ciencias físicas y à su lado figura la Física, que es con la que tiene mayores relaciones, aunque sus objetos son bien diferentes. Una y otra estudian los cuerpos bajo el punto de vista de las propiedades y de las modificaciones que pueden experimentar por la acción de ciertos agentes, y si se ocupan de los séres dotados de vida, hacen abstracción de esta cualidad y consideran solo la materia de que están formados; pero la Física estudia aquellas propiedades y modificaciones que no alteran la manera de ser de los cuerpos: se fija en los fenómenos sin tener en cuenta, en la mayoría de los casos, el cuerpo en que tienen lugar; la Química á su vez estudia las propiedades y modificaciones que alteran la manera de ser de los cuerpos y si una parte de ella se fija de preferencia en los fenómenos, haciendo abstracción de los cuerpos, hay otra parte que se ocupa del estudio particular de estos.

Grandes son también las relaciones que existen entre la Química y la Historia Natural. Esta ciencia, ó mejor dicho, este grupo de Ciencias naturales, estudia la estructura de los cuerpos repartidos por la superficie del globo ó reunidos para formar su masa, los fenómenos que en ellos tienen lugar, los caractéres que sirven para distinguir unos de otros y para clasificarlos y por último el papel que desempeñan en el conjunto de la creación. No es posible, sin embargo, confundir ninguna de las ciencias que forman la Historia Natural, con la Química; de ellas la mas análoga à esta es la Mineralogia, que perte-

nece al grupo de las ciencias físicas.

Tambien las Matemáticas prestan su auxilio á la Química. Dentro del terreno de la Química elemental habrá ocasión de aplicar el cál-

culo à la resolución de muchas cuestiones.

7. Divisiones de la Química.—Varias són las que se han hecho segun se atienda á la manera de hacer su estudio, á la naturaleza de los cuerpos que estudia ó á sus aplicaciones.

Por el primer concepto se divide en *general* y *descriptiva*; la primera se ocupa de las leyes y fenómenos ó hechos generales, es decir, comunes á todos los cuerpos, y la segunda tiene por objeto el estudio particular de estos.

Por la naturaleza de los cuerpos que estudia, se divide en *inorgánica* y *orgánica*, según que se ocupe del conocimiento de las especies químicas inorgánicas ó de las de origen orgánico vejetal ó animal. Mas adelante se dirá lo que se entiende por especie química; por aho-

ra baste consignar que esta división no debe aplicarse à la parte general de la ciencia, porque son unas mismas las leyes que rigen à la combinación de las sustancias inorgánicas y de las orgánicas; es mas bien aplicable à la parte descriptiva, aunque también en esta tiende la ciencia á unificarse.

Por sus aplicaciones se divide la Quimica en médica, farmacéutica, agricola, industrial, etc., segun que se apliquen sus conocimientos à la Medicina, à la Farmacia, à la Agricultura, à la industria, etc. demostrándose con esto la grán importancia que tiene esta ciencia.

Estados físicos de los cuerpos.

- 8. Estado.—Los cuerpos pueden afectar el estado sólido, el liquido ó el gaseoso según la intensidad mayor ó menor con que en ellos actúe la cohesión.
- 9. Cohesión.—Es una de las llamadas fuerzas moleculares cuya acción consiste en mantener unidas las moléculas físicas de los cuerpos; à ella se debe que las del azufre, las del hierro, etc.. permanezcan unidas para constituir un trozo de dichos cuerpos; las que forman una gota de agua también están unidas por efecto de dicha fuerza. Su acción es bastante enérgica en los sólidos, muy poco intensa en los líquidos, casi inapreciable en los gases.
- 10. Causas que modifican la cohesión.—Cambios de estado.—La cohesión se modifica mediante algunas acciones; de éstas conviene fijarse en la del calor y en la disolución.

Aumentando la temperatura de los cuerpos sólidos se dilatan porque el calor favorece la repulsión de sus moléculas; llega un momento para muchos de ellos, que cesa de elevarse su temperatura aunque siga actuando el foco de calor y pasan del estado sólido al líquido (fusión) ó al gaseoso (volutilización). Si es un líquido sobre el que actúa el calor, se transforma en vapor (vaporización) es decir, pasa al estado gaseoso disminuyendo su cohesión; este tránsito del estado líquido al gaseoso puede verificarse lentamente á todas temperaturas y solo en la superficie del líquido (evaporación) ó bien en burbujas tumultuosas que se desprenden de toda la masa líquida por la aplicación directa de un foco de calor ó por otro medio cualquiera (ebutlición).

Por el contrario, los descensos de temperatura modifican la cohe-

sión en sentido inverso; como ejemplos pueden citarse la rotura que experimentan los muelles de acero templado, por la disminución de su elasticidad, cuando se les coloca á bastantes grados bajo cero; la cristalización del estaño en las grandes masas que de él se obtienen en las fábricas del norte de Rusia; de compactas que són recién obtenidas, toman un aspecto basáltico y se forman en su interior huecos ó cavidades á veces de mas de cién centimetros cúbicos.

Los descensos de temperatura producen también el tránsito del estado líquido al sólido (solidificación) que se verifica á la misma temperatura á que se fundió el cuerpo, escepto en algunas circunstancias en que aquel permanece líquido á temperaturas inferiores à su punto de solidificación (sobrefusión) Si se hace descender la temperatura de un gás ó de un vapor pasa al estado líquido (líquefacción); ésta puede conseguirse también aumentando la presión y mejor aún por ambos medios empleados simultáneamente; así es cómo se ha conseguido líquidar todos los gases que hasta hace pocos años eran considerados como permanentes.

La temperatura fija à que cada cuerpo se funde (punto de fusión) ó entra en ebullición (punto de ebullición) son caractéres específicos que se utilizan, como se verá mas adelante, para reconocer la pureza de algunas especies químicas.

11. Disolución.—Es otra de las causas que modifican la cohesión de los cuerpos; definida de una manera general puede decirse que es la interposición de las moléculas de un cuerpo entre las de otro para formar un todo homogéneo. La disolución vá acompañada de cámbios de temperatura debidos á los cámbios de estado que origina; los sólidos al disolverse en los liquidos pasan á este estado y por lo tanto absorben calor, á no ser que haya una acción quimica entre el cuerpo y et disolvente, que desarrolle calor: en este caso habrá elevación ó descenso de temperatura representado por la diferencia entre el calor absorbido y desarrollado en aquellas acciones. Por la misma razón los gases al disolverse en los liquidos producen aumento de temperatura.

La disolución se llama física cuando el disolvente no ejerce ninguna acción química sobre el cuerpo à quien disuelve, de tal manera que haciendo que desaparezca aquel ó que varien las condiciones en que se verificó la disolución, vuelve el cuerpo à su primitivo estado. Si se pone sal común en agua, se disuelve en ella, es decir, sus moléculas se interponen entre las del agua, de tal manera, que desaparecen á nuestra vista; pero si se evapora aquella, vuelve á aparecer la sal común con las mismas propiedades que antes tenía; el nitro es muy soluble en agua caliente y cuando se enfria la disolución, se deposita una parte del que estaba disuelto, sin que se hayan alterado para nada sus propiedades.

Se llaman disolventes neutros los que no ejercen ninguna acción química sobre los cuerpos à quienes disuelven; el agua, el alcohol, el éter, el sulfuro de carbono, el cloroformo, etc., son disolventes neutros.

La disolución se dice química cuando el disolvente ejerce sobre el cuerpo una acción tal, que cambia por completo su manera de ser; aunque varien las condiciones en que se verificó la disolución, ni aunque se trate de hacer desaparecer el disolvente, no se consigue tener el cuerpo en el estado que tenia antes de disolverse, sinó otro cuerpo distinto, resultado de la acción del disolvente sobre él; el cobre y otros muchos metales se dice que se disuelven en el ácido nitrico; pero evaporando la disolución, se tendrá como residuo, no el metal disuelto, sinó una sal formada á espensas de dicho metal y del disolvente, que en el caso del cobre, será el nitrato de cobre.

12. Saturación y sobresaturación.—Se dice que una disolución está saturada cuando el disolvente contiene la mayor cantidad del cuerpo soluble que puede disolver, dadas las condiciones en que se ha verificado la disolución.

Puede suceder que apesar de variar aquellas condiciones y debiendo por ello separarse una parte del cuerpo disuelto, permanezca sin embargo aquella inalterable; en este caso se dice que está sobresaturada (véanse Propiedades fisicas de las sales).

13. Coeficiente de solubilidad.—Se dá este nombre à la cantidad de un cuerpo que à una temperatura determinada, se disuelve en una unidad del disolvente.

Los cuerpos que no se disuelven en algun disolvente, se llaman insolubles. En absoluto no puede decirse que existan cuerpos completamente insolubles; la solubilidad es una cualidad relativa.

Por regla general los cuerpos sólidos se disuelven en los líquidos tanto mas, cuanto mayor sea la temperatura de éstos; hay sin embargo sus escepciones, como por ejemplo, la sal común que se disuelve en el agua próximamente lo mismo á la temperatura ordinaria que á la de la ebullición y el citrato de cal que es mas soluble en frio que en caliente.

La solubilidad de los gases en los líquidos está en razón directa

de la presión é inversa de la temperatura, y cuando están dos ó más gases en presencia de un liquido, se disuelven en él como si cada uno de ellos estuviera solo. Mas adelante se verá confirmado esto.

14. Cristalización.—Cuando mediante la acción del calor ó de un disolvente, se hacen pasar los cuerpos sólidos al estado líquido ó gaseoso, si disminuye la temperatura ó se evapora el disolvente, recobran aquellos su primitivo estado, unos sin afectar formas determinadas (cuerpos amorfos), y otros afectando formas regulares como las de los sólidos geométricos (cuerpos cristalinos).

Se dá el nombre de *cristalización* al tránsito de un cuerpo del estado líquido ó gaseoso al sólido, afectando formas geométricas, es decir, formando *cristales*.

15. Procedimientos para cristalizar los cuerpos.— Són diversos y con el fin de facilitar su estudio, creemos conveniente clasificarlos como indica el siguiente cuadro:

(fusión-(ejemplos: el azufre, el bis-1.º Por via seca; que puemuto.) de ser por. sublimación-(ej. el yodo, el arsénico, el cloruro mercurico.) disolución y evaporación del disolven-La cristalización puete-(ej. la sal común, el azufre en de efectuarse por 2. Por via húmeda; que los procedimientos puede practicarse por el sulfuro de carbono.) puede practicarse por disolución á temperatura elevada y siguientes. enfriamiento-(ej. el nitro, el ácido 3.º Por el procedimiento de Ebelmen 6 mixto-(ej. la alúmina, el sesquióxido de cromo.) 4.º Por reacciones químicas-(ej. algunos óxidos metálicos.)

VIA SECA.—Para cristalizar por via seca se emplea el calor como causa modificante de la cohesión de los cuerpos, ya fundiéndolos (fusión), ya volatilizándolos (sublimación).

VIA HUMEDA—En la via húmeda es la disolución la que modifica la cohesión del cuerpo que se quiere cristalizar y éste recupera el estado sólido, ya evaporando el disolvente, ya disminuyendo el coeficiente de solubilidad del cuerpo por un descenso de temperatura.

PROCEDIMENTO DE EBELMEN.—Este procedimiento participa de la via seca en lo relativo al disolvente y de la via húmeda en cuanto al cuerpo que se vá à cristalizar; por eso recibe el nombre de mixto; le ideó su autor para cristalizar artificialmente algunos cuerpos que la naturaleza presenta cristalizados y que por no fundirse ni volatili-

zarse à la mayor temperatura à que se puede llegar por los medios hoy conocidos, y por no ser solubles en ninguno de los disolventes de que la Química dispone, à temperatura poco elevada, no se habia conseguido tenerles cristalizados.

Cualquiera que sea el procedimiento que se siga para cristalizar un cuerpo, se exige para efectuarlo, tiempo, espacio y reposo.

Generalmente en Química no se hacen las cristalizaciones con el solo objeto de tener cristales mas ó menos voluminosos y perfectos, sinó con el de obtener en estado de pureza los cuerpos que se cristalizar; en efecto, el medio de separar de una sustancia, otras que la impurifiquen, es hacer cristalizar aquella y en la mayoria de los casos, éstas se depositarán antes ó después que la que se trata de purificar y si lo hacen al mismo tiempo, la diversidad de formas, á no ser que sean isomorfas, permite hacer la separación.

Los líquidos en cuyo seno se han formado los cristales, reciben el nombre de aguas madres, y contienen las impurezas; por esta razón no conviene cuando se trata de purificar una sustancia, que los cristales sean muy voluminosos, puesto que retendrán entre su masa mas cantidad de aguas madres. En muchos casos se altera el reposo del liquido en que está cristalizando el cuerpo que se trata de purificar, para que se formen lo que se llaman arenillas, es decir, un polvo cristalino que apenas retenga nada de las aguas madres; esto es lo que se hace cuando se purifica el nitro.

16. Sistemas cristalinos. — Siendo muy diversas las formas que afectan los cuerpos al cristalizar, se las ha clasificado teniendo en cuenta que muchas de ellas se las puede suponer derivadas de otra, elegida al arbitrio, llamada forma tipo, fundamental ó primitiva, mediante modificaciones geométricas producidas por la sustitución de los ángulos diedros ó de los vértices de la forma tipo por planos ó facetas.

La ley que regula estas modificaciones, debida á Haüy, se conoce con el nombre de ley de simetria y se enuncia de la manera siguiente: «Cuando se modifica un elemento geométrico de un cristal, de una de »las formas fundamentales, experimentan la misma modificación todos »los elementos geométrica y fisicamente idénticos».

Recibe el nombre de sistema cristalino el conjunto de formas que se pueden suponer derivadas de un mismo tipo ó forma fundamental, que es la que dá nombre al sistema. Para distinguir unos de otros los sistemas cristalinos se atiende al número ó á la disposición de los ejes de los cristales de las formas tipos.

Se dà el nombre de ejes de simetria de un cristal à unas lineas ideales que pasan por su centro y al rededor de las cuales se hallan

colocadas simétricamente las caras de aquel. Se llama centro al punto que divide en dos partes iguales á toda recta que pasando por él termina en la superficie del cristal.

Los sistemas cristalinos que se admiten son los siguientes:

- 1º Cúbico o regular, caracterizado por tener tres ejes rectangulares iguales.
- 2.º Prismático recto de base cuadrada ó cuadrático; tres ejes rectangulares, dos iguales y el tercero desigual.
- 3º Prismático recto de base rectangular; tres ejes rectangulares desiguales.
- 4.º Prismático oblicuo de base rectangular ó clino-rómbico; tres ejes desiguales, dos de ellos oblícuos entre si y el tercero perpendicular al plano de aquellos.
- 5.º Prismático oblicuo de base paralelográmica ó trictinico; tres ejes desiguales oblicuos é inclinados desigualmente.
- 6.º Prismático exagonal recto, lamado también romboédrico cuando se toma como forma tipo el romboedro; tres ejes iguales oblicuos y el cuarto perpendicular al plano de aquellos.

Aunque es de interés para el químico el conocimiento de las formas cristalinas, pues hay casos en que bastan para caracterizar á algunos cuerpos, es de mayor interés para el mineralogista; por esta razón nos limitamos á dar á conocer los sistemas cristalinos de una manera muy superficial.

17. Dimorfismo y polimorfismo.—El dimorfismo es la propiedad que tienen algunos cuerpos, ilamados dimorfos, de cristalizar en dos formas incompatibles, es decir, correspondientes à dos sistemas distintos. El carbonato cálcico en las variedades espato de Islandia (romboedro) y aragonito (prisma recto de base rectangular) es un ejemplo notable de dimorfismo.

El óxido de titano cristaliza en tres formas correspondientes á otros tantos sistemas; es un cuerpo volimorfo.

El concepto del polimorfismo en Química es algo diferente que en cristalografia; se llaman cuerpos polimorfos en Química, à los que pueden presentar distintos estados moleculares, aunque en algunos de ellos no afecten forma cristalina; el azufre que es dimorfo por sus dos formas cristalinas, se presenta ademas en otros estados moleculares amorfos; es químicamente un cuerpo polimorfo.

18. Isomeresmo.—Se dá el nombre de isomorfismo à la propiedad que tienen cuerpos distintos de cristalizar con formas iguales



ò compatibles, es decir, de producir cristales análogos bajo el punto de vista cristalográfico. Los cuerpos isomorfos compuestos, tienen una composición química análoga y pueden reemplazarse en proporciones cualesquiera, pero siempre equivalentes. El alumbre ordinario (sulfato doble de aluminio y de potasio) y el alumbre de cromo (sulfato crómico potásico) son buen ejemplo de cuerpos isomorfos.

LEY DE MITSCHERLICH —Este sabio estudió con detenimiento esta propiedad y reuniendo sus observaciones à las de Gay-Lussac y Beudant, formuló la que se conoce con el nombre de ley del isomorfismo que se enuncia de la siguiente manera:

Los cuerpos isomorfos pueden reemplazarse mútuamente en un mismo cristal, sin modificarse la forma fundamental, aunque los ángulos experimentan algunas veces ligeras alteraciones en su valor, y tienen una composición química análoga, estando formados generalmente por el mismo número de átomos.

Isodimorfismo.—Se dá este nombre á la propiedad que tienen algunos cuerpos de presentar el mismo dimorfismo, es decir, de cristalizar en dos formas diferentes entre si, pero las mismas para ambos cuerpos. El ácido arsenioso y el óxido antimonioso, són isodimorfos, porque cristalizan en dos formas distintas cada uno de ellos, pero las mismas para ambos, solamente que la forma ordinaria del uno es la escepcional del otro.

Combinación química.

19. Afinidad ó l'uerza de combinación.— Para dar explicación de los fenómenos químicos se admitió como causa ó agente de ellos una fuerza particular ó atracción electiva á la que se dió el nombre de afinidad ó fuerza de combinación, desconocida en su esencia ó naturaleza intima, apreciable solamente por sus efectos, es decir, por los fenómenos que acompañan á la composición y descomposición de los cuerpos; se la suele definir diciendo que es la fuerza que une los átomos para constituir las moléculas.

Este concepto de la afinidad se ha modificado como no podía menos por la influencia de las ideas modernas que tienden à hacer desaparecer de la ciencia todas esas tuerzas ocultas, todas esas especies de arqueos, que en otros tiempos se han admitido como causas de las acciones químicas. A medida que la ciencia progresa se vá demostrando la identidad que existe entre las tuerzas que intervienen en los fenómenos físicos y químicos; la teoría mecânica del calor está llamada á explicar con toda claridad las acciones químicas y sus manifestaciones sin necesidad de acudir á esas fuerzas especiales, con lo cual desaparecerá lo que aún tienen de vagos y misteriosos los conceptos de la cohesión y de la afinidad. Considerada hoy esta como una cualidad de la materia, debe servir la palabra afinidad únicamente para expresar el-hecho de que tales ó cuales cuerpos pueden combinarse en tales, ó cuales circunstancias bien definidas.

20. Combinación.—Se dá el nombre de *combinación* al acto de unirse los átomos de los cuerpos para formar las moléculas. Tambien se dá este nombre al resultado de dicha unión, es decir, al cuerpo resultante.

Para que se verifique la combinación es indispensable que haya contacto íntimo entre los cuerpos que han de unirse, á fin de que las moléculas que han de reaccionar entren unas en la esfera de actividad de las otras, puesto que la fuerza de combinación no actúa sinó á distancias infinitamente pequeñas. Por eso no es muy frecuente la combinación entre cuerpos sólidos, y si lo es en el caso de ser líquidos ó gaseosos uno ó todos los que han de combinarse.

Se demuestra la necesidad del contacto para que haya acción química, por un experimento muy sencillo; si en una copa con agua de barita se introduce una varilla de vidrio impregnada de ácido sulfúrico, no se enturbiará la disolución de hidrato bárico interin el ácido no la toque, siquiera sea muy pequeña la distancia entre los dos; pero en el momento que haya contacto se enturbiará el agua de barita porque se forma un compuesto blanco insoluble (sulfato bárico) que origina el precipitado que se produce.

21. Caractéres de la combinación.—La combinación química vá siempre acompañada de ciertas manifestaciones que es muy importante conocerlas. En el acto de verificarse hay cambios de temperatura, desarrollo de electricidad y algunas veces producción de luz. Es también caracter importante y fundamental de la combinación, el que siempre tiene lugar entre cantidades fijas y determinadas de os cuerpos que intervienen en ella. Mas adelante al exponer las leyes que la rigen se verá comprobado este hecho.

Los cuerpos resultantes de la combinación tienen por regla general, propiedades muy diferentes de las de sus componentes. De la unión del cloro, gás amarillo verdoso, de olor sofocante y que no se puede respirar por los graves trastornos que produce en las vias respiratorias, con el sódio metal parecido á la plata por su aspecto, cuando está recién cortado, que se altera fácilmente en contacto del aire y

del agua, dando lugar à la formación de una sustancia muy caústica y corrosiva, resulta la sal común (cloruro sódico) que sabido es no tiene ninguna de aquellas propiedades y que se mezcla con los alimentos. Combinándose el curbón con los gases nitrógeno é hidrógeno, sustancias todas no venenosas é inodoras, resulta el úcido prúsico, que es el veneno mas violento que se conoce y que tiene olor muy fuerte á al mendras amargas.

Fijandose un poco se verá que à la Química general corresponde estudiar del fenómeno de la combinación, ese instante en el que se unen los cuerpos para formar otro distinto, ese momento de transición en que aquellos dejan de ser lo que eran para transformarse en otro diferente; lo que precede y lo que sigue à ese instante cae bajo el dominio de la Química descriptiva, puesto que no es mas que el estudio particular de los cuerpos que concurren à formar el compuesto, y formado este, el conocimiento de sus propiedades.

citarse para hacer patente el cámbio de temperatura en el acto de la combinación, pero bastará por ahora el siguiente: si en un tubo de ensayos se coloca un poco de amoniaco caústico y en otro un poco de acido nitrico, ambos á la temperatura del ambiente, y se vierte con lentitud un líquido sobre el otro, se eleva tanto la temperatura del tubo en que se verifica la unión de los dos cuerpos, que llega á quemar en la parte ocupada por el líquido; este desarrollo de calor es debido á la combinación que tiene lugar entre el ácido nítrico y el amoniaco, para formar el cuerpo llamado nitrato amónico.

Tanta mayor es la cantidad de calor que se desarrolla en la combinación, cuanto mas antagonistas són los cuerpos que se combinan, ó lo que es lo mismo, cuanta mas afinidad hay entre ellos; por eso se mide la energía de la fuerza de combinación por la cantidad de calor desprendido en el acto de verificarse ésta.

Se dá el nombre de combinaciones exotérmicas y endotérmicas.— Se dá el nombre de combinaciones exotérmicas, à las que al verificarse originan desarrollo de calor; estas combinaciones se producen por la unión directa de los cuerpos simples que intervienen en ellas; esta unión ocasiona à veces una elevación tan considerable de temperatura que desarrolla fenómenos calorificos, luminosos y hasta mecánicos bien maniflestos; otras veces se verifican estas combinaciones con bastante lentitud para que dichos fenómenos no se manifiesten, porque el calor producido se vá absorbiendo por los cuerpos en contacto de los cuales tiene lugar la acción química.

Se llaman combinaciones endotérmicas aquellas que al efectuarse ocasionan absorción de calor y por lo tanto descenso de temperatura; estas combinaciones por regla general no se producen directamente, y suelen ser simultáneas de otra ú otras exotérmicas, que desprendan mas calor que el absorbido por ellas.

Llamando A y B á dos cuerpos, G al que resulta de su combinación y n á la cantidad de calor desprendida o absorbida, expresada en calorías (1) se tendrá:

A+B=C+n calorias y A+B=C-n calorias combinación exotérmica.

Los compuestos exotérmicos necesitan absorber para descomponerse tanto calor como se desprendió al combinarse sus elementos, es decir, que su descomposición será endotérmica; por el contrario los endotérmicos desprenden al descomponerse tanto calor como absorbieron al formarse; su descomposición será por lo tanto exotérmica. Estos compuestos se les llama *explosivos*, por los fenómenos que suelen acompañar á su descomposición.

El estudio de los cambios de temperatura que tienen lugar en las acciones químicas ha dado orígen á la Termoquímica, cuyas nociones se exponen á continuación.

Nociones de Termoquímica.

24. Su objeto.—Es la parte de la Química que se ocupa del estudio de los fenómenos térmicos que tienen lugar en las acciones

químicas.

25. Historia y fandamentos.—El desarrollo de calor que se produce en la mayor parte de las combinaciones, y sobre todo en las combustiones, ha llamado siempre la atención de los físicos y químicos, habiendo emitido algunos de ellos diferentes opiniones para explicarlo. Lavoisier lo atribu-yó á que se hace sensible el calórico latente del oxígeno que interviene en las combustiones, al cambiar dicho gas de estado; Crawford, á la menor capacidad calorífica del cuerpo resultante; Davy, la neutralizacion de electricidades contrarias. Estas opiniones y alguna otra que se pudiera citar, fueron abandonadas porque no eran aplicables si no á un limitado número de casos,

Admitida por los físicos la hipótesis de que el calor es un modo de movimiento y no un fluido material y demostrada la proporcionalidad que existe entre la cantidad de trabajo mecánico efectuado por una máquina y la de calor absorbido y viceversa, es decir, lo que se conoce en Física con el nombre de equivalente mecánico des calor, era lógico que se tratase de referir á la misma

⁽¹⁾ Se dá el nombre de calor\(\text{in}\) à unidad de calor \(\text{a}\) is cantida. I de \(\text{éste necesaria para elevar de 0* \(\text{ in 1* la temperatura de un kilógramo de agua,}\)

causa los fenómenos térmicos de las acciones químicas, que los que se origi-

La analogía entre el trabajo mecánico y el trabajo molecular que se efectua en las acciones químicas, se comprende fácilmente recordando que segun se ha dicho (3) se supone constituida la materia de partes infinitamente pequenas, mantenidas á distancias, entre las cuales se efectúan las llamadas acciones moleculares. Estas partículas están dotadas de movimientos de distintas clases; en el acto de la combinación química se precipitan unas contra otras con una velocidad grande y al chocar, su movimiento, su fuerza viva, se destruye ó se modifica transformándose en calor, lo mismo que sucede al chocar masas mayores, como por ejemplo, una bala de hierro lanzada contra la cubierta metálica de los buques acorazados, que llega á ponerse incandescente por efecto del choque. Además, al verificarse la combinación la distancia entre esas pequenas masas varía, modificándose como es consiguiente las acciones que entre ellas tienen lugar; varía también su disposición ó enlace respectivo para adquirir el que les corresponde en el nuevo cuerpo y el trabajo efectuado en estos cambios se traduce también en cambios caloríficos.

Admitida la equivalencia entre los trabajos moleculares que se efectúan en las acciones químicas y el calor desarrollado ó absorbido en las mismas, se trató de medir este; pero por realizarse aquellos entre pequenísimas cantidades de materia, no era posible medirle directamente, como se hace con el calor producido en las acciones mecánicas que tienen lugar entre masas mayores; fué preciso acudir á medios indirectos y cerciorarse de la exactitud de las medidas por la conformidad entre los resultados previstos teóricamente y los obtenidos en la práctica en un gran número de experimentos. De esta manera se demostró, sin dejar duda alguna, dicha equivalencia y el calorímetro ha adquirido en Química una importancia tan grande como la balanza, y si esta permitió á Lavoisier demostrar el principio de la conservación de la materia en las acciones químicas, aquel ha permitido sentar el de la conservacion de la energía en dichas acciones. Tal es el resultado conseguido por los trabajos efectuados desde hace mas de cuarenta años por Mayer, Colding y Joule, Helmholtz, Rankine, Thomson, Dulong, Hess, Graham, Newmann, Andrews, Kopp, Fabre y Silbermann, y muy particularmente por el dinamarqués Thomsen y el sábio químico francés Berthelot.

26. Principios de la Termoquímica — Segun lo expueslo anteriormente los cambios de propiedades y en general todas las
modificaciones físicas y químicas que se observan en los cuerpos puede decirse que son manifestaciones esteriores de la transformación
del calor en trabajo molecular y viceversa; por lo tanto, hoy el químico en sus investigaciones debe ocuparse no solamente de determinar por medio de la balanza las cantidades en peso de los cuerpos que intervienen en una acción química y las transformaciones á
que esta dá origen, sinó además de determinar por medio del calorimetro las modificaciones térmicas (desarrollo ó absorción de calor)
que tienen lugar durante dichas acciones, como expresión del traba-

jo molecular efectuado.

El que mas ha trabajado en este género de investigaciones ha sido Berthelot, que ha formulado en proposiciones breves y sencillas los principios fundamentales de la termoquimica. Estos principios son los siguientes:

1. Principio del trabajo molecular.—La cantidad de calor desprendido en una reacción cualquiera, es la medida de los trabajos quimicos (combinaciones ó descomposiciones) y físicos (cambios de estado, de condensación etc.) verificados en dicha reacción.

Así por ejemplo, en la combinación de 1 gramo de hidrógeno, con 35,46 grms. de cloro para formar 36,46 de gas ácido clorhídrico, sin variación alguna ni en el volúmen ni en el estado físico, se producen 22 calorías. A estas 22 calorías se las llama calor de combinación del ácido clorhidrico.

Cuando se combina 1 grm. de hidrógeno con 8 de oxígeno para formar q gramos de agua en estado de vapor, se desprenden 29,5 calorías, cuyas calorías representan no solamente el calor de combinación, si no además el correspondiente al trabajo físico de la condensación de los tres volúmenes que ocupaban los gases antes de combinarse á dos que ocupa el vapor de agua resultante.

Por último en la combinación de 1 gramo de hidrógeno con 8 de oxígeno para formar o gramos de agua en estado líquido, se producen 34,5 calorias, que son la expresión del trabajo químico de la combinación, mas los trabajos físicos de la condensación de los tres volúmenes gaseosos á dos, y del tránsito

del vapor de agua al estado líquido.

De este principio se deduce que el calor desprendido en una reacción es equivalente á la suma de trabajos que sería necesario efectuar para volver los cuerpos que intervienen en ella á su estado primitivo y que el calor producido ó absorbido en una reacción determinada, varia con el estado físico de los cuerpos que reaccionan, con la temperatura, con la presión etc. Por esto debe referirse siempre el calor de combinación, á los estados gaseoso ó sólido, es decir, á la combinación de gases perfectos que se verifica sin variación de volúmen ó á la de cuerpos sólidos que originen compuestos tambien sólidos. Este calor de combinación es por lo tanto la medida de la afinidad de unos cuerpos con otros, afinidad que puede considerarse como una resultante de las acciones en virtud de las cuales están unidos los elementos que forman los compuestos. Por eso se dice que el trabajo de la afinidad tiene por medida la cantidad de calor desprendido en las transformaciones químicas realizadas en el acto de la combinación.

II. PRINCIPIO DE LA EQUIVALENCIA CALORIFICA DE LAS ACCIONES QUI-MICAS.—Si un sistema de cuerpos simples ó compuestos considerados en condiciones determinadas, experimenta cambios físicos ó químicos susceptibles de conducirle à un nuevo estado, sin dar lugar à ninguna acción mecánica esterior al sistema, la cantidad de calor desprendida ó absorbida por efecto de estos cambios, depende únicamente del estado inicial y del estado final del sistema; es la misma cualesquiera que sean la natu-

raleza y la série de los estados intermediarios.

Como ejemplo de este principio puede citarse la formación del anhidrido carbónico, ya directamente por la combustión del diamante en el oxígeno, ya indirectamente por la transformación del carbono en óxido carbónico y la de este en anhidrido carbónico.

En el primer caso se tiene:

grms.

12 de carbono-32 de oxígeno=44 de anhidrido carbónico-94 calorías.

En el segundo caso se tendrá:

grms. grms. 12 de carbono+16 de oxígeno=28 de óxido carbónico+25,8 94calorias 28 » 6x.º carbónico +8 » =44 de anhidrido carbonico +68,2

Como consecuencics inmediatas de este principio se deducen los dos teoremas signientes:

1.º El calor absorbido en la descomposición de un compuesto es precisamente igual al calor desprendido al formarse dicho compuesto, siem-

pre que el estado inicial y el estado final sean los mismos.

2.º La cantidad de calor desprendida en una série de transformaciones, verificadas sucesiva ó simultaneamente en una misma operación, es igual á la suma de las cantidades de calor desprendidas en cada transformación aislada, siempre que todos los cuerpos que en ellas intervienen tengan estados físicos absolutamente idénticos.

III. PRINCIPIO DEL TRABAJO MÁNIMO.—Todo cambio químico realizado sin que intervenga una energía estraña (como la del calor, luz, electricidad, etc.) tiende á la formación del cuerpo ó sistema de cuerpos que

desprende la mayor cantidad de calor.

De este principio se deduce una consecuencia muy importante conocida en la termoquímica con el nombre de teorema de la necesidad de las reacciones, que se enuncia de la siguiente manera: toda acción química susceptible de verificarse sin el concurso de un trabajo pretiminar y sin la intervención de una energía estraña, se produce necesariamente

si en ella se desprende calor.

El principio del trabajo máximo regula la posibilidad de las reacciones y del teorema que es su corolario se puede deducir su necesidad. Apoyandose en él y en los dos anteriores puede conseguirse no solamente darse cuenta de los fenómenos que acompañan á las acciones químicas, si no tambien preveerlos, así como las circunstancias que les acompañan, previsión reducida á la noción puramente mecánica del trabajo máximo realizado por las acciones particulares.

Algunos ejemplos aclararán lo que acaba de exponerse:

Las combinaciones del cloro, bromo, yodo y azufre con el hidrógeno, desprenden las cantidades de calor anotadas á continuación;

H hidrógeno +Cl gas cloro=ClHác. clorhídrico disuelto+39,3 calorías.
H +Br en vapor.=BrH > bromhídrico > +33,5 >

H \Rightarrow +I \Rightarrow =IH \Rightarrow yodhídrico \Rightarrow +18,6 \Rightarrow H \Rightarrow +S \Rightarrow =SH $_2$ \Rightarrow sulfhídrico \Rightarrow +4,6 \Rightarrow

El cloro como se vé, desprende mas calor que el bromo y yodo al combinarse con el hidrógeno, por consiguiente desalojará á estos de sus hidrácidos en estado gaseoso ó disueltos en agua; á su vez el bromo desalojará al yodo del ácido yodhídrico gaseoso ó disuelto. Puede preveerse igualmente que el cloro y el bromo desalojarán al azufre del ácido sulfhídrico gaseoso ó en disolucion y que el yodo le desalojará solamente del disuelto, pero que él será desalojado por el azufre, del ácido yodhídrico gaseoso.

De la acción de los hidrácidos sobre algunas sales halógenas se han obte-

nido los datos siguientes:

BrH--ClAgcloruro argéntico=BrAgbromuro argéntico--Cll1 7 calorías.

HI + BrAgbromuro "=IAg yoduro "+BrH 6,3"

III +ClAgcloruro » =IAg » +ClH 13,3 »

De estos ejemplos se desprende que la acción de los hidrácidos sobre las sales halógenas es por regla general, inversa de la de los elementos halógenos, puesto que los ácidos bromhídrico y yodhídrico desalojan al clorhídrico de los cloruros metálicos y el yodhídrico al bromhídrico de los bromuros.

Con estas breves nociones de termoquímica, tomadas de la obra de Berthelot titulada «Essai de Mecanique chimique fondé sur la Termochimique»—Paris, 1879» se comprenderà facilmente la grandisima importancia de esta parte de la Quimica, importancia que cada dia va siendo mayor y que indudablemente llegará à cambiar el modo de ser de esta ciencia.

- quimica.—Para demostrar que hay desarrollo de electricidad en la combinación quimica.—Para demostrar que hay desarrollo de electricidad en la combinación de los cuerpos, no habría mas que recordar el gran número de pilas eléctricas de que hoy dispone la Física, fundadas en distintas reacciones químicas que desarrollan la electricidad. Pero puede demostrarse por el siguiente experimento: si en uno de los estremos del alambre de cobre de un galvanómetro se coloca una cucharilla ó una cápsula de platino, en la que se pone ácido nítrico y se latroduce en éste el otro estremo del atambre, inmediatamente acusa la aguja una desviación debida á la corriente eléctrica originada por la combinación del cobre con los elementos del ácido nítrico.
- 23. Desarrollo de luz en alganas combinaciones químicas.—Las combustiones que continuamente se están efectuando ante nuestra vista, no son otra cosa que combinaciones con producción de luz; la combustión del carbón, de la madera, del aceite, del gas del alumbrado, de las bujtas, etc. son el resultado de la combinación del oxígeno, uno de los gases componentes del aire, con algunos elementos de aquellas sustancias, combinación que se verifica con desarrollo de luz.

Puede hacerse un experimento que demuestre en el acto que en algunas combinaciones hay producción de luz; si en una probeta (figura 1.ª) se coloca agua caliente y se echa en ella un trozo de fósforo, este se funde en el fondo de la probeta, y si entonces se hace pasar por él una corriente de gas oxígeno, por medio de una vejiga en cuya abertura haya un tubo para dirigir el gas contenido en ella, cada burbuja que llega á tocar al fósforo-produce una llama muy viva, viéndose arder dicho cuerpo debajo del agua. La luz que se produce en este caso, es debida á la combinación del fósforo con el oxígeno, para formar ácido fosfórico que queda disuelto en aquella.

No es posible confundir despues de lo anteriormente expuesto, la combinación con la mezcla. En esta entran sus factores en proporciones cualesquiera y el cuerpo resultante conserva las propiedades de aquellos, siendo fácil distinguirlos unos de otros á simple vista ó por medio de una lente y separarlos por medios puramente mecánicos ó físicos. Si se mezclan partes iguales de azufre en polvo y hierro en limaduras, por íntima que se haga la mezcla, se distingaen á simple vista y mejor con una lente, las partículas de azufre y las de hierro; el color de la mezcla participa de los colores de ambos cuerpos y si se aproxima una barra inmantada, se adhiere á ella el hierro y no el azufre, pudiendo llegar á separarlos por este medio; si se echa la mezcla en agua, se vá al fondo el hierro mas pronto que el azufre por su mayor densidad; si se la trata por sulfuro de carbono se disuelve el azufre quedando insoluble el hierro. Pero calentando la mezcla suficientemen-

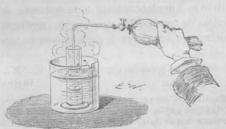


Fig. 1.ª.—Combustión del fósforo debajo del agua.

te, se verifica la combinación de ambos cuerpos y en el compuesto
resultante (sulfuro de
hierro) de color negro,
ya no será posible distinguir niuguno de los
componentes, ni aun
con el auxilio del mejor microscópio; no se

separarán por medio de la barra imantada, ni echando el cuerpo en agua, ni tratándole por el sulfuro de carbono. Los cuerpos combinados no se separan sino por medios químicos.

30. Reacciones químicas.—Se dá el nombre de reacción química, á la acción mútua de dos ó mas cuerpos de la que resulta otro nuevo.

Se llaman reactivos á los cuerpos que pueden producir una reacción química actuando sobre otros.

Las reacciones químicas pueden verificarse por sustitución, por doble cambio y por adición intermolecular.

Se dice que hay una sastitución, cuando un átomo ó grupo de átomos de una molécula es reemplazado ó sustituido por otro átomo ó grupo de átomos.

Sea la molécula AB formada por los átomos A y B; si actuando sobre ella el cuerpo M se forma la molécula AM, quedando B libre, se dice que este ha sido sustituido por M y que se ha verificado una reacción por sustitución.

Cuando actuando entre sí dos moléculas hay cámbio recíproco de uno ó mas átomos de una de ellas, por uno ó mas átomos de la otra, se dice que se verifica la reacción por doble cambio ó doble descomposición.

Si reaccionan las moléculas AB y CD y de esta reacción resultan las AC y BD, por ejemplo, ha tenido lugar entre ellas una doble descomposición.

Se llama adición ó soldadura intermolecular, á la reunión de dos moléculas por adherencia. La adición molecular no es una reacción química en el sentido verdadero de esta palabra.

Tomando en un sentido demasiado lato la palabra reacción, suele darse este nombre à un fenómeno químico cualquiera.

31. Descomposición química.—Recibe el nombre de descomposición química, la división ó desdoblamiento de la molécula de un cuerpo compuesto en otras de constitución mas sencilla, mediante la acción de causas que contrarían á la fuerza de combinación en virtud de la cual estaban unidas.

La molécula ABC puede desdoblarse y dar los cuerpos AB y C; la ABCD puede descomponerse en AB y CD_1 etc.

Las descomposiciones químicas se verifican de diferente manera segun que se trate de sustancias cuyos elementos no se puedan unir directamente á la temperatura á que tiene lugar su descomposíción ó que dichos elementos puedan unirse nuevamente; en el primer caso la descomposición no tiene limites, como sucede en los cuerpos explosivos que desprenden calor al descomponerse, y para algunos otros que absorben calor: en el segundo caso la descomposición está limitada por el fenómeno inverso de la recomposición.

32. La combinación y descomposición químicas comparadas con los cambios de estado físico.—Existe una analogía bien manifiesta entre las combinaciones y descomposiciones químicas y los cambios de estado físico de los cuerpos; unos y otros se verifican con desprendimiento ó con absorción de calor; para pasar un cuerpo del estado gaseoso al líquido ó al sólido, desprende calor, como sucede en las combinaciones exotérmicas (23); por el contrario, en el tránsito de un cuerpo sólido al estado líquido ó al gaseoso hay absorción de calor, y lo mismo sucede en la descomposición química de una combinación exotérmica.

En resúmen, una combinación ó una descomposición química no

son otra cosa que un cambio de estado de un sistema material ó lo que es lo mismo, su transformación en otro sistema, transformación que vá acompañada de cambios de temperatura, es decir, que en ella hay siempre un número de calorías que en unos casos se manifiestan bajo la forma de calor sensible al termómetro y en otros se convierten en cator latente; calor que en uno y otro caso se emplea en modificar los movimientos de que están animadas las particulas de los cuerpos ó lo que es lo mismo, su fuerza viva (1).

33. Causas que modifican la combinación y descomposición quimicas — Hay várias causas que influyen modificando la combinación y descomposición, cuyo estudio ofrece gran interés, y son las que se conoceu con el nombre de causas modificantes de la afinidad. Las mas importantes son el calor, la luz, la eléctricidad, la cohesión, la presión, la presencia de cuerpos porosos, etc.

De ellas hay algunas que actúan en todas ó casi todas las combinaciones y otras que no ejercen su acción sinó en determinados casos.

34. Acción del calor.—De grandisimo interés es la acción de este agente en las combinaciones químicas; expresándola de un modo general puede decirse que en unas ocasiones determina la combinación de los cuerpos y en otras la destruye, es decir, produce descomposiciones.

Si en un frasco de vidrio se colocan los gases oxígeno é hidrógeno, permanecerán mezclados sin combinarse todo el tiempo que se quiera; pero si se aproxima á la mezcla una cerilla encendida, se verifica la combinación y se forma agua, fenómeno que se percibe por la detonación que se produce; en este ejemplo, el calor de la llama de la cerilla ha determinado la combinación del oxígeno y del hidrógeno. El azúfre y el hierro no se combinan á la temperatura ordinaria, pero lo verifican elevando la temperatura de la mezcla; aquí tambien el calor ha ocasionado la combinación de los dos cuerpos.

Si en una vasija que contenga agua se introduce una esfera de platino calentada al blanco, de la superficie de aquella se desprenden numerosas burbujas gaseosas formadas por la mezcla de los gases oxígeno é hidrógeno; en este caso el cálor ha descompuesto el agua, obrando de una manera contraria à la fuerza de combinación. El óxido mercúrico se desdobla por el calor en oxígeno y mercurio y lo mismo otros muchos cuerpos.

⁽¹⁾ La fuerza viva de una partícula está representada por la mitad del producto de su masa por el cuadrado de su velocidad; puede representarse por la expresión 1/2 mv 2

Estas acciones contrarias se explican fácilmente, si se tiene en cuenta que el calor disminuye la cohesión de los cuerpos y favorece por lo tanto el contacto íntimo entre ellos, necesario como ya se ha dicho (20) para que la combinación pueda realizarse; pero puede también suceder que actuando con mayor intensidad que la necesaria, la amplitud de las oscilaciones de los átomos en el interior de las moléculas, les haga salir de la esfera de acción de la afinidad que les unia, produciendo su descomposición.

De lo expuesto anteriormente se deducen varias consecuencias, á saber: 1 ª que todas las combinaciones químicas se descompondrian por la acción del calor, si se pudiera disponer de temperaturas suficientemente elevadas; 2.ª que cada combinación se descompondrá á a una temperatura determinada y fija; 3 ª que un compuesto no podrá formarse à la temperatura á que se descompone; 4 ª que los descensos de temperatura impiden que se verifiquen algunas combinaciones; el cobre no es atacado por el ácido nitrico à la temperatura de —20° mientras que à la temperatura ordinaria le ataca con energía.

35. Disociación — Se dá el nombre de disociación á una descomposición incompleta ó parcial de los cuerpos por la acción del calor, limitada por el fenómeno inverso de la combinación parcial á la misma temperatura, de sus componentes. Autes que un cuerpo haya llegado á la temperatura necesaria para descomponerse completamento, una parte de él se desdoblará en sus factores, mientras que el resto permanecerá inalterable, ya porque se haya producido un estado de equilibrio entre las acciones contrarias del calor y de la fueaza de combinación, ya porque algunas moléculas se reconstituyen merced á la afinidad de sus átomos; el agua que no se descompone hasta 2500°, comienza á disociarse á 1000°.

Se llam i tensión de disociación à la intensidad con que se produce la disociación à una temperatura determinada; esta tension puede expresarse en milímetros de mercurio, como la tensión de los gases ó de los vapores que se originan por la disociación.

Se puede comparar la disociación à la evaporación de los líquidos; así como estos tienen una temperatura fija de ebullición, cada cuerpo tiene, segun se ha dicho, una temperatura fija de descomposición; los líquidos pueden emitir vapores à temperaturas inferiores à su punto de ebullición y los cuerpos se pueden descomponer parcialmente, es decir, disociarse, antes de su temperatura fija de descomposición; en

espacios limitados la evaporación cesa en cuanto el vapor adquiere una tensión determinada, pero concluye por ser completa si la atmósfera se renueva, y lo mismo sucede con la disociación.

36. Acción de la luz.—Como el calor, unas veces provoca la combinación y otras la destruye, es decir; ocasiona la descomposición

total ó parcial de algunos cuerpos.

El cloro y el hidrógeno permanecen mezclados sin combinarse, en la oscuridad; se combinan lentamente expuesta la mezcla á una luz difusa; se unen con detonación si actúan directamente sobre aquella los rayos solares, ó la luz producida por la combustión del magnesio; aqui la luz ha ocasionado la combinación. Algunas sales de plala, como el cloruro, el bromuro, etc., que son blancas, se oscurecen cuando actúa sobre ellas la luz, porque por la acción de esta van excurso en composición mas ó menos completa. El ácido nitrico, algunos óxidos melálicos, como el mercúrico, ciertas materias colorantes y otra porción de compuestos químicos, experimentan alteraciones mas ó menos profundas por la acción de la luz. Sabido es por la Física que no tienen las mismas propiedades todos los rayos químicos del espectro, puesto que los ultra-rojos favorecen las combinaciones y los ultra-violados las descomposiciones.

37. Acción de la electricidad.—Influye sobre la combinación como el calor y la luz, ocasionando unas veces la union de los cuerpos y otras produciendo descomposiciones mas ó menos completas.

Numerosos ejemplos pueden citarse de ambas maneras de actuar, pero ninguno tan convincente como la acción que ejerce sobre los gases hidrógeno y oxigeno, componentes del agua, y la que produce sobre este cuerpo; haciendo saltar una chispa eléctrica en el interior de una mezcla de dichos gases, se combinan estos con detonación y forman agua; por el contrario, si se hace atravesar una corriente eléctrica por agua, como se verifica en el voltámetro C, (fig.ª 2.ª), aquella se descompone, separándose los dos gases hidrógeno y oxígeno, marchando el primero al polo negativo A y el segundo al positivo B.

Este hecho es de gran interés porque se repite en todas las combinaciones que se descomponen por una corriente eléctrica, yendo un elemento ó grupo de elementos á un polo y los demás al contrario.

Las descomposiciones producidas por la electricidad, reciben el nombre de electrolisis.

La propiedad que tienen unos cuerpos de dirigirse à un polo y otros al opuesto, fué el origen de la división que se Lizo de ellos en electro-negativos y electro-positivos, segun que se dirigen al polo positivo ó al negalivo, porque electricidades de nombre contrario se atraen

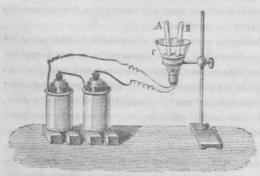


Fig. 2. - Descomposición del agua por la electricidad.

y las del mismo nombre se repelen. Esta propiedad no es absoluta, puesto que un mismo cuerpo es en unos casos negativo y en otros positivo; sometiendo à la electrolisis el àcido clorhidrico, el cloro se dirige

al polo positivo y el hidrógeno al negativo; pero si se somete a la acción de la corriente eléctrica, el anhidrido hipocloroso (combinación del cloro con el oxígeno), entonces el cloro marcha al polo negativo, es decir, que el cloro es electro-negativo relativamente al hidrógeno y electro-positivo respecto al oxígeno.

Descomponiendo por la electricidad un gran número de compuestos formados por los distintos elementos conocidos, se formó con estos nna série, en la que cada término es mas electro-positivo que el que le precede y mas electro-negativo que el que le sigue; esta série ha recibido el nombre de escala electro-química y es la siguiente:

0.	, ob at oignicite.		
—Oxígeno, Fluor. Cloro, Bromo. Iodo. Azufre. Selenio, Nitrógeno. Pósforo. Arsénico. Molibdeno, Vanadio, Cromo, Tungsteno. Carbono.	Boro, Silicio. Colombio, Titano. Antimonio, Teluro, Oro. Hidrógeno. Osmio. Iridio. Platino. Paladio. Mercurio. Plata, Cobre.	Urano. Bismuto. Estano. Plomo. Magnesio. Cerio. Lantano. Cobalto. Niquel. Hierro. Cadmio. Zinc. Manganeso. Zirconio. Thorio.	Aluminio, Ytrío, Terbio, Erbio, Glucinio, Calcio, Estroncio, Bario, Litio, Sodio, Potasio, Rubidio, Cesio, +

Estos hechos luvieron gran importancia en los primeros años de

este siglo; fundândose en ellos Davy, Schweigger, Berzelius y otros sabios explicaron los fenómenos quimicos refiriéndolos à la misma causa que los eléctricos ideando para ello las teorias electro quimicas; segun ellas la afinidad es debida à una tensión eléctrica; en el acto de la combinación hay neutralización de electricidades contrarias y cuanto mayor es el antagonismo eléctrico de los cuerpos que se combinan, tanta mayor es su afinidad y mas ostensibles los fenómenos calorificos y luminosos que acompañan al acto de la combinación; por el contrario, aquellos cuerpos que tienen el mismo carácter elèctrico, es decir, que estan inmediatos en la escala electro-quimica ó no se combinan (oxígeno y fluor) ó si lo hacen, originan compuestos muy inestables, que se descomponen con mucha facilidad y hasta con detonación algunos de ellos (oxigeno y cloro; yodo y nitrógeno) En la descomposición química los átomos vuelven á su estado eléctrico inicial. Se admitió la polaridad de los átomos para esplicar el hecho de funcionar estos unas veces como negativos y otras como positivos

38. Acción de la cohesión —Por regla general la cohesión es contraria á la afinidad, de tal manera que es necesario para que puedan efectuarse las acciones mútuas entre los cuerpos, destruir su cohesión; si sepone en contacto un fragmento de cal viva, con otro de sal amoniaco, no reaccionan estos cuerpos: pero si se les reduce á polvo y en este estado se les mezcla, inmediatamente se percibe el olor del gas amoniaco, resultado de su reacción. De esto se deduce que para favorecer la combinación es necesario colocar los cuerpos en el mayor grado de división, ya pulverizándolos finamente, ya fundiéndolos ó evaporándolos ó ya disolviéndolos para que pueda haber contacto intimo entre las particulas de los cuerpos que hau de combinarse; este heeho lo expresaban los antiguos diciendo, corpora non agunt nisi soluta.

Por él contrario, el esceso de cohesión por parte del cuerpo resultante de la combinación, favorece á esta; ejemplo de ello son la formación de cuerpos insolubles (*précipitados*) por la acción mútua de otros mas solubles.

39. Acción de la presión.—Favorece la combinación en unos casos, la contraría en otros. Si se comprime bruscamente una mezcla de oxígeno é hidrógeno en un eslabón neumático, se combinan formando agua, con producción de calor y de luz; esta combina-

ción es debida, sin duda alguna, al calor que desarrolla la compresión brusca á que se somete la mezcla gaseosa, pues esta misma mezcla sometida á una enorme presión, sumergiéndola á una gran profundidad en el mar, en vasos compresibles, no hay combinación. El gas hidrógeno no sustituye á la plata de algunos compuestos que esta forma, á la presión ordinaria, y puede reemplazarla si actua sobre ellos á una gran presión.

El calor y muchos ácidos descomponen los carbonatos, siempre que el ácido carbónico desprendido tenga espacio en que difundirse pero si se verifica la reacción en vasijas cerradas, cesa muy pronto (35) por la presión que ejerce el gas ácido carbónico sobre los cuerpos que están reaccionando.

40. Acción de los cuerpos porosos.—Hay cuerpos, gaseosos por regla general, que no se combinan à la temperatura ordinaria à no ser que se les ponga en presencia de ciertas sustancias porosas, como la esponja de platino, la piedra pomez, etc., en cuyo caso se verifica su combinación que vá acompañada de elevación de temperatura del cuerpo poroso. Se explican hoy estos hechos por la condensación que los gases experimentan en el interior de los cuerpos porosos, condensación que produce como es consiguiente un aumento de presión y por lo tanto una elevación de temperatura á la que se debe la combinación.

Durante mucho tiempo se atribuyeron las acciones de los cuerpos porosos y otras análogas, á una fuerza especial que se llamó por Berzelius, fuerza catalitica, con lo cual no hizo mas que cambiarlas de nombre, pero no darlas una explicación satisfactoria; á medida que la ciencia progresa se van explicando por causas bien conocidas, las acciones cataliticas ó de presencia, y si aún hay alguna cuya explicación satisfactoria no se haya dado, es de creer que no tardará en darse (Vease Agua oxigenada.).

41. Influencia del contacto con cuerpos que están reaccionando.—En algunas circunstancias se verifican ciertas acciones quimicas por la sola influencia del contacto con cuerpos que están reaccionando y que parece que trasmiten su movimiento y vencen la inercia de aquellos que en las condiciones ordinarias no reaccionarian. El ácido nitrico no ataca al platino, pero si se une este á la plata en proporciones convenientes y se trata despues por dicho ácido, se disuelve no solo esta, sino tambien el platino.

42. Influencia de otras acciones menos importantes.—Además de las anteriores causas modificantes de la combinación, existen otras cuya influencia es mas limitada ó no ha sido tan estudiada; tales son, por ejemplo, la acción de la masa, de la densidad, que es bien manifiesta en la combinación de unos metales con otros, la llamada fuerza cristalogénica, la fuerza vital, cuya influencia se manifiesta claramente en los cuerpos organizados, y por último ciertas acciones mecánicas, como los choques, los rozamientos y las vibraciones, que producen la descomposición de algunos cuerpos, como se verá al estudiar estos.

Se explicaban antes por la influencia de la masa, ciertas reacciones contradictorias al parecer, como por ejemplo, la descomposición
del vapor de agua por el hierro al rojo, formándose óxido de hierro
é hidrógeno, y la reducción del óxido de hierro por el hidrógeno, produciendo vapor de agua y hierro; como para verificar esta reducción
se necesita mayor cantidad de hidrógeno que el necesario para combinarse con el oxigeno del óxido de hierro, se decía que el esceso de
masa suple á la falta de afinidad. Estas acciones se explican hoy por
la disociación de los compuestos que en ellas intervienen.

43. Estado naciente.—Otras de las causas modificantes de la combinación á que antes se daba gran importancia es el llamado estado naciente. Se dió este nombre á la disposición en que se encuentran los átomos en el momento mismo en que, por efecto de una acción química cualquiera, se separan de los cuerpos de que estaban formando parte y antes de que hayan tenido tiempo de unirse entre si para formar moléculas. Se ha observado que algunos cuerpos que en otras condiciones no se combinan, lo hacen cuando están en el llamado estado naciente; luego este es una causa que favorece la combinación.

Algunos químicos notables como Sainte-Claire Deville, Tomassi (1) y otros, creen no es necesario acudir á esta causa para explicar ciertos fenómenos químicos que se explican perfectamente por las modificaciones calórificas que tienen lugar en las acciones que se tratan de explicar por el supuesto estado naciente.

44. Influencia de las condiciones en que se verifican las acciones químicas.—Leyes de Berthollet.—De lo anterior-

⁽¹⁾ Sobre la no existencia del hidrógeno naciente.—Memorias presentadas al Instituto de Cioncias de Milan, 1877, por el Dr. Donato Tomassi.

mente expuesto acerca de las causas que modifican la combinación, se deduce como consecuencia lógica que es necesario tener en cuenta las condiciones de temperatura, presión, etc. en que los cuerpos actúan y las del cuerpo o cuerpos resultantes de la acción química, para preveer el resultado de esta; ciertas reacciones que parecen contradictorias se explican perfectamente teniendo en cuenta dichas condiciones; como ejemplo pueden citarse las siguientes:

El ácido sulfúrico descompone muchos silicatos, formándose un sulfato y quedando libre el ácido silícico; á su vez el acido sicílico descompone los sulfatos, formando silicatos y quedando en libertad el ácido sulfúrico. Estas acciones son, al parecer, contradictorias; pero si se tiene en cuenta que la primera se verifica á la temperatura ordinaria, mientras que la segunda necesita una temperatura muy elevada, á la cual el ácido silícico es fijo y el sulfúrico no, se explican perfectamente.

Ya Berthollet conoció la influencia de estas condiciones y formuló varias leyes que llevan su nombre; hoy se han reducido à dos haciéndolas mas generales, y se enuncian de la siguiente manera:

- 1.ª Si de la acción mútua de dos ó mas cuerpos puede resultar otro mas estable ó menos soluble, en las condiciones en que está verificando aquella, la reacción tiene lugar y se produce el cuerpo mas estable ó menos soluble.
- 2.ª Si de la acción mútua de dos ó mas cuerpos puede resultar otro que sea gaseoso ó mas volátil á la temperatura en que se está operando, la reacción se verifica, desprendiéndose el nuevo cuerpo en estado de gas ó de vapor.

Habrá ocasión de comprobar mas adelante que estas leyes son cierlas casi siempre, teniendo muy pocas escepciones.

LEYES DE LA COMBINACIÓN.

45. Su concepto é importancia. — Conocida ya la afinidad por sus efectos, que son las combinaciones químicas, conocidas tambien las condiciones en que estas se verifican, los fenómenos que las acompañan y las causas que las modifican, es lógico dar á conocer las leyes que las rigen. Debe advertirse que estas leyes son resultado de la observación directa de un gran número de hechos, sin fijarse

para nada en las condiciones en que la combinación se efectúa, ni en la naturaleza de los cuerpos que se combinan; son por lo tanto independientes de toda teoria. Su interés es muy grande porque son la base de la Química, dándola verdadero carácter científico y porque sirven de punto de partida para los cálculos químicos.

- 16. 1. Ley de la conservación de los pesos ó ley de Lavoisier. Los átomos al combinarse para formar las motéculas no pierden nada de su peso; de donde se deduce que el peso de un compuesto es igual á la suma de los pesos de los elementos que se han unido para formarle. Esta ley es una consecueucia de un principio enunciado por algunos filósofos de la antiguedad y recordado por Lavoisier, que dice, refiriéndose á la materia, «en la naturaleza nada se crea y nada se pierde»; hecho que puede comprobarse por medio de la balanza.
- 17. 2.4—Ley de las proporciones constantes ó definidas ó ley de Proust.—Los cuerpos al combinarse lo hacen siempre en proporciones fijas é invariables. Es decir, que no dependen del capricho del químico las cantidades en que se han de combinar los cuerpos, sinó que están sujetas á una ley fija y constante de la que no es posible salirse. Sin esta ley la Química no seria una verdadera ciencia, porque el número de combinaciones que podrían formar dos cuerpos cualesquiera, seria indefinido y sin sujección á principio alguno.
- 18. Especie quimica.—La consecuencia mas interesante que se deduce de esta ley es el concepto de la especie química; un cuerpo es una especie química si, cualquiera que sea su origen, está formado siempre por la unión de los mismos elementos y en las mismas proporciones; el agua es una especie química, porque siempre es el resultado de la unión de ocho partes, en peso, de oxígeno y una parte de hidrógeno y aunque se mezclen estos cuerpos en cantidades ponderales diferentes de éstas, no se combinarán mas que en las referidas proporciones, quedando libre ó sin entrar en la combinación, una porción de uno de los cuerpos; el ácido acético es también una especie química, porque ya proceda de la oxidación del alcohol ó de la destilación seca de las maderas ó de cualquiera otro origen, siempre está formado por dos átomos de carbono, cuatro de hidrógeno y dos de oxígeno. Luego el carácter fundamental de la especie química es la constancia en la composición.
 - 49. Isomeria.-Parecia lógico suponer, conocido lo anterior,

que los mismos elementos unidos en las mismas proporciones, deberian originar el mismo cuerpo y sin embargo esto no es cierto, porque existen cuerpos dotados de propiedades muy diferentes y que tienen la misma composición cualitativa y cuantitativa.

A estos cuerpos se les dá el nombre de isómeros, y se llama isomeria la cualidad que tienen cuerpos diferentes de presentar la misma composición química cualitativa y cuantitativa.

Ejemplos: El ácido acético $(C_2 \ H_4 \ O_2)$ y la glucosa ó azucar de uva $(C_6 \ H_{12} \ O_6)$ están formados por los mismos elementos y en las mismas proporciones y son sin embargo cuerpos de propiedades muy diferentes.

El formiato de etito $(C_5 ext{ H}_6 ext{ O}_2)$ y el acetato de metito $(C_5 ext{ H}_6 ext{ O}_2)$ son dos sustancias distintas y sin embargo están formadas por igual número de átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno.

Se comprende fácilmente la isomería por medio de una comparación: de la misma manera que existen palabras diferentes formadas por las mismas letras, como Roma y Amor por ejemplo, se concibe que pueden existir cuerpos distintos, resultado de la unión de los mismos átomos y en las mismas proporciones.

50. Alotropía.—Un mismo cuerpo, una misma especie quimica, puede tener la propiedad, llamada alotropia, de presentarse en estados diferentes, es decir, con caractéres físicos y químicos diversos, á cuyos estados se les dá el nombre de alotrópicos. Ejemplos notables de ellos son el oxígeno y el ozono; el fósforo ordinario y el rojo ó amorfo.

Como en estos estados los cuerpos presentan diferente condensación, suelen llamarse también cuerpos condensados á las modificaciones alotrópicas que estos presentan, que pueden ser consideradas como verdaderas combinaciones efectuadas entre átomos del mismo cuerpo, unas veces con desprendimiento y otras con absorción de calor. Esta cualidad no es esclusiva de los cuerpos simples, hay compuestos susceptibles de experimentar también modificaciones alotrópicas.

Existen analogias bien manifiestas entre los cambios de estado físico de los cuerpos y las modificaciones alotrópicas ó isoméricas, que como aquellos, están sujetos á las leyes de la termodinámica; así como los diversos estados físicos de los cuerpos dependen de cantidades mayores ó menores de calor desprendido ó absorbido, las modificaciones afotrópicas é isoméricas son expresión también de modificaciones térmicas de los cuerpos que las presentan.

Dalton.—Cuando un cuerpo se combina en distintas proporciones con un mismo peso de otro cuerpo para formar vários compuestos, los pesos diferentes del primer cuerpo guardan entre si relaciones muy sencitlas, siendo múltiplos unos de otros. Esta ley descubierta por Dalton, por lo que lleva su nombre, demuestra que existen relaciones muy sencillas entre las cantidades en peso de dos cuerpos que forman entre sí dos ó mas compuestos. Ejemplo de ella es la serie de las combinaciones del nitrógeno y del oxígeno:

14 28 de nitrógeno, con 16 de oxígeno forman el óxido nitroso.

28	N 40 O	32	rition	or in all	óxido nítrico.
28	10 12 P	48	1 1 1		anhidrido nitroso.
28	111	64	- CHARNI		peróxido de nitrógeno.
28	11 2000	So	and and		anhidrido nítrico.

es decir, que siendo constante la cantidad de nitrógeno, las de oxígeno varían en relaciones que son entre si como los números 1, 2, 3, 4 y 5, y por lo tanto muy sencillas.

Esta ley no se aplica solamente á las combinaciones de cuerpos simples entre si; se verifica también en las combinaciones que tienen lugar entre cuerpos compuestos, como lo demostró Wollaston.

Ejemplo de ello se tienen en las combinaciones de la potasa con el ácido oxálico;

94.274 de potasa con 90 de ácido oxálico forman el oxalato potásico neutro.
94.274 — 180 — bioxalato potásico.
94.274 — 360 — cuadrioxalato potásico.

Es decir que siendo igual la cantidad de potasa en las tres sales, las cantidades de ácido oxálico varian entre sí como los números 1, 2, \$, lo que realiza la ley.

52. 4.3—Ley de los números proporcionales.—Los números que representan las cantidades en peso de los diversos cuerpos simples que pueden combinarse con uno de ellos tomado como término de comparación, expresan también exactamente, ó multiplicados por números sencillos, las cantidades en peso según las cuales dichos cuerpos se combinan entre sí.

Por medio de la balanza se ha determinado que 8 partes en peso de oxígeno ó 16 de azufre ó 35,5 de cloro ó 127 de yodo ó 23 de sodio, etc., se combinan con 1 parte en peso de hidrógeno; pues bien, en cualquiera compuesto que formen el oxígeno, el azufre, el cloro, el yodo, el sodio, etc.,

4

combinándose entre sí ó con otros elementos, lo harán en cantidades ponderales representadas por los números 8, 16, 35,5, 127,23, etc., respectivamente ó por múltiplos de estos números, es decir, por el doble ó el triplo ó el cuádruplo, etc. de ellos.

- 53. Equivalentes químicos.—Los números que expresan las cantidades en peso proporcionalmente à las cuales se combinan entre si los cuerpos ó se reemplazan mutúamente en las combinaciones, han recibido el nombre de números proporcionales y lambién el de equivalentes, aunque no todos los químicos toman como sinónimas estas expresiones. En efecto, si se limita el concepto de la equivalencia à lo anteriormente expuesto, sin tener en cuenta nada más, entonces son sinónimos los dos nombres; pero si al anterior concepto, se agrega el de igualdad en las funciones químicas, no podrán ser equivalentes mas que aquellos cuerpos que desempeñen el mismo papel ó la misma función química en las combinaciones de que formen parte, y entonces no son idénticas las expresiones número proporcional y equivalente químico.
- 54. Breve idea histórica de los equivalentes quimicos. —No es posible en los estrechos límites de una obra elemental, exponer con detenimiento las fases porque á través de los tiempos ha ido pasando la cuestión relativa á determinar las cantidades en peso de los cuerpos que intervienen en las acciones químicas. Los primeros trabajos hechos con este objeto datan de muy antiguo: en el siglo V, Geber, químico árabe, ya hizo algunos en este sentido; posteriormente á él Van-Helmont, Boyle, Homberg, Boerhaave, Bergmann, Kirwan, Wenzel, Richter y Berzelius hicieron trabajos muy notables que dieron por resultado las leyes que llevan los nombres de los que las formularon (1). Despues han continuado ocupándose de este asunto

⁽¹⁾ Wenzel en 1777, tratando de explicarse por qué se conserva la neutralidad en las sales resultantes de la doble descomposición de otras dos, emprendió una série de trabajos que dieron por resultado la ley que lleva su nombre y que se enuncia de la siguiente manera;

^{*}Si se representan por A, A', A'', A'''..... los pesos de una série de àcidos que son scapaces de neutralizar un peso B de una base determinada, y si se representan por *B, B', B'', B'''..... los pesos de una série de bases capaces de neutralizar et peso A *de un àcido determinado, es evidente que las cantidades A', A'', A'''.... de diversos *àcidos, neutralizarán de igual manera las cantidades B', B'', B'''.... de las diversas bases.

Unos veinte años despues de haber publicado Wenzel sus trabajos, otro químico aleman, Richter, autor de las primeras tablas de equivalentes, dió á conocer los suyos

gran número de químicos; ha habido un largo período de tiempo en que no se ha empleado otra notación que la fundada en los equivalentes y por lo tanto estos números eran los que figuraban en los cálculos químicos, porque se creia eran expresión de los hechos y que no estaban sujetos á las variaciones que pueden tener otros (pesos atómicos y moleculares) fundados en determinadas hipótesis ó teorías.

55. Determinación de los equivalentes. - Para determinar los equivalentes de los cuerpos se analiza por los procedimientos que la análisis química enseña una cantidad conocida de un compuesto, binario si es posible, del que forme parte el cuerpo cuyo equivalente se trata de determinar, en unión de otro cuyo equivalente se toma por unidad ó que sea ya conocido, y determinados cualitativa y cuantitativamente sus componentes, se calcula por medio de proporciones la composición centesimal, es decir, la cantidad que en 100 partes del cuerpo hay de cada uno de aquellos, y con estos datos y el equivalente conocido de uno de ellos, se forma una proporción cuyos términos sean: primero, cantidad que en las 100 partes hay del cuerpo cuyo equivalente se conoce; segundo, cantidad que en las mismas hay del cuerpo cuyo equivalente se busca; tercero, el equivalente conocido y cuarto el que se trata de determinar ó sea la incógnita; resolviendo la proporción se tendrá el valor de ésta, como puede verse en los siguientes ejemplos:

1º Si se tratára de determinar el equivalente del cloro con relación al del hidrógeno, se analizaría una cantidad conocida de ácido clorhídrico y se

hallaría que su composición centesimal es:

97,26 partes de cloro.

2,74 — hidrógeno.

100,00 — ácido clorhídrico.

Con estos datos, se forma la siguiente proporción:

2,74 : 97,26 :: 1 (eq. del hid.º) :
$$x$$

de donde $x = \frac{97,26 \times 1}{2,74} = \frac{97,26}{2,74} = 35,5$ equivalente del cloro.

que tuyteren per objete estudiar la precipitación de unos metales per etros, de sus disoluc.ones salinas. El resultado de ellos fué la ley que lleva el nombre de este químico, que se enuncia así:

«En todas las sales de un mismo género, se observa una relación constante entre rla cantidad de àcido y la cantidad de oxigeno de la baser.

Posteriormente el célebre químico sueco Berzelius, como consecuencia de las análisis que hizo de muchas sales, con objeto de formar su tabla de equivalentes, modificó la ley de Richter y dió á conocer la siguiente, que lleva su nombre:

«En todas las oxisales de un mismo género existe una relación simple y constante «entre la cantidad de oxígeno del óxido y la cantidad de oxígeno del àcido» Esta relación es de 1:1 en los hipofosfitos neutros; de 1:2 en los carbonatos, en los sulfitos, etc., de 1:3 en los sulfatos, en los arseniatos, en los boratos, en los cromatos, etc., de 1:4 en los osmiatos, etc., de 1:5 en los nitratos, arseniatos, etc.; de 1:7 en los percloratos, peryodatos, permanganatos, etc., etc.

2.º Si se tratase de hallar el equivalente del sódio, se analizaría un compuesto de este metal con otro cuerpo de equivalente conocido, por ejemplo el cloro, y se deduciría que la composición centesimal del compuesto (cloruro de sódio) es:

60,68 de cloro. 39,32 — sódio. 100,00 — cloruro de sódio.

Se plantearia la proporción siguiente:

60,68: 39,32, : 35,5 (equiv. del cloro): $x = \frac{39,32 \times 35,5}{60,68} = 23$ equivalente del sodio.

Este procedimiento bastaría para todos los casos, si cada cuerpo al combinarse con otro no formase mas que un solo compuesto, pero como no es así y el análisis no indica el número de equivalentes de cada elemento que entran á formar el cuerpo analizado, hay que acudir para saberlo á diferentes medios, tales como la ley de Mitscherlich ó del isomortismo, las densidades de los cuerpos en estado gaseoso, los calóricos especificos, etc.

Aún asi y todo, como ha existido y aún existe discordancia para fijar la composición de ciertos cuerpos, habiéndose admitido para algunos dos ó más fórmulas diferentes, sucede que ciertos elementos figuran con dos y aún tres equivalentes distintos y por lo tanto que estos números no son tan invariables como suponen los químicos

partidarios de este sistema.

TABLAS DE EQUIVALENTES. Una tabla de equivalentes es la reunión de los números que representan los equivalentes de todos los elementos conocidos. El punto de partida para formar estas tablas, ha sido fijar el valor del equivalente del cuerpo que se tome como término de comparación; este cuerpo puede ser cualquiera y también es arbitrario el número que ha de representar su equivalente. Sin embargo dos han sido los que se han tomado como tipos, el hidrógeno á cuyo equivalente se le dió el valor de 1 y el oxígeno, al que Berzelius dió el valor de 100 (1)

Las cuatro leyes anteriores regulan las cantidades en peso de los cuerpos que se combinan; falta para terminar, dar à conocer la ley à que están sujetos los volúmenes de los cuerpos gaseosos ó que pueden afectar este estado.

56. 5.ª—Ley de los volúmenes ó ley de Gay-Lussac.

—Existe una relación muy sencilla entre los volúmenes de los gases ó de los vapores que se combinan, la suma de estos volúmenes y el volúmen del compuesto resultante, si es gaseoso ó puede reducirse á vapor. Siempre que dos gases ó dos cuerpos en estado de vapor se combinan, sus volúmenes guardan entre si relaciones muy sencillas, expresadas por números enteros de pocas unidades; además existe también

⁽¹⁾ Con el objeto de no repetir los nombres de los cucroos simples, se dará á con cer la tabla de equivalentes al misso diampo que la de los pesos atómicos,

una relación muy sencilla entre el volúmen del cuerpo resultante, cuando es gaseoso, y la suma de los volúmenes que han entrado en la combinación, observándose que aquel es siempre igual ó menor que esta, nunca mayor.

I vol. de cloro se comb. a con I vol. de hidrógeno y forma 2 vol. de ác. clorhidrica.

En el primer ejemplo el volúmen del cuerpo resultante es igual à la suma de los volúmenes que han entrado en la combinación y se dice que ésta se ha verificado sin contracción. En el segundo ejemplo, la suma de los volúmenes que han entrado en la combinación es igual à 3 y el volúmen resultante igual al 2; ha habido contracción de ¹/₃; por la misma razón en el tercer ejemplo la contracción ha sido de ¹/₄.

Se conoce una fórmula para calcular estas contracciones y es

$$C = \frac{V - V}{V}$$

en la que C representa la contracción, V la suma de los volumenes que han entrado en la combinación y v el volúmen del cuerpo resultante.

Aplicándola á los ejemplos anteriores, se tendrá:

$$C = \frac{2-2}{2} = \frac{0}{2} = 0$$
 $C = \frac{3-2}{3} = \frac{1}{3}$, $C = \frac{4-2}{4} = \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$,

es decir, que en el primero no ha habido contracción; en el segundo la contracción ha sido de un tercio y en el tercero de un medio.

Pesos atómicos y moleculares.

57. Hipótesis de Avogadro y de Ampere.—Admitiendo, como admitía Dalton segun se verá mas adelante, que los números que expresan las cantidades en pezo según las cuales los cuerpos se combinan, representan los pesos de sus átomos, es lógico admitir, conforme á la ley de Gay-Lussac, que las relaciones sencillas de los volúmenes segun las cuales se combinan los cuerpos gaseosos, expresan los volúmenes de sus átomos..

Estos dos órdenes de hechos, el de las proporciones en peso y el de las proporciones en volúmen, han podido enlazarse por medio de un concepto teórico conocido en la ciencia con el nombre de hi-

pôtesis de Avogadro, porque fué emitida por el químico italiano Amadeo Avogadro en 1813, que se enuncia de la siguiente manera: Los gases simples contienen en igualdad de volúmen, de presión y de temperatura, el mismo número de átomos. Un año despues Ampere la hizo estensiva à los gases simples y compuestos y dijo que contenían unos y otros en el mismo volúmen igual número de moléculas.

Se funda esta hipótesis en el hecho de que sometidos los gases à presiones iguales se comprimen lo mismo, segun expresa la ley de Mariotte, y se dilatan proximamente lo mismo cuando se les somete à Iguales elevaciones de temperatura; dentro de ciertos límites esta proposición se admite como verdadera y se aplica à un gran número de gases simples. Segun esto, volúmenes iguales de dos gases, por ejemplo un litro de hidrógeno y otro de oxígeno, contendrán el mismo número de átomos, siempre que uno y otro estén sometidos à la misma presión y temperatura.

58. Definición de los pesos atómicos.—Se verá al tratar de la teoría atómica que no se puede en el estado actual de la ciencia determinar el peso de los átomos refiriéndole á una unidad ponderal, como el gramo, por ser cantidades de materia tan sumamente pequeñas; pero si es posible, fundándose en lo anterior, determinar su peso relativo, es decir, lo que pesa el átomo de un cuerpo con relación al de otro que se toma como únidad; esta relación es la que recibe el nombre de peso atómico.

El cuerpo que se toma como unidad es el hidrógeno á cuyo peso atómico se le dá el valor de 1. Segun esto, cuando se dice que el peso atómico del oxígeno es 16, se dá á entender que el átomo de este cuerpo pesa 16 veces mas que el del hidrógeno.

59. Determinación de los pesos atómicos de los cuerpos gascosos.—La determinación de los pesos atómicos de los cuerpos gascosos ó de los que no siéndolo pueden afectar dicho estado, se hace fundándose en lo que acaba de exponerse. No pudiéndose pesar directamente los átomos, segun se ha dicho, hay que recurrir para determinar los pesos atómicos á comparar cantidades de materia que contengan el mismo número de átomos y las relaciones que existan entre sus pesos, serán las mismas que haya entre los de los átomos que los forman, es decir, los pesos atómicos.

De los tres estados que pueden afectar los cuerpos, sólido, líquido y gaseoso, este último es el único que en la actualidad permite se

puedan hacer suposiciones mas ó menos fundadas para poder comparar cantidades de materia que contengan el mismo número de átomos; de aquí la aplicación que se hace de la hipótesis de Avogadro para la determinación de los pesos atómicos, pues bastará comparar entre si los pesos de volúmenes iguales del gas cuyo peso atómico se busca y de hidrógeno, y la relación que exista entre dichos pesos, será el peso atómico de aquel.

Pero comparar entre si pesos de volúmenes iguales de dos gases, es lo mismo que determinar la densidad del uno respecto al otro, puesto que esta es, la relación que existe entre el peso de un volúmen de dicho gás y el de un volúmen igual de otro que se toma como unidad de densidades. Los físicos refieren estas á la del aire, pero ningun inconveniente hay en referirlas à la del hidrógeno y en este caso la densidad de un gás referida al hidrógeno y su peso atómico, referido à dicho cuerpo, serán cantidades iguales ó sensiblemente iguales.

Como las densidades de los gases se han determinado y se determinan valiéndose del aire como término de comparación, para referirlas al hidrógeno bastará multiplicar la densidad con relación al aire por el número de veces (14,44) que este es más denso que aquel y el producto será la densidad referida al hidrógeno ó sea el peso alómico, como puede verse en el siguiente cuadro:

Nombres.	Densidades referidas al aire.	Donsidad del aire referida al hidrógeno.	Densidades referidas al hidrógeno.	Pesos atómicos,
Hidrógeno Cloro Bromo Iodo Oxígeno Nitrógeno	0,0693 2,44 5,393 8,716 1,1057 0.9714	×14,44=	35,2 77,8 125,8 15,9 14,0	1 35,46 80 127 16

60. Calóricos específicos.—Ley de Dulong y Petit:—El medio anterior no puede utilizarse para aquellos cuerpos que no son gaseosos, ni afectan este estado; para estos hay que acudir à la ley de los calóricos específicos ó ley de Dulong y Petit, que dice:

Si se multiplican los números que representan los calóricos especificos de los cuerpos simples tiquidos ó sótidos, por los que expresan sus pesos atómicos, se obtiene un producto sensiblemente constante que es 6,4, que ha recibido el nombre de calor atómico. De aquí se deduce que los calóricos específicos de dichos cuerpos están en razón inversa de sus pesos atómicos, como puede verse en los ejemplos siguientes:

Nombres.	Calóricos espe	rificos.	Pesos atómicos.		Productos.	
A THE REAL PROPERTY.		THE PARTY OF THE P	self none of	100		-
Azufre	0,1776	×	32,075	=	5,8	
Bromo sólido	0,0843	×	80	-	6,7	
Arsénico cristalizado.	0,0830	×	75	-	6,2	
Potasio	0,1655	×	39,137	==	6,5	
Hierro	0,1138	×	55,9	-	6,4	
Oro	0,0324	×	196,2	200	6,4	

Expresando este hecho de una manera general, se tendrá la siguiente fórmula

$$C \times P = 6,4$$

en la que C representa el calórico específico y P el peso atómico; de ella se deduce que

$$P = \frac{6.46}{C}$$

6 lo que es lo mismo, que dividiendo el producto constante 6,4 por el calórico específico del cuerpo, se obtiene un cociente igual o próximamente igual, al peso atómico de aquel.

Algunos cuerpos hacen escepción á esta ley dando productos que difieren bastante del expresado, pero estas escepciones van disminuyendo á medida que se observan mejor sus calóricos específicos, es decir, á medida que se van perfeccionando los procedimientos para ballarles.

En la determinación de los pesos atómicos se debe echar mano también, como en la de los equivalentes, de todos los medios que conduzcan á dar á conocer la verdadera constitución de algunos cuerpos, como por ejemplo, la ley del isomorfismo ó de Mitscherlich, y unos medios deben servir para comprobar los resultados obtenidos por otros y cerciorarse de la exactitud del número adoptado como peso alómico de un cuerpo.

61. Diferencias entre los pesos atómicos y los equivalentes.—Representando los equivalentes químicos las cantidades en peso según las cuales los cuerpos se sustituyen en las combinaciones, pudieran confundirse, y aún algunas veces se han confundido, con los pesos atómicos; el concepto del peso atómico difiere sin embargo de el del equivalente, como lo demuestra el ejemplo siguiente:

El agua está compuesta de 1 parte en peso de hidrógeno y 8 de

oxígeno, es decir, que el equivalente del oxígeno es 8 puesto que es la cantidad de dicho cuerpo que se combina ó que sustituye à 1 de hidrógeno. En volúmenes el agua está formada por 2 volúmenes de hidrógeno y 1 de oxígeno, ó lo que es lo mismo por 2 átomos de hidrógeno y 1 átomo de oxígeno; es decir, que siendo 1 el peso atómico del hidrógeno, el del oxígeno tiene que ser 16, él doble precisamente de 8 que es el equivalente; las relaciones ponderales en ambos casos son las mismas; de 1:8 en el primero; de 2:16 en el segundo.

Segun esto el peso atómico tiene sobre el equivalente la ventaja de expresar no solo las relaciones ponderales según las cuales los cuerpos se combinan, que es lo único que expresan los equivalentes, sinó además la relación de composición en volúmen; tiene además la de que las fórmulas atómicas expresan mejor que las deducidas de los equivalentes, las analogias que hay entre cuerpos al parecer muy diferentes, como se verá más adelante.

62. Importancia de los pesos atómicos.—Después de amplias discusiones entre los químicos, discusiones que nó es posible exponer en los estrechos límites de una obra elemental, se han ido precisando los pesos atómicos de los cuerpos simples, constituyendo su reunión la tabla de pesos atómicos que se dará à conocer mas adelante.

Hoy es de la mayor importancia determinar con exactitud los pesos atómicos de los elementos químicos, porque según los trabajos modernos del químico ruso Mandelas, y del alemán Lothar Meyer, existen relaciones muy importantes entre los pesos atómicos y las propiedades físicas y químicas de los cuerpos simples, de tal manera que éstas están en función periódica con aquellos. Actualmente so ocupan de desenvolver estas ideas algunos químicos notables y si de estos estudios resulta comprobado aquel concepto, como es ya indudable que resultará, se tendrá una buena base para la clasificación natural de los elementos químicos, fundada en el valor de sus pesos atómicos. Al tratar de las clasificaciones se volverá sobre este asunto.

63. Pesas moleculares. — Se dá el nombre de peso molecular á la relación que existe entre el peso de la molécula de un cuerpo y la de otro que se toma como término de comparación que es la del hidrógeno. Según la ley de la conservación de los pesos (46) el peso de una molécula será igual á la suma de los pesos de los átomos que entran á formarla; pudiera creerse según esto que no habría necesi-

Mer

dad de ocuparse en determinar los pesos moleculares, porque bastaría conocer el número de átomos que forman la molécula y sumar sus pesos para tener el de aquella; pero no es así, en muchos casos hay que tomar como punto de partida para fijar la fórmula de las moléculas el peso de éstas determinado directamente; por esta razón es preciso exponer los procedimientos que pueden seguirse para hacer dicha determinación.

64. Volúmen de las moléculas.—Para determinar los pesos moleculares de los cuerpos gaseosos ó que pueden afectar dicho estado, hay que partir de consideraciones iguales á las que han servido para determinar los pesos atómicos, y para ello es preciso comenzar fijando cual es la magnitud de las moléculas, es decir, cual es el volúmen que ocupan.

Al exponer la ley de Gay-Lussac se vió que los cuerpos gaseosos que se unen en la relación mas sencilla de volúmen, son los que lo verifican en volúmenes iguales y sin contracción, y la expresión mas sencilla de tales compuestos es la que resulta de la unión de un volúmen de un elemento con un volúmen de otro, para formar dos volúmenes del cuerpo resultante, porque no es posible admitir que los cuerpos simples éntren en las combinaciones en cantidades menores que las que expresan sus pesos atómicos, como tendría que suceder para casi todos ellos de no admitirse esto; de aqui se deduce que ninguna molécula puede contener menos de dos votúmenes.

Estudiando las combinaciones gaseosas que resultan de la unión de cuerpos también gaseosos, se ha visto que cualquiera que sea el número de volúmenes que entren en el compuesto, éste ocupa siempre dos volúmenes, y por eso los químicos admiten este número como expresión del volumen molecular. Sin embargo, no todos están conformes en admitirle y algunos creen que las moléculas de ciertos cuerpos ocupan 4 y aún 8 volúmenes, aduciendo pruebas experimentales en apoyo de su opinión; pero los partidarios del volúmen molecular igual á dos sostienen que los datos que han servido de base para fijar las densidades de los vapores de ciertos cuerpos, difieren de los verdaderos por la disociación que experimentan sus moléculas al determinar aquellas densidades. Aún en el dia continúa esa discusión, cuyo resultado no puede preveerse; pero sea el que fuere, la mayoria de los químicos admiten hoy que todas las moléculas están constituidas por dos volúmenes.

Avogadro y Ampere, en igualdad de volúmen, siendo las mismas la presión y temperatura, todos los gases encierran el mismo número de moléculas, luego sus densidades guardarán entre si las mismas relaciones que los pesos de dichas moléculas; determinadas aquellas densidades con relación al aire, para referirlas al hidrógeno hay que multiplicarlas por 14,44; pero conteniendo cada molécula dos volúmenes, es decir, dos veces la densidad, será necesario duplicar el producto obtenido ó lo que es lo mismo, multiplicarle por 2, para tener el peso molecular; estas dos multiplicaciones pueden reducirse á una con solo multiplicar la densidad del cuerpo, referida al aire, por 28,88 (doble de 14,44) y el producto será el peso molecular que se busca.

Si se tratase de hallar el del ácido clorhídrico, siendo su densidad con relación al aire 1,278, se tendrá su peso molecular por medio de la operación siguiente:

1,278×28,88=36,92

número muy próximo á 36,46 que es el peso molecular.

66 Calóricos específicos de las moléculas.—También puede emplearse para determinar los pesos moleculares el procedimiento de los calóricos específicos, qué puede aplicarse á los cuerpos que no son gaseosos ni se reducen á vapor. Se ha observado en efecto, que en general cantidades equivalentes de cuerpos que tienen una composición atómica semejante, poseen el mismo calor específico; multiplicando los pesos moleculares de dichos cuerpos por sus calóricos específicos se obtienen productos sensiblemente iguales; á este producto constante se le ha llamado calor molecular. Regnault ha expresado esta ley diciendo que los calores específicos de los cuerpos compuestos están en razón inversa de sus pesos moleculares.

De lo anteriormente expuesto se deduce que puede utilizarse esta ley para la determinación de los pesos moleculares, de la misma manera que se utiliza la de Dulong y Petit para los pesos atómicos, y unos procedimientos deben servir para comprobar los resultados obtenidos por otros; de esta manera se fijarán bién los pesos moleculares que tanta importancia tienen para determinar las fórmulas de las especies químicas.

TEORÍA ATÓMICA.

- 67. Objeto de la teoria atómica Conocido el hecho de la combinación química, los fenómenos que la caracterizan y las leyes que la rigen, aspiraron algunos químicos á interpretar dichas leyes por medio de un concepto teórico que les permitiese conocer el por qué de ellas, es decir. de qué manera se efectúan las combinaciones, cual es su mecanismo. Los trabajos hechos en este sentido dieron por resultado lo que se conoce en la ciencia con el nombre de teoria atómica.
- 68. Hipótesis de los átomos. La hipótesis de los átomos co_es muy antigua; algunos filósofos griegos la emitieron seis siglos antes de la era cristiana, para explicar la constitución de la materia; desde aquella época hasta los primeros años del siglo actual se ocuparon de este asunto algunos pensadores notables en sus especulaciones acerca de la materia; pero el que dió à esta hipótesis un, carácter práctico dentro del terreno de la Química, fué el inglés John Dalton, profesor de Manchester (1802), que dotado de un genio profundo é investigador, quiso una vez descubiertas las leyes de las proporciones químicas, interpretarlas racionalmente y para ello recordando las ideas de los antiguos filósofos griegos, resucitó la idea de los átomos. Desde la época de Dalton hasta nuestros dias, esta hipótesis ha ido ganando terreno, porque ha ido aumentando el número de hechos que interpreta de una manera sencilla y racional, estableciendo entre ellos un entace teórico sólido, habiéndose elevado à la calegoria de una teoria fundamental de la ciencia quimica.
 - 69. Importancia de la hipótesis de los átomos La hipótesis de los átomos y por lo tanto la teoria atómicá à quien sirve de fundamento, quedará bien conocida y se comprenderá toda la importancia que tiene, 1.º demostrando la existencia de los átomos; 2.º dando à conocer, hasta donde sea posible, los caractéres de estos; 3.º exponiendo como se interpretan por medio de ella las leyes de las combinaciones químicas; 4.º exponiendo de que manera actúa sobre los átomos la fuerza de afinidad para reunirlos unos con otros y constituir las moléculas y 5 º estudiando la estructura de estas.
 - 70. Existencia de los átomos.—La existencia de los átomos se demuestra fundándose en primer lugar, en que la materia no

se puede destruir, no se puede reducir á la nada, luego no puede ser divisible basta el infinito; su divisibilidad tendrá por lo tanto un limite: en segundo lugar, se ha dicho ya que los cuerpos no son un todo contínuo de materia, como lo demuestran su porosidad, su compresibilidad, su elasticidad, los cámbios de estado, etc., de donde se deduce que están formados por la agregación de partes sumamente pequeñas é indivisibles de materia, que se llaman átomos.

Se define el átomo diciendo, que es la menor cantidad de un elemento que puede existir en un cuerpo, como masa indivisible por las

acciones químicas.

Si un cuerpo se somete à la división por los distintos medios mecánicos y físicos que se conocen, se llegarán á obtener unas porciones de materia, llamadas moléculas físicas ó partículas, que ya no es posible dividirlas mas por dichos medios; pero si á estas se las somete á determinadas acciones químicas, aún podrán separarse partes mas pequeñas y ya indivisibles, que son los átomos; el átomo es pues el limite de la divisibilidad química, como la partícula lo es de la divisibilidad física.

71. Caractéres de los átomos.—El átomo es el individuo químico y goza de todas las propiedades que caracterizan al cuerpo simple de que está formando parte; quedaría bién conocido si se pudieran percibir sus caractéres físicos, tales como su forma, su magnitúd, su peso.

Siendo los átomos tan sumamente pequeños, como muy en breve se dirá, no alcanzan nuestros sentidos, ni aún auxiliados por los poderosos medios amplificantes que hoy se conocen, á percibir cual es su forma; todo lo que acerca de esta se ha dicho está basado en suposiciones mas ó menos fundadas, puesto que no existen datos que puedan contribuir á descubrirla; se supone que tienen la forma esferoidal y se ha calculado que la distancia de sus centros es de una cienmillonésima de mitimetro.

Respecto à su magnitud se han verificado también cálculos, basados en datos que no son de este lugar, y de ellos resulta que para contar los átomos químicos contenidos en un trozo de metal del tamaño de una cabeza de alfiler, suponiendo que en cada segundo se contasen mil millones, serían necesarios doscientos cincuenta millo nes de años (1).

⁽¹⁾ L'architecture du monde des atomes, par Marc-Antoine Gaudin.-Paris, 1879,

Ya se ha dicho que no es posible en el estado actual de la ciencia representar su peso refiriéndole al gramo, pero si es posible hallar las relaciones que existen entre los pesos respectivos de los átomos, que es lo que se conoce con el nombre de peso atómico (58).

- 72. Atomos homogéneos y heterogéneos.—A los átomos que tienen la misma naturaleza se les llama homogéneos y heterogéneos à los de distinta naturaleza: en los cuerpos simples no hay mas que átomos homogéneos. No están conformes con esta distinción los filósofos y naturalistas partidarios de la materia única; aún en el dia se debate esta hipótesis y hay quien admite que los átomos no són más que resultado de la condensación del éter.
- 73. Interpretación de las leyes de la combinación por la hipótesis de los átomos. Por medio de la hipótesis de los átomos han recibido una interpretación racional las leyes de la combinación. En efecto, verificándose esta por la yustaposición de aquellos (no por penetración como creyeron algunos químicos) y no perdiendo al entrar en la combinación ninguna parte de su materia, puesto que son indivisibles, se comprende que han de conservar sus pesos respectivos y que el peso de la molécula será igual à la suma de los pesos de los átomos que la forman, quedando por lo tanto exp!icada la ley de la conservación de los pesos.

Una misma molécula se formará siempre por la reunión de los mismos átomos y como estos tienen una misma naturaleza y un peso invariable, queda interpretada así la ley de las propórciones constantes y definidas. Además, se concibe perfectamente que los átomos de una misma molécula puedan agruparse de diversas maneras, originando cuerpos diferentes, como unas mismas letras pueden formar palabras distintas, y así se explica la isomería; se comprende también facilmente que puede haber distintas maneras de agruparse los átomos de los cuerpos simples, produciendo moléculas constituidas por diferente número de aquellos, según hayan sido diferentes las causas bajo cuya influencia se hayan reunido y por lo tanto que esas moléculas aún formadas por átomos homogéneos, teugan propiedades distintas y puedan transformarse unas en otras, quedando así interpretada la alotropia. Ya se ha dicho (50) que la termoquímica interpreta de diferente manera la alotropia y la isomería.

Si los átomos de dos cuerpos se combinan para dar origen á dos ó mas compuestos, se comprende con facilidad que uno ó un nú-

mero cualquiera, pero constante, de átomos de uno de los elementos estará unido en los distintos compuestos á uno, dos, tres ó más átomos del otro y por lo tanto que las cantidades en peso de éste variarán en la misma relación que el número de sus átomos, que es lo que expresa la ley de las proporciones múltiplas.

Verificándose la combinación por la reunión de átomos y teniendo estos un peso constante, se comprende que un mismo elemento éntre en todos los compuestos de que forma parte, en cantidades en peso que serán iguales entre si ó múltiplos de esta cantidad, según que sea un átomo ó más los que entran en la combinación, con lo que queda interpretada la ley de los números proporcionales.

Ya se ha visto (57) la relación que existe entre los volúmenes de los cuerpos en estado gaseoso y sus átomos y por lo tanto la importancia de la ley de Gay-Lussac para la teoria atómica.

Atomicidad o dinamicidad.

74. Capacidad de saturación de los átomos.-Uno de los caractéres más interesantes de los átomos, bajo el punto de vista de la Química, es la fuerza de atracción en virtud de la cual tienden à unirse unos con otros en relaciones determinadas. Esta fuerza de atracción ó potencia de combinación, se manifiesta bajo dos aspectos distintos; uno de ellos está representado por la energía mayor ó menor con que los átomos de un cuerpo simple se unen á los de otro para formar un compuesto, es decir, lo que se ha llamado afinidad electiva; el segundo aspecto se expresa por el número mayor ó menor de átomos de otro cuerpo con los que puede unirse un átomo determinado, es decir, que cada átomo está dotado de una capacidad de saturación, de un número de centros de atracción, merced á los cuales puede unirse à uno ó vários átomos de otro cuerpo; este segundo aspecto de la fuerza de atracción de los átomos, ha recibido el nombre de atomicidad. Del primero de estos dos aspectos se ha tratado ya al estudiar la afinidad en general: resta ocuparse del segundo.

75. Definición de la atomicidad.—Se dá el nombre de atomicidad, de dinamicidad ó de cuantivalencia (1) al poder de com

⁽¹⁾ La palabra atomicidad empleada desde un principio para expresar el poder de combinación de los átomos, es algo impropia porque puede inducir á error, sobre todo

binación de los átomos para formar las moléculas, ó lo que es lo mismo, al número de átomos de otro cuerpo, tomado como unidad de comparación, con que puede unirse el atomo de un elemento. El tipo para medir la dinamicidad es el átomo del hidrógeno, pudiéndose decir que la dinamicidad de un elemento está representada por el número de átomos de hidrógeno con que puede combinarse.

76. Atomos monodinamos y polidinamos. - El átomo del cloro, el del bromo, el del yodo, etc., no se combinan mas que con uno de hidrógeno, que satisface completamente á su fuerza de afinidad y se dice que tienen un poder de combinación igual á uno, ó lo que es lo mismo, que el cloro, el bromo, el yodo, etc , son mono-atómicos, monodinamos ó monovalentes; los del oxigeno, azufre, selenio, etc., necesitan dos átomos de hidrógeno para satisfacer su fuerza de afinidad, es decir, tienen un poder de combinación igual à dos y se dice que el oxigeno, el azufre, el selenio, etc., son di-atómicos, didinamos ó bivatentes; el del nitrógeno, exige para saturarse tres átomos de hidrógeno y es por lo tanto tri-atómico, tridinamo ó trivalente; el del carbono, cuatro de hidrógeno y es por lo tanto tetra-atómico, tetradinamo ó tetravalente; por la misma razón se llamarán penta-atómicos, pentadinamos o pentavalentes, hexa-atómicos, hexadinamos ó hexavalentes, etc., à aquellos cuerpos cuyos atomos necesiten para saturarse cinco, seis, etc., átomos de hidrógeno.

Los cuerpos cuya atomicidad es superior á uno, reciben el nombre genérico de poli-atómicos, polidinamos ó polivalentes.

La dinamicidad de aquellos elementos de los que no se conocen combinaciones con el hidrógeno, se mide por los compuestos que forman con otros de dinamicidad conocida.

La determinación de la dinamicidad de los átomos está siendo objeto de incesantes investigaciones por parte de los químicos modernos, puesto que este caracter sirve de base á la clasificación y puede deducirse de él la estructura y aúa el número de las combinaciones que un cuerpo podrá formar con otros. En algunos elementos es tarea difícil esta determinación por la complicación aparente de los compuestos que forman, y hay que hacerla estudiando comparativamente gran número de combinaciones de las que forme parte el

cuando se emplean sus derivados, tales como átomos diatómicos, triatómicos, etc. Per eso se ha propuesto sustituiria por las de dinamididad ó cauntivatencia, que no tienen los inconvenientes que aquella.

cuerpo cuyo poder de combinación se busca; algunas veces puede confundirse la capacidad de saturación aparente, con la dinamicidad verdadera.

De lo anteriormente expuesto se deduce, que un átomo monodinamo solo se saturará por otro monodinamo; uno didinamo, con dos monodinamos ú otro didinamo; un tridinamo, con tres monodinamos o con un didinamo y un monodinamo ó con otro tridinamo; un tetradinamo, con cuatro monodinamos ó con dos didinamos ó con un ridinamo y un monodinamo ó con otro tetradinamo, y así sucesivamente.

No se crea por esto que no pueden formar los átomos más combinaciones que las mencionadas; pueden los polídinamos enlazarse unos con otros por alguno de sus centros de atracción y formar una cadena más ó ménos larga, que será la expresión de los cuerpos cuya composición sea más ó menos complicada; los estremos de esta cadena, si es completa, los formarán dos átomos monodínamos.

77. Estructura de las moléculas.—Se define la molécula diciendo, que es una reunión de átomos que constituyen la menor cantidad de materia de un cuerpo simple ó compuesto que puede existir en estado de libertad y transportarse integra de una combinación á otra en las reacciones químicas. A las acciones químicas que tienen lugar entre dos moléculas, se las llama intermoleculares y todas ellas se reducen á una sustitución ó á una doble descomposión.

Las moléculas pueden estar formadas por átomos homogéneos y se llaman moléculas simples, como las de los elementos químicos; ó por átomos heterogéneos y se llaman moléculas compuestas, como las de los cuerpos compuestos.

Siendo las moléculas una reunión de átomos y estando éstos dotados de una dinamicidad determinada, podrá-ocurrir que todas sus dinamicidades se equilibren unas con otras, no quedando ninguna libre, ó por el contrario que quede alguna dinamicidad libre; en el primer caso se dice que el sistema de átomos que forma la molécula, está en equilibrio y que esta es completa ó corrada; en el segundo caso se dice que la molécula es incompleta ó abierta. Si un cuerpo triatómico, por ejemplo, tiene sus tres dinamicidades satisfechas por tres átomos de un monoatómico, formarán una molécula cerrada ó completa; pero si de las tres dinamicidades solo dos están satisfechas, quedará la tercera libre y la molécula es incompleta ó abierta.

Los átomos de los cuerpos simples puede considerárseles como moléculas incompletas ó abiertas puesto que su dinamicidad ó sus dinamicidades están siu saturar.

De esta manera se explica lo que se llama estado naciente (43) pues cuando los átomos de un cuerpo no se han saturado unos con otros, están en disposición de combinarse ó saturarse con los de otro cuerpo y por lo tanto se concibe que en dicho estado se combinen directamente algunos que no lo hacen en otras circunstancias.

78. Radicales químicos.—Sa división.—Se dá el nombre de radicales químicos á las moléculas incompletas ó abiertas. Pueden ser simp es y compuestos; los simples son los elementos químicos, como el hidrógeno, el oxígeno, el potasio, etc.; los compuestos son las moléculas compuestas abiertas, como el cianógeno, el amonio, etc.; también se dividen en reales é hipotèticos; son reales, aquellos que se ha conseguido aislarles, como el cianógeno: son hipotéticos, aquellos que hasta ahora no se les ha aislado, pero cuya existencia se admite, ya porque puede considerarse como indudable, ya porque admitiéndoles se facilita notablemenie la explicación de las acciones químicas que se verifican en ciertos cuerpos y las analogías de estos con otros; tales son el fluor, el amonio, etc.; por último, por su dinamicidad se dividen los radicales en monodinamos, didinamos, tridinamos, etc.; según que sus moléculas tengan una, dos, tres, etc., dinamicidades libres.

79. Medios gráficos de representar la estructura de las moléculas.—Son vários los medios gráficos propuestos para representar la diversa dinamicidad de los átomos y su agrupación al formar las moléculas cerradas y las abiertas ó radicales, facilitando la comprensión de todo lo que acaba de exponerse; uno de ellos es el ideado por Kekulé, que representa los átomos y sus dinamicidades de la siguiente manera:



MOLÉCULAS INCOMPLETAS Ó ABIERTAS.



También puede hacerse esta representación de una manera ménos general, valiéndose del símbolo de cada elemento y colocando á sus lados tantos guiones cuantas sean sus dinamicidades:

MOLÉCULAS COMPLETAS Ó CERRADAS.

MOLÉCULAS ABIERTAS Ó RADICALES.

Por la simple inspección de los ejemplos anteriores se comprende que un átomo monodínamo al unirse con otro de su especie no deja libre ninguna dinamicidad,

H—H. Ag—Ag que los átomos didínamos pueden dejar libres las dos dinamicidades de los estremos, saturándose las intermedias, -0-0-0-0

que los tridínamos, además de las de los estremos, pueden dejar libres tantas dinamicidades como átomos se enlazan,

_N_N_N_N_

que los tetradinamos dejan libres cada uno dos dinamicidades y además las dos de los estremos,

y generalizando, se lendrá que un número cualquiera n de átomos polidinamos, se enlazarán según queda expuesto, dejando libre un número de dinamicidades que quedarán representadas por las expresiones, 2, n+2, 2n+2, 3n+2, etc., según que sean didinamos, tridinamos, tetradinamos, pentadinamos, etc. No se crea por esto que los polidinamos no pueden unirse más que de esta manera; pueden hacerlo también saturando más centros de atracción y dejando libres menos dinamicidades que las que se deducen de la expresión general correspondiente.

Hoffmann ha ideado para representar las moléculas, unas esferas de madera con tantos apéndices metálicos cuantas sean las dinamicidades del átomo que representan; dichos apéndices están dispuestos de modo que pueden enlazarse unos con otros y de esta manera poder constituir las moléculas de los diversos cuerpos. Este medio es

de gran utilidad en las cátedras.

NOTACIÓN QUÍMICA.

80. Su objeto.—Para representar abreviadamente las especies químicas y sus reacciones, se ha ideado un sistema de símbolos convencionales, cuyo conjunto constituye la escritura de la Química; el estudio de ésta es el objeto de la *notación química*.

81. Símbolos.—Berzelius propuso que se representasen los elementos químicos por la inicial de su nombre latino, eligiendo ésta y no la del nombre en alguna de las lenguas vivas, para que los símbolos fuesen aceptados sin dificultad por todos los químicos. Como hay varios cuerpos cuyos nombres latinos tienen la misma inicial, se añade á ésta, otra letra minúscula consonante ó vocal del nombre del cuerpo, que siendo distinta para cada uno de ellos, les diferencie; así por ejemplo se diferencian bien los simbolos del *Carbono*, C; del *Cloro*, Cl; del *Cromo*, Cr; del *Calcio*, Ca; del *Gobre*, Cu, etc.; el del *Hidrógeno*, H, y el del *Mercurio*, Hg; el del *Oxigeno*, O, y el del *Osmio*, Os; etc. (1).

Estos símbolos no tienen solamente caracter cualitativo sinó también cuantitativo, es decir, que expresan una cantidad determinada del cuerpo á quien representan y es, en la notación por átomos, un átomo y su peso; en la notación por equivalentes, un equivalente (2):

⁽¹⁾ Berzelius propuso representar los cuerpos anfigenos por símbolos especiales que eran un punto (.) para el oxígeno, una coma (,) para el azufre, un guión (—) para el selenio, y el signo (+) para el teluro.

⁽²⁾ En esta obra se empleará la notación por átomos.

de suerte que el símbolo O es la expresión de un átomo de Oxígeno, cuyo peso es 16, ó de un equivalente que es 8.

82. Coeficientes y exponentes.—Para expresar el número de átomos ó de equivalentes de un elemento que entran en un compuesto ó que funcionan en una reacción química, se emplean exponentes y coeficientes, es decir, números que colocados á la derecha del símbolo, ya en la parte superior, ya en la inferior, ó bien á su izquierda, expresen el número de átomos ó de equivalentes del cuerpo; así para indicar tres átomos ó tres equivalentes de cloro se hace de la siguiente manera:

3Cl ó Cl3 ó bien Cl3

en el primer caso se ha empleado un coeficiente, en los otros dos un exponente ó índice.

Téngase en cuenta que estos no expresan que la cantidad (átomo o equivalente) se haya de elevar á la potencia por ellos indicada, sino las veces que se han de repetir ó tomar por sumando; por eso es conveniente colocarlos en la parte inferior para establecer alguna distinción con los que emplea la Aritmética.

En la teoría de la dinamicidad se acostumbra además á que el símbolo exprese la del elemento ó radical, poniendo á su derecha en la parte superior tantas comillas como unidades tiene aquella y si estas pasan de tres, se emplean números romanos pequeños, como en los siguientes ejemplos:

Cl' O" N" Ctv

que indican que el cloro es monodinamo, el oxigeno didinamo, el nitrógeno tridinamo y el carbono tetradinamo. En los elementos monodinamos suele suprimirse la comilla.

63. Tabla de los elementos.—La siguiente tabla contiene los nombres de los cuerpos simples conocidos hoy, seguidos de sus símbolos, de sus pesos atómicos y de sus equivalentes respectivos, escepto en aquellos que aún no han sido determinados: (1)

⁽¹⁾ Además de los cuerpos simples comprendidos en el cuadro siguiente, se ha indicado (1878, 1879 y 1880) la existencia de varios metales á los que se han dado los nombres de tutio, holmio, mosandrio, samario (Sm) é yterbio. Es probable que algunos de estos cuerpos sean una misma sustancia en diferentes estados de pureza, debiendo antes de admitirlos como tales elementos esperar á que sean mejor estudiados. También se ha indicado por Mr. Phipson la existencia de un nuevo elemento metálico en el zinc del comercio, al que propone se le dé el nombre de Actinio. (Nota leida en la Academia de Ciencias de Paris en Agosto de 1881).

Cuerpos simples ó elementos quimícos.

NOMBRES.	Simbolos.	Pesos atómicos.	Equiva- lentes (H=1)	NOMBRES.	Símbolos.	Pesos atómicos.	Equiva- lentes (H=1)
Aluminio. Antimonio. Arsénico. Azufre. Bismuto. Bismuto. Bismuto. Boro. Cadicio. Carbono. Carbono. Cerio. Cesio. Cloro. Cobalto. Cobre. Cromo. Davio. Decipio? Didimio. Estano. Estano. Estano. Estano. Estano. Hidrógeno. Hidrógeno. Hidrógeno. Hidrógeno. Hidrógeno. Hidrógeno. Himenio. Indio. Iridio. Itrio. Lantano.	Alsı Sb" As" 6Ar" Bi" 6Bo" Br' 6G' Ca" Cov Cov Cov Cov Cov Cov Cov Cov Fr Da Dp Divi 6 Dvi Ervi 6 Evi Ss Ss Ss Fr Fr Ph" 6 P" Ga Gli H' Fevi In' Iriv Itvi 6 Ivi Lavi	27,4 120 75 32 137 210 11 79,95 112 40 12 92 138 35,46 58,7 63.5 52,5 152 96 171 45 145 18 87,5 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19 19	13,75 120 75 16 68,50 208 11 80 56 20 6 46 133 35,50 29,50 31,70 26,24 * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	Magnesio. Marganeso. Mercurio. Molibdeno. Neptunio. Niduel. Nitrógeno. Osmio. Osmio. Osmio. Osmio. Osmio. Osmio. Osmio. Osmio. Plata. Platino. Potasio. Rubidio. Rutenio. Selenio. Silicio. Sodio. Tántalo. Tantalo. Teluro. Terbio. Transsteno. Turansteno. Vanadio. Yanadio. Zinc. Zirconio.	Li' Mg" Mg" Movi Hg" Np Np Nb Nivi No oaz" Oav Oag Ptiv Ag Ptiv Ro' Ro' Ro' Ta Ta Te Tr To W" T' To Th' To W'' I' Zn" Zr	7,02 24 55 200 96 118 94 58,7 14,05 1,197 200 16 106,6 107,93 197,5 207 39,137 104,4 85,4 104,4 79,5 28 23,04 231,5 182 120 137 120 137 120 120 120 137 140 150 150 150 150 150 150 150 150 150 15	7 12 27,50 100 46 93 29,50 14 4 98 8 53 107,93 98,94 103,5 39,94 152,16 39,5 14 203 37,69 25,5 29,60 25 59,5 9,5 14 203 37,69 406,5 203 203 37,69 406,46 406

- 81. Fórmulas químicas.—Los cuerpos compuestos se representan en la notación química por medio de fórmulas. Estas se construyen agrupando los símbolos de los elementos que entran á formarlas, cada uno con su exponente respectivo, comenzando generalmente por el símbolo del cuerpo mas electro-negativo y terminando por el del mas electro-positivo.
- 85. División de las fórmulas quimicas.— Las fórmulas químicas se dividen en *empiricas* y racionales. Las primeras expresan los elementos que forman un cuerpo y su cantidad, es de-

cir, el número de sus átomos ó equivalentes, pero no indican como están agrupados estos. Las segundas, además de representar los elementos y su cantidad, dán razón ó explican como estan agrupados. Las primeras son resultado del análisis; las segundas dependen de las diversas hipótesis que se hacen para explicar la constitución de las especies químicas. Ejemplos:

SO₄H₂ es una fórmula *empirica* del ácido sulfúrico. SO₅,H₆O » » racional del mismo cuerpo.

86. Igualdades quimicas.—Los simbolos y las fórmulas no solo se emplean para representar cualitativa y cuantitativamente los cuerpos simples y compuestos, sirven también para expresar las acciones que entre ellos tienen lugar y esto se consigue por medio de las igualdades quimicas.

Se dá este nombre á la reunión por medio del signo — de dos expresiones que representan respectivamente los cuerpos que intervienen en una reacción y el resultado de ésta. Las igualdades químicas (llamadas comunmente ecuaciones, aunque con poca propiedad porque no contiènen ninguna incógnita) tienen por fundamento el principio ya ennnciado (46) de que en la naturaleza ni se pierde ni se crea materia, no hace mas que metamorfosearse; por lo tanto la misma cantidad de materia que entra en una reacción habrá después de ésta, luego la representación de este hecho debe ser una igualdad. Se llama primer miembro á todo lo escrito á la izquierda del signo — y segundo miembro á lo que está á su derecha. Los cuerpos que intervienen en la reacción y los que resultan de ésta se separan unos de otros por medio del signo — y alguna vez se emplea el signo —. Las expresiones siguientes son dos igualdades químicas:

$${\rm SO_4\,H_9 + Zn'' = SO_4\,Zn'' + H_2} \qquad \qquad {\rm 2\,KOH - H_9\,O = \,K_9O}$$

Para determinación de las fórmulas empiricas.—
Para determinar la fórmula empírica de un compuesto se halla su composición centesimal por medio del análisis, se divide la cantidad que en cien partes hay de cada elemento por su peso atómico (ó por su equivalente si se quiere tener la fórmula en equivalentes) y se obtienen así tantos cocientes como elementos distintos contenga el cuerpo; estos cocientes estarán entre sí en la misma relación que el número de átomos de cada elemento que haya en el compuesto; se expresa dicha relación en números enteros, si ya no lo está, y estos serán los esponentes respectivos de cada elemento en la fórmula del cuerpo.

Supóngase que se trata de hallar la fórmula empírica de un compuesto de hidrógeno, oxígeno y azufre, cuya composición centesimal es la siguiente:

$$S = 32,654$$
 $O = 65,306$
 $H = 2,040$
 $100,000$

dividiendo estas cantidades por los pesos atómicos respectivos, se tendrá:
$$\begin{vmatrix}
32,654 \\
3^2 \\
65,306 \\
16
\end{vmatrix} = 4,080 \text{ de O.}$$

$$\begin{vmatrix}
65,306 \\
2,040 \\
1
\end{vmatrix} = 2,040 \text{ de H.}$$

el segundo de estos cocientes es cuádruplo del primero y el tercero duplo de éste, de suerte que están en la misma relación que los números 1, 4 y 2; luego la fórmula del compuesto será SO₄ H₂, es decir, la del ácido sulfúrico. Las expresiones

 S_2 O_8 H_4 S_5 O_{12} H_6 S_4 O_{46} H_8,\ldots S_{50} O_{200} H_{100} etc., que están formadas por los mismos elementos y en la misma proporción que la SO_4 H_2 , serán otras tantas fórmulas empíricas de este cuerpo; luego un mismo cuerpo puede tener cuantas fórmulas empíricas se quiera.

88. Fórmulas racionales.—Las fórmulas racionales están sujetas á la hipótesis que se haga acerca de la constitución de las moléculas, puesto que no alcanzando nuestros sentidos ni aun auxiliados de los instrumentos mas perfectos que hoy se conocen, á percibir como están agrupados los átomos, para formar aquellas se hace preciso entrar en el terreno de las suposiciones á fin de darse cuenta de dicha agrupación, y como pueden ser várias las que se hagan, tambien serán várias las fórmulas racionales de un mismo cuerpo cuando no debiera ser más que una.

Dos son las hipótesis mas admitidas en Química para explicar la constitución de los cuerpos y por consiguiente para formularles racionalmente, la dualística y la unitaria.

89. Dualismo.—Lavoisier, Berthollet. Guyton de Morveau y Fourcroy, en el último tercio del siglo pasado al reformar la nomenclatura de la Química y con el fin de dar á los nuevos nombres un fundamento científico, tuvieron necesidad de establecer una hipótesis para explicar la constitución de las especies químicas y admitieron el dualismo como base de aquella.

En esta hipótesis se supone que todo compuesto químico está formado por la combinación de dos cuerpos simples ó de dos compuestos mas sencillos, es decir, que todos son binarios de primero, de segundo ó de tercer órden, segun que les formen dos simples ó dos binarios de primer órden ó dos de segundo, etc. Observaciones

y experimentos no tan exactos como los que posteriormente se han practicado acerca de ciertos hechos, dieron á la teoría dualistica tal importancia que aún hay químicos muy eminentes partidarios de ella y que continúan empleando su notación. Es un hecho, por ejemplo, la combinación de los ácidos con las bases para formar las sales y la descomposición de estas por la corriente eléctrica, al parecer, en ácido y base; nada tiene de particular que se hayan formulado las sales, y aún algunos las formulen, suponiendo que en ellas subsisten el ácido y la base y que lo expresen separándolos en las fórmulas con una coma, como por ejemplo en la fórmula dualística del sulfato cálcico, SO_x, CaO.

Las fórmulas dualísticas hacen suponer que la afinidad tiene en ellas dos modalídades: una para unir los cuerpos simples que han de formar los binarios de primer órden y otra para unir estos entre si y formar los binarios de segundo ó tercer órden; estas dos modalidades son la expresión de la influencia del carácter eléctrico de los cuerpos en sus combinaciones; estas se efectuarán de cuerpos simples con otros simples ó de compuestos con compuestos, nunca de un simple con un compuesto; se reemplazarán en los compuestos cuérpos de un carácter eléctrico determinado por otros del mismo carácter pero mas acentuado, es decir, un cuerpo electro-negativo por etro mas electro-negativo ó un electro-positivo por otro mas electro-positivo, nunca un electro-positivo por un electro-negativo.

90. Unitarismo.—Sustituciones.—Un hecho muy sencillo descubierto por Gay-Lussac y generalizado despues por Dumas y otros químicos, vino á modificar las ideas admitidas hasta entonces para explicar la constitución de los cuerpos. Ocupándose aquel químico de blanquear la cera por medio del cloro, observó que el producto obtenido presentaba caracteres que diferían de los de la cera ordinaria y que llamaron su atención; hecho el análisis de dicha cera vió que su composición habia variado, que contenía entre sus elementos cloro y que este habia sustituido á parte de su hidrógeno, átomo por átomo. Algunos años después, en 1840, Dumas hizo actuar el cloro sobre el ácido acético y obtuvo los ácidos cloro-acéticos derivados de aquel por sustitución de su hidrógeno por el cloro.

Estos hechos y otros muchos que se fueron descubriendo y que no podían recibir una explicación satisfactoria en la teoría dualistica, que eran contrarios á los principios admitidos por esta, puesto que en ellos se vé que un cuerpo simple puede combinarse con un compuesto y que un elemento electro-negativo reemplaza á otro electro-positivo, manifestando evidentemente que el papel que desem-

peñan los elementos en los compuestos no depende de su carácter eléctrico sino del lugar que ocupan en aquellos, trataron de interpretarlos los químicos de una manera racional y dieron origen à la teoria de las sustituciones ó metalepsia de Dumas y à la teoria de los tipos, y por lo tanto desde aquella época se admitió que las especies químicas no están constituidas como supone la hipótesis dualística estableciéndose lo que Gerhardt llamó sistema unitario ó teoría unitaria.

No se admitió desde entonces que el carácter eléctrico de los cuerpos tenga influencia en la manera de agrupárse los átomos en las moléculas y por lo tanto que haya que suponer las dos modalidades de la afinidad: esta actúa de una sola manera formando edificios moleculares *únicos* en los cuales un elemento puede ser *sustituido* por otro del mismo valor sin que la molécula pierda su forma, ni en algunos casos su carácter químico.

Para los químicos partidarios de estas ideas ninguna combinación se efectua por adición molécular sino por *sustitución*; mas adelante se verá que esta opinión no puede admitirse tan en absoluto y que algunos cuerpos están formados por adición molecular.

91. Teoria de los tipos.—La teoría de los tipos fué una consecuencia natural de las sustituciones. Comparados los cuerpos que dan orígen á varios derivados por sustitución, con estos derivados, se dijo que todos pertenecian al mismo tipo. Pero aquellos unas veces conservan las propiedades fundamentales del cuerpo de donde se derivan y otras no: en el primer caso dijo Dumas que aquellos cuerpos pertenecian al mismo tipo químico; en el segundo caso dijo Regnault que pertenecian al mismo tipo mecánico.

Del ácido acético. . . $C_2 H_4 O_2$ se derivan por sustitución el ácido monocloracético. $C_2 H_3 Cl O_2$ » bicloracético. . $C_2 H_4 Cl_9 O_9$

bicloracético. . C₂ H₂ Cl₂ O₂
 tricloracético. . C₂ H Cl₃ O₂

se dice que estos pertenecen al mismo tipo químico, puesto que los derivados conservan las propiedades del cuerpo primitivo.

estos tres cuerpos pertenecen al mismo tipo mecánico porque las propiedades fundamentales han variado.

92. Diversas clases de tipos.—En la forma anteriormente expuesta no era susceptible de mucha generalización la teoria de los tipos, puesto que era necesario admitir tantos como cuerpos dan origen à otros por sustitución; por esto se modificó muy pronto reduciendo el número de aquellos à tres ó cuatro, adoptándose la idea de que las moléculas de todas las especies químicas podian referirse à las de esos tres ó cuatro tipos. Eran estos los siguientes;

TIPO AGUA
$$H$$
 $\left\{ 0=H_{2}0\right\}$

introducido en la ciencia por Laurent que refirió á él las fórmulas de algunos óxidos metálicos.

TIPO AMONIACO
$$\begin{array}{c} H \\ H \\ \end{array}$$

ideado por Wurtz en 1849 para referir á él las fórmulas de algunos amoniacos compuestos que había descubierto.

TIPO HIDRÓGENO
$$H = H_2$$
 y TIPO ÁCIDO CLORHÍDRICO $H = CIH$ ideados por Gerhardt y que pueden reducirse á uno solo.

Tipos condensados. Incluidos dentro de los tipos anteriores un gran número de cuerpos, se vió muy pronto que otros muchos no cabían dentro de esos tres ó cuatro moldes moleculares. por lo cual hubo necesidad para que pudieran referirse á ellos, de duplicar, triplicar, cuadruplicar etc., las moléculas de los tipos sencillos anteriores, originándose los que se llaman tipos condensados, como en los ejemplos siguientes:

Tipos mixtos. Con esta reforma entraron dentro de la teoria muchos cuerpos, pero apesar de ella otros no pudieron referirse à ninguno de los tipos porque sus fórmulas contenían los elementos de dos ó mas de ellos, siendo necesario admitir otra nueva clase, llamados mixtos, ogregados ó conjuntos, como por ejemplo:

TIPOS SECUNDARIOS. Cuando en los tipos se sustituye el radical que está combinado con el hidrógeno por otro equivalente á él, resultan los tipos llamados secundarios. Por ejemplo:

TIPOS DE DINAMICIDAD. Apesar de estas modificaciones muchos cuerpos no pudieron referirse á ninguno de los tipos y esta teoría habría sido olvidada si á la idea de estos no se hubiera asociado la dinamicidad, adquiriendo un nuevo carácter que la ha dado la gran importancia que tiene hoy en la ciencia, puesto que hace resaltar las analogías que existen entre cuerpos que se creian muy diferentes.

Bajo este punto de vista los tipos mas generalmente admitidos son los siguientes:

En el primero no entran mas que átomos monodínamos; en el segundo un átomo didínamo; en el tercero un tridínamo y en el cuarto un tetradínamo.

- 93. Problemas que se resuelven por medio de las fórmulas químicas y los pesos atómicos.—Las fórmulas químicas y los pesos atómicos (ó los equivalentes químicos) dan la clave para resolver los problemas numéricos que tienen por objeto determinar las cantidades de los cuerpos que intervienen en las reacciones ó que son el resultado de estas. Las formas mas generales de estos problemas son dos:
- 1.ª Determinar las cantidades de los cuerpos que han de reaccionar para obtener una cantidad dada de otro cuerpo: 2ª dadas las cantidades de uno ó de varios de los cuerpos que han de intervenir en una reac-

ción, hallar la cantidad de uno ó de todos los cuerpos resultantes de dicha reacción.

La resolución de estos problemas está fundada en plantear proporciones muy sencillas cuyos términos conocidos son los pesos atómicos y los moleculares, ó los equivalentes, de los cuerpos que forman los datos del problema. Otras formas pueden tener estos mas ó menos complicadas, pero siempre de fácil resolución, constituyendo el cálculo químico elemental, como puede verse en el apendice titulado Problemas de Química, inserto al final de este libro.

NOMENCLATURA DE LA QUÍMICA.

64. Su objeto.—La nomenciatura de la Química es la parte de esta ciencia que tiene por objeto dar à conocer su lenguaje. Pocas ciencias hay que tengan una nomenciatura fundada en reglas tan sen-

cillas.

95. Breve noticia histórica.—Su conocimiento data del último tercio del siglo XVIII, época en que la Química adquirió verdadero carácter científico; antes de ella los cuerpos se nombraban con palabras ó expresiones que se habían formado sin sujección á regla alguna, fundadas en semejanzas mas ó menos exactas con otros cuerpos y á veces únicamente en el capricho de los que se ocupaban de su estudio; basta recordar los nombres de manteca de antimonio, aceite de tártaro por deliquio, de nihil album etc. para convencerse de la confusión tan grande que dominaba en el lenguaje químico.

Ya á mediados del siglo pasado hubo algunos químicos que comprendiendo la necesidad de reformar éste, dieron nombres algo mas científicos á determinados grupos de cuerpos, pero el primero que hizo un ensayo formal para fundar la nomenclatura química fué Guyton de Morveau en 1782; asociado despues con Lavoisier, Berthollet y Fourcroy, leyeron en la Academia de Ciencias de Paris, en los dias 17 de Abril y 2 de Mayo de 1787, unas memorias proponiendo la reforma de la nomenclatura en las que daban cuenta de los trabajos emprendidos por ellos para realizar dicha reforma, mejor dicho, para constituir la verdadera nomenclatura científica de la Química. Rudamente combatidas las reformas propuestas por aquellos en los primeros años de su aparición, puesto que casi todos los químicos eran partidarios de la teoría del flogisto, fué aceptada despues por todos y es la misma que hoy se emplea mas ó menos modificada en algunos puntos á consecuencia de los grandes adelantos que la ciencia ha experimentado.

(1) joleans x Becher

11) que

recipsel.

closo (a

96. Fundamentos de la nomenclatura. - En los nombres que se emplean para expresar las especies químicas hay que considerar dos cosas distintas, que son: las ideas que acerca de la constitución intima de los cuerpos se admitan por los químicos, y la expresión de aquellas por medio de palabras, es decir, que la nomenclatura quimica tiene fundamentos cientificos y gramaticales.

meretore) Browne (secondarios de la nomenclatura tomaron como fundamento cientifico e la compositio de la nomenclatura tomaron como fundamento cientifico el dualismo, es decir, admitian que todos los compuestos químicos colcio de cal eran binarios (89); apesar de haber variado completamente las ideas Oproqueces rede los químicos acerca de este punto siguen empleándose los mismos nombres de la nomenclatura dualistica con ligeras variantes, lo que 6 bienxy tiene algunos inconvenientes.

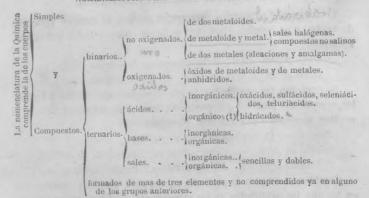
En cuanto á los fundamentos gramaticales se ha convenido en que los cuerpos simples se nombren con una sola palabra y no con una frase mas ó menos larga, como sucedía con algunos antes de la nueva nomenclatura; este nombre ha de ser sencillo, prestarse con facilidad à formar sus derivados y en género masculino si es posible.

Los nombres de los cuerpos compuestos deben constar de dos palabras, una que exprese el género y otra la especie, habiéndose convenido en que el nombre genérico le forme el cuerpo mas electro-negativo y el específico el mas electro-positivo; el primero es un sustantivo y el segundo tambien es sustantivo ó bien se le adjetiva. Como se vé, el anterior convenio responde á la idea dualística y se aplica aún en la mayoria de los casos.

Algunos cuerpos compuestos se nombran con una sola palabra, haciendo escepción á la regla general, pero estos son mas bien nombres vulgares que nombres científicos, por mas que se prefieran à veces à estos en razón á la mayor brevedad.

Debiendo tener los nombres de las especies químicas el doble carácter de cualitativos y cuantitativos, se consigue darles este último por medio de ciertas terminaciones ó de partículas antepuestas.

97. Orden para exponer la nomenclatura química. -Para exponer la nomenclatura de la Química con un método sencillo y facilitar su mejor comprensión creemos conveniente seguir el indicado en el siguiente cuadro:



98. Nombres de los cuerpos simples. - Se forman de una sola palabra, tomada generalmente del griego ó del latin, que exprese la propiedad mas notable, y si es posible exclusiva, del cuerpo que se trata de nombrar; las palabras oxígeno, hidrógeno, azue y otras propuestas por los fundadores de la nomenclatura, pueden servir de ejemplo: químicos posteriores han seguido el mismo camino adoptando los nombres de cloro, bromo, yodo, etc., para cuerpos descubiertos despues.

Otras veces se nombran los cuerpos simples con una palabra que recnerde el lugar de su descubrimiento, el cuerpo de donde se le extrajo la primera vez, el nombre de algun astro, el de algun químico célebre, etc.

Nomenclatura de los cuerpos compuestos.

Compuestos binarios. - El nombre genérico de los compuestos binarios no oxigenados, se forma con una raiz tomada del nombre del elemento mas electro-negativo, à la que se agrega la terminación uro; el nombre específico le forma el del elemento mas electro-positivo en genitivo ó adjetivado. Ejemplos:

Cloruro de sódio ó cloruro sódico (compuesto de cloro y sodio).

Sulfuro de cálcio ó sulfuro cálcico (id. de azufre v calcio).

Nitruro de boro ó nitruro bórico (id. de nitrógeno y boro).

⁽¹⁾ La nomenclatura de los compuestos orgánicos se expondrá en la Química orgánica.

Los compuestos binarios oxigenados reciben el nombre genérico de *óxidos*; y su nombre específico se forma como el de los anteriores. Ejemplos:

Oxido de sódio ú óxido sódico (compuesto de oxígeno y sodio).

Oxido de zinc ú óxido zíncico (id. de oxígeno y zinc).

Se expresan las cantidades de los elementos que entran à formar los compuestos binarios auteponiendo numerales griegos ó latinos al nombre genérico ó al específico. Ejemplos:

Monocloruro (ó simplemente cloruro) potásico.

Bióxido de bário. Carburo dihídrico. Tetraóxido de antimonio. Tribromuro de fósforo. Nitruro trihídrico. Pentasulfuro de arsénico.

Tambien se emplea la particula *sexqui* para aquellos compuestos en los que las cantidades de los componentes están en la relación de 1:3. Ejemplos:

Sexquisulfuro de antimonio (Sb₂S₃). Sexquióxido de aluminio (Al₂O₂)

Berzelius empleaba las terminaciones *ico* y *oso* aplicadas al nombre especifico, para expresar la mayor y la menor cantidad respectivamente del elemento electro-negativo. Ejemplos:

Cloruro mercúrico—Cl₂Hg. Oxido férrico—Fe₂O₃. Cloruro mercurioso—Cl₄Hg₂. Oxido ferroso—FeO.

1.ª ESCEPCIÓN.—Los compuestos binarios formados por dos metales pueden nombrarse siguiendo la regla general, como por ejemplo:

Estannuro de cobre ó cúprico al compuesto de estaño y cobre.

Aururo de mercurio ó mercúrico de oro y mercurio

Pero generalmente se les dá el nombre genérico de aleaciones, ó el de amalgamas si uno de sus componentes es el mercurio, y se especifican nombrando los metales que las forman (en las amalgamas solo los que están unidos al mercurio). Ejemplos:

Aleación de estaño y cobre. Amalgama de oro.

Estos compuestos reciben tambien nombres vulgares formados generalmente de una sola palabra; así se llama bronce á la aleación de cobre y estaño; latón, á la de cobre y zinc, etc.

2.ª ESCEPCIÓN.—En los compuestos binarios que tienen carácter electro-negativo se suele sustituir la terminación *uro* por *ido*. Ejemplos:

Súlfido carbónico al bisulfuro de carbono. Clórido platínico al tetracloruro de platino.

Si dichos compuestos son ácidos, como les sucede á los que forma

el hidrógeno con algunos metaloides (que por esta razón se les llama hidrácidos) se les dá nombre siguiendo las reglas que se expondrán al tratar de la nomenclatura de los ácidos (101). Tambien se les puede nombrar como á los compuestos anteriores puesto que tienen carácter electro-negativo. Ejemplos:

Clorido hídrico al ácido formado por el cloro y el hidrógeno. Súlfido hidrico al formado por el azufre y el hidrógeno.

3 ª ESCEPCIÓN. Ankidridos.—Se dá este nombre genérico á los compuestos binarios oxigenados que dan ácidos cuando se combinan con el agua; el nombre específico de los anhidridos es el mismo que el del ácido que originan. Ejemplos:

Anhidrido persulfúrico.

Anhidrido nútrico.

Anhidrido arsenioso.

Anhidrido hipocloroso.

Anhidrido hipocloroso.

Anhidrido hipocloroso.

Tambien se dá à estos compuestos el nombre de ácidos anhidros.

100. Compuestos ternarios.—Este grupo de compuestos formados de tres elementos, es muy numeroso y comprende cuerpos de carácter químico muy diverso, por lo cual su nomenclatura se expondrá separadamente.

101. Acidos.—Se definen hoy diciendo, que son compuestos hidrogenados, cuyo hidrógeno puede ser sustituido en parte ó totalmente por los metales para formar sales. A este carácter puede agregarse para los solubles, el de tener un sabor mas ó menos ágrio y el de enrogecer las tinturas azules de los vegetales.

FÓRMULAS GENERALES DE LOS ACIDOS.—Pueden referirse á la fórmula general

 $R_x O_y H_z$

En la que R representa el radical unido al oxígeno y al hidrógeno y los exponentes x, y, z el número de átomos ó de equivalentes de de cada elemento; si el exponente y es igual á cero, es decir, cuando no existe oxígeno ó el cuerpo que hace sus veces, la fórmula anterior se reduce á

R.H.

Y entonces representa un ácido de los llamados hidrácidos.

' DIVERSAS CLASES DE ÁCIDOS.—Los ácidos se dividen en oxácidos é hidracidos. Los primeros reciben los nombres de sulfácidos, seleniá-

cidos ó teluriácidos, cuando en vez de oxígeno contienen azufre, selenio ó teluro.

Se denominan monodinamos, didínamos, tridinamos, etc., segun que se deriben del

tipo agua sencillo, HO como el nítrico ó del bicondensado, $\frac{H_2}{H_0}$ O_2 como el sulfúrico ó del tricondensado, H₃ O₅ como el fosfórico

Reciben también las denominaciones de monobásicos, bibásicos, tribásicos, etc. segun que tengan uno, dos, tres, etc. átomos de hidrógeno reemplazable por los metales para formar las sales; este hidrógeno se llama básico ó metálico y se llama típico el hidrógeno del tipo que no es reemplazable por los metales.

trimideogeneson to Kannos, pero el primero es monobásico (PhO, H, H), el segundo bibásico (PhO3HH2) y el tercero tribásico (PhO4H3), porque tienen respectivamente uno,

dos y tres átomos de hidrógeno (H) básico.

Si de los ácidos se supone separado el hidrógeno básico, el residuo que queda recibe el nombre de halogénico, por analogía con los acidos clorhídrico (CIH) bromhidrico (BrH) etc., de los que separando el hidrógeno quedan los cuerpos halógenos (Cl) ó (Br); el residuo halogénico del ácido nítrico (NOzH) es NOz.

Nomenclatura de los oxácidos. - El nombre genérico le forma la palabra ácido y el específico se forma tomando como raiz, parte del nombre del radical, es decir, del cuerpo unido al oxígeno é hidrógeno, dándole la terminación ico. Ejemplos:

Acido bórico al formado por el radical boro. Acido silícico al formado por el silicio.

Cuando un mismo radical forma dos oxácidos, se dá la terminación ico al más oxigenado y la de oso al menos oxigenado. Ejemplos:

Acido nítrico. . NO₅H Acido arsénico. . AsO₄H₅ Acido nitroso. NO₂H Acido arsenioso.. AsO₂H₃

Si el mismo radical forma más de dos ácidos se anteponen á los nombres específicos las particulas hipo (debajo) é hiper ó por contracción per (sobre), conservando las terminaciones ico y oso. Ejemplos:

Acido hipocloroso. CIOH Acido hiposulfuroso. S2O5H2=S2O4,H2O Acido cloroso. . . ClO2H Acido sulfuroso. . . S O5H2=S O2,H2O Acido clórico. . . Clo.H Acido hiposulfúrico. S2O6H2=S2O5,H2O Acido sulfúrico. . . S O_4H_2 =S O_5,H_2O Acido perclórico. . CIO, H Acido persulfúrico. S.O.H. = S.O., H.O (1)

⁽¹⁾ Fórmulas dualisticas.

BASES.

Nomenclatura de los hidracidos.—El nombre especifico de estos ácidos se forma con una palabra compuesta que exprese los dos elementos que componen el hidrácido, á saber el hidrageno y el radical unido á él; á dicha palabra se la dá la terminación ico, pues no se conoce más que un hidrácido de cada radical; en una principio se comenzaba el nombre específico por la partícula hidro (expresión del hidrógeno); después, para evitar confusiones, se convino en expresar el hidrógeno el último. Ejemplos:

Acido hidroclórico 6 ácido clorhídrico.

» hidrosulfúrico ó » sulfhídrico.

Estos ácidos pueden nombrarse como se dijo al tratar de los compuestos binarios (99).

102. Bases.—Se definen hoy diciendo, que son hidratos me dicos, cuyo radical simple ó compuesto puede reemplazar al hidrógeno a le los ácidos para formar sales; algunos óxidos metálicos se incluyen también en este grupo porque su metal puede reemplazar al hidrógeno de los ácidos para formar sales. Si las bases son solubles se las asignan además los caractéres de tener sabor cáustico á lejía, enverdecer ciertas tinturas azules vegetales, como la de flor de violeta ó de malva, y devolver el color azul á las tinturas enrojecidas por los ácidos, como la de tornasol.

Se considera á estos cuerpos como derivados del tipo agua sencillo ó condensado en el que la mitad del hidrógeno es sustituido por un metal, resultando así compuestos ternarios formados por el metal, oxígeno é hidrógeno.

Nomenclatura de las bases.—Reciben el nombre genérico de hidratos ó hidróxidos; su nombre específico le forma el del radical metálico en genitivo ó adjetivado. Ejemplos:

Hidrato de potasio o potásico.. KOH

» de calcio 6 cálcico. . . CaO, H,

e de bismuto ó bismútico. BiO3H3

de platino 6 platínico. Pto,H.

» de hierro o férrico. . . FeO6H6

Si estos cuerpos en vez de oxigeno contienen azufre, selenio ó teluro, reciben los nombres de sulfobases, selenibases ó teluribases. Ejemplos:

Sulfhidrato de potasio 6 potásico. . KSH Selenhidrato de sodio 6 sódico. . . . NaSeH

Telurhidrato de amonio ó amónico. (NH4)TeH

Bonilla,-3.* edición.

le real, "Cet a!

103. Sales.—Se definen hoy diciendo, que son cuerpos resultantes de la sustitución total ó parcial del hidrógeno básico de los ácidos por los radicales metálicos simples ó compuestos y también, cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno de las bases por los radicales de los ácidos. Ya se ha dicho (89) que los dualistas considera a estos cuerpos como combinaciones de los ácidos con las bases. Fan las sales están neutralizadas más ó menos completamente las propiedades del ácido y de la base que intervienen en su formación.

Privisión de las sales.—Las que proceden de la sustitución total del hidrógeno básico de un ácido por los metales se llaman neutras, y si la sustitución ha sido solo parcial reciben el nombre de ácidas. Lejemplos:

Carbonato neutro de sodio. . CO₅Na₂ Carbonato ácido de sodio. . . CO₄HNa

Las que se derivan de la sustitución del hidrógeno de los hidrácidos de los cuerpos halógenos se llaman sates halógenas ó haloideas,

Siendo estas sales compuestos binarios no oxigenados ó pudiéndoselas considerar como tales, su nomenclatura se ha dado á conocer al ocuparse de aquellos.

Las sales que se derivan de los demás ácidos, es decir, de los oxácidos, sulfácidos, seleniácidos ó teluriácidos, se llaman anfigenas ó anfideas y reciben respectivamente los nombres de oxisales, sulfosales, selenisales y telurisales.

Nomenciatura de las sales.—El nombre genérico de éstas se forma con el específico del ácido que engendra la sal, cambiando en él la terminación *ico* por *ato* y la *oso* por *ito*; el nombre específico de las mismas le forma el nombre del metal en genitivo ó adjetivado; los dualistas le forman con el nombre de la base. Ejemplos:

Nitrato de potasio o potásico, sal formada por el ácido nítrico.

Nitrito de sodio 6 sódico, » ácido nitroso.

Hiposulfato de bario o bárico, » ácido hiposulfúrico.

Hipoclorito de calcio o cálcico, » ácido hipocloroso.

Perclorato de amonio 6 amónico, » ácido perclórico.

Las diferentes sales que pueden formar los ácidos polibásicos se suelen nombrar anteponiendo los numerales griegos ó latinos al nombre del metal, para expresar los átomos de éste que entran en aquella. Ejemplos:

Fosfato monocálcico Sulfato monopótásico (sulfato ácido de potasio ó bisulfato potásico).

» tricálcico Sulfato bipotásico (sulfato neutro de potasio).

Si el radical metálico es de los que forman dos óxidos básicos uno más oxigenado (ad-maximun), y otro menos (ad-minimun), se le dá la terminación *ico* en el prímer caso y *oso* en el segundo. Ejemplos:

Sulfato férrico. "Sulfato ferroso.

Nitrato mercúrico. Nitrato mercurioso.

Las sales dobles ó sean las que resultan de la reunión ó adición intermolecular de dos sencillas dando orígen á un compuesto ternario ó cuaternario, se nombran reuniendo los nombres de ambas sales. Ejemplos:

Cloruro platínico potásico, (impropiamente cloro-platinato potásico).

Sulfato alumínico potásico (sulfato de aluminio más sulfato potásico).

Nitrosulfato ó sulfonitrato de hierro (unión del sulfato con el nitrato de hierro).

También se llaman sales dobles, aunque no con propiedad admitidos los ácidos polibásicos, á las que resultan de sustituir el hidrógeno básico de uno de estosácidos por dos metales distintos. Ejemplos:

Sulfato sódico-potásico. Fosfato amónico-magnésico.

resultado de la sustitución de los dos átomos de hidrógeno básico del ácido sulfúrico, uno por el sodio y otro por el potasio, la primera, y de parte del hidrógeno del ácido fosfórico por el amonio y el resto por el magnesio, la segunda. Es preferible llamar mixtas á estas sales.

104. Nomenclatura de otros compuestos.— Algunos compuestos ternarios, cuaternarios, etc., inorgánicos se nombran considerándolos como binarios, formando el nombre genérico con una palabra compuesta de una ó más sílabas de cada uno de los elementos electro-negativos que entran á constituirle, dándole la terminación uro, y el nombre específico como el de los cuerpos binarios. Ejemplos:

Oxicloruro de fósforo, compuesto de oxígeno, cloro y fósforo.

Oxisulfuro de antimonio, azufre y antimonio.

Oxisulfoseleniuro potásico, selenio y potasio.

Nombres de los radicales.—Las moléculas incompletas ó radicales reciben denominaciones muy diversas, cuya raiz se toma bién del nombre del cuerpo de donde se extrae el radical, bién del de algún cuerpo importante originado por aquel al completarse su molécula ó bién de cualquiera otra circunstancia: á dicha raiz se la dá, por regla general, la terminación ilo. Ejemplos:

Nitrilo al radical del ácido nítrico. Sulfurilo al del ácido sulfúrico. Fosforilo al del ácido fosfórico.

Otras veces, si el radical es electro-positivo se le dá la terminación onio. Ejemplos:

Amonio.	,				(NH4)
Posfonio.					(PhH4)
Arsonio.					(AsH ₄)

Además de los cuerpos comprendidos en los grupos anteriores hay algunos otros que si realmente por su constitucóin no pueden incluirse en ninguno de ellos, sus nombres se forman siguiendo alguna de las reglas establecidas para los compuestos á que son más semejantes, bién por analogía de composición, bién por analogía de función química; no ofrece ninguna dificultad por lo tanto comprender dichos nombres.

Terminado el estudio de la nomenclatura y con él todo lo concerniente à la *Química general*, con la estensión que es posible darla en una enseñanza elemental, corresponde estudiar la segunda parte ó sea la *Química descriptiva*, que ya se dijo (%) tiene por objeto el estudio particular de las especies químicas.

prog. 69

SEGUNDA PARTE,

QUÍMICA DESCRIPTIVA.

Clasificación de las especies químicas.

Objeto de la Química descriptiva.—Conocidas las especies químicas en general y las reglas para expresarlas ya por medio de la escritura, ya por medio de la palabra, puede procederse à estudiarlas en particular y este es el objeto de la Quimica descriptiva; pero siendo aquellas tan numerosas y tan diversas por su composición y por las funciones que desempeñan, se hace preciso adoptar una clasificación para darlas à conocer y exponer además qué órden conviene seguir para describir sus propiedades y cuanto concierne al estudio de cada una de ellas.

106. Clasificaciones químicas.—Uno de los problemas mas importantes de esta ciencia es el que tiene por objeto dotarla de una buena clasificación, puesto que ya se dijo (5) que la Química no es solamente una gran colección de hechos, enseña además á coordinarlos y clasificarlos, cuestión que ha preocupado á los químicos más eminentes.

La primera clasificación que se conoció fué la de Guyton de Morveau (1782); desde entonces son bastantes las que se han ideado, entre las cuales merecen mencionarse las de Lavoisier, Thénard, Berzelius, Ampere, Baudrimont, Dupasquier, Hoeffer y Dumas, que son las que han precedido á las ideadas por los químicos modernos, tales como la fundada en la dinamicidad y el Sistema natural de los elementos químicos à que tanta importancia han dado los trabajos de Mendelejeff y de Lothar Meyer.

Unos han comprendido en los cuadros de sus clasificaciones los cuerpos simples y los compuestos y otros han fijado preferentemente su atención en los elementos químicos, suponiendo que una vez 70 SÉRIES.

bien agrupados estos sería fácil clasificar los compuestos que originan y además que toda clasificación de las especies químicas debe comenzar por los elementos. Estas clasificaciones se han fundado por regla general en un solo carácter y han sido por lo tanto sistemáticas, teniendo todas ellas el defecto de separar cuerpos muy análogos y reunir otros muy desemejantes, lo que no sucedería si se lubiera podido atender á todos ó á un gran número de caractéres y á la subordinación de estos, que es lo que exigen las clasificaciones naturales ó métodos.

La mayor dificultad para clasificar las especies químicas estriba en determinar las analogias que existen entre algunas de aquellas al parecer muy desemejantes, pues como decia el eminente químico Gerhardt «clasificar es formular analogias». A esta dificultad se debe que esta ciencia no posea aún una clasificación natural que comprenda todas ó el mayor número de especies químicas; se han formado ya sín embargo algunos grupos bastante naturales y cada día se van conociendo mejor muchos cuerpos, fo que permite incluirles en grupos ya establecidos ó formar otros nuevos; lo mismo es de esperar suceda con aquellos que hasta ahora no ha sido posible clasificarles bién.

107. Séries.—En un principio la Química orgánica adoptó los grupos de las clasificaciones de la inorgánica; hoy esta trata de imitar á aquella adoptando su sistema de clasificación en séries; ya se han ordenado algunos grupos de especies químicas inorgánicas en séries mas ó menos completas resultado del conocimiento de sus analogías y de la comparación de sus fórmulas, constituyendo séries heterólogas aquellos cuerpos que se derivan ó se suponen derivados de otro, llamado eje de la série, por adición de algun elemento. Colocando unas al lado de otras várias séries heterólogas igualmente constituídas, los términos correspondientes de cada una de estas, forman séries homólogas horizontales, como puede verse en los ejemplos siguientes:

SÉRIES HETERÓLOGAS.

			TO TO GAO.	
ú	CIH ác. clorhídrico (eje)	BrH ác, bromhídrico.	IH ác yodhídrico.	FIH ác, fluorhídrico
LOGA	ClHO ác. hipocloroso.	BrHO ac hipobromoso,	IHO. ác. hipoyodoso.	to all the surface of
HOMÓ	ClHO ₂ ác. cloroso	Con on Mesons		online of the selection
CC	CIHO ₃ ác, clórico.	BrHO, ac brómico,	IHO ₃	mar abest s (527) Shengy - days so Salanda * seemas
SE	CIHO,	BrHO, ác. perbrómico.	IHO	

De la sola inspección de los ejemplos anteriores se deduce que la clasificación serial indica no solo los cuerpos que existen si nó también los que faltan para completar las séries, pudiendo conocerse de antemano cuales serán sus fórmulas y hasta algunos de sus caractéres: la experiencia ha demostrado y está demostrando cada dia esta verdad sobre todo en la Química orgánica.

108. División de los elementos químicos en metaloides y metales.—La primera división que se hace de las especies químicas es en cuerpos simples y compuestos y à su vez los simples se han dividido en metaloides y metales.

Se caracterizan los metaloides por carecer comunmente de brillo metálico, ser malos conductores del calor y de la electricidad, elec-/ tro-negativos respecto à los metales y combinandose con/el oxígeno originan anhidridos de ácidos y óxidos que no son básicos.

Se asignan à los metales los caractères siguientes: tienen casi todos ese brillo especial que ha recibido el calificativo de metàlico;
son buenos conductores del calor y de la electricidad, electro-positivos respecto à los metaloides y entre sus combinaciones con el
oxigeno siempre hay alguna de caracter básico. Esta división de los
cuerpos simples ha perdido gran parte de su valor, puesto que
existen entre algunos elementos químicos analogías tan grandes, que
no es posible separarlos en una buena clasificación, por más que
unos pertenezcan à los llamados metaloides y otros à los metales;
por eso hoy se incluyen en los grupos de metaloides algunos metales. Esta distinción concluirá por desapa recer; se conserva aún porque facilita la enseñanza de esta parte de la ciencia.

109. Clasificación de los metaloides.—Los metaloides se han clasificado por Dumas en las cinco familias siguientes:

1,ª Familia,-Hidrógeno.

2.a - Cloro, Bromo, Io/lo, Fluor (halógenos).

3.a — Oxígeno, Azufre, Selenio, Teluro (anfigenos).
4.a — Nitrógeno, Fóstoro, Arsénico (nitrogenoideos).

5.a - Carbono, Boro, Silicio (carbonoideos).

En esta clasificación agrupó Dumas, siguiendo los principios del método natural, aquellos cue rpos mas análogos que forman compuestos entre los que existen también grandes analogías, de tal manera, que constituyen séries. Esta clasificación de los metaloides es muy parecida à la que se funda en su dinamicidad, como se verá más adelante.

110. Clasificación de los metales.—Mas dificultades presenta la clasificación natural de los metales fundada en los mismos principios que la de los metaloides; el problema es mucho más complicado porque para un gran número de ellos las analogias son menos manifiestas y en cambio términos algo separados en las séries que se han formado presentan divergencias muy grandes tanto en sus propiedades como en la forma de los compuestos que originan; además algunos metales sirven como de transición entre los diversos grupos y estos términos intermedios ó intercalados en las séries son

un obstáculo para la clasificación. Sin embargo se ha logrado formar

algunos grupos bastante naturales.

Thénard clasificó los metales dividiéndoles en seis secciones tomando como carácter la temperatura á que descomponen el agua. Esta clasificación, adoptada por los químicos durante un largo período de tiempo, ha ido experimentando varias modificaciones debidas á haberse estudiado mejor los metales que ya eran conocidos en la época de Thénard y á haberse descubierto despues otros nuevos; así es que las seis secciones han pasado á ser ocho y estas á su vez se han agrupado en tres clases, como se indica á continuación:

Clasificación de los metales segun Thénard, modificada.

I. a CLASE: Metales comunes.—Se oxidan á una temperatura mas ó menos elevada; sus óxidos no se reducen por el calor solo.

Comprende cinco secciones:

- 1. a Sección. Descomponen el agua á la temperatura ordinaria: Cesio, Rubidio, Potasio, Sodio, Litio, Bario, Estroncio y Calcio.
- 2.ª Descomponen el agua hácia los 100º: Magnesio, Manganese.
- 3.ª Descomponen el agua al rojo y à la temperatura ordinaria en presencia de ácidos enérgicos: Hierro, Niquel, Cobalto, Cromo, Zinc, Cadmio, Vanadio, Urano.
- 4.ª Descomponen el agua por cima del rojo y á la temperatura ordinaria en presencia de los álcalis tijos, por tener tendencia á formar óxidos ácidos: Tungsteno, Molibdeno, Osmio, Tántalo, Titano, Estaño, Antimonio, Niobio.
- 5.ª Descomponen débilmente el agua á una temperatura muy elevada: no la descomponen á la temperatura ordinaria ni en presencia de los ácidos ni de las bases enérgicas: Cobr c, Plomo, Bismuto.
- 2 CLASE: Metales intermediarios .- Compren den una sola sección.
 - 6.3 Sección. No se oxidan sensiblemente al aire aún á temperaturas muy clevadas; sus óxidos no se reducen por el calor, ni por el carbono ó el hidrógeno solos: Aluminio, Glucinio: (Apéndice) Zirconio, Itrio, Thorrio, Cerio, Lantano, Didimio, Erbio, Terbio.
- 3.ª CLASE. Metales preciosos.—Sus óxidos se descomponen fácilmente por el calor.

Comprende dos secciones.

- 7.ª Sección. Se oxidan á una temperatura poco elevada y á mayor temperatura sus óxidos se reducen: Mercurio, Paladio, Redio, Rutenio.
- 8.ª Inalterables á todas temperaturas: Plata, Platino, Oro, Iridio.

111. Clasificación de los elementos químicos por su dinamicidad.—Hoy se clasifican los cuerpos simples en varias familias atendiendo à su dinamicidad y aunque se conserva la división de aquellos en metaloides y metales, se incluyen entre los primeros algunos metales teniendo en cuenta sus analogías, como ya se ha dicho (109). No está exenta de dificultades esta clasificación, particularmente en lo que se refiere à los metales por no ser tan fácil fijar su dinamicidad, debído à lo cual no todos los químicos admiten el mismo número de familias.

Los detalles de ella, que es la que se sigue en este libro, pueden verse en el cuadro siguiente:



112. Clasificación natural de los elementos químicos (1).—Trabajos de Mendelejeff. Ya se ha dicho (62) que se están haciendo trabajos de grandísima importancia, para determinar las aualogias que existen entre los elementos químicos, deducidas de la magnitud de sus pesos atómicos.

La primera idea que se emitió en este sentido fué debida á Prout (1815) que supuso que el hidrógeno es la materia primitiva, estando constituidos los demas elementos por la condensación de átomos de aquel, según lo cual sus pesos atómicos debían ser múltiplos por números enteros del peso atómico del hidrógeno; es decir, que un átomo de

⁽¹⁾ Creemos mas propio este nombre que el de Sistema natural de los elementos quimicos que emplea Victor Meyer, por que los sistemas son clasificaciones artificiales.

oxigeno debería estar constituido por la unión de 16 átomos de hidró-

geno; un átomo de sódio por 23 de hidrógeno, etc.

Esta hipótesis no ha podido subsistir ante el hecho de no ser números enteros los pesos alómicos de muchos elementos, determinados por los procedimientos mas exactos que hoy se conocen, ni apesar de haberla modificado diciendo que aquellos que no son múltiplos de el del hidrógeno, lo son de la mitad ó de la cuarta parte de este.

Los químicos sin embargo no han abandonado por completo la idea de Prout y si bien es cierto que no existen las relaciones que el suponia entre el peso atómico del hidrógeno y los de los demas elementos, han llegado à persuadirse cada vez mas de que existen relaciones muy notables entre los pesos atómicos y las propiedades de los cuerpos,

de tal manera que estas son función periódica de aquellos.

Este principio no es aplicable solo á determinados grupos de elementos; abraza á todos ellos y no se limita á comparar ciertas analogías, si no todas las propiedades físicas y químicas. De esta comparación ha deducido Mendelejeff lo que él llama la ley periódica que enuncia diciendo: «las propiedades de los elementos (y por consiguiente las de los compuestos que pueden formar) están en relación periódica con sus pesos atómicos »

Éjemplo de este agrupamiento de los elementos es la tabla siguiente;

PERIODOS	PEQUEÑOS.	PERIODOS GRANDES.					
I.	II.	111.	IV.	V.			
Carbono 12 Nitrógeno 14 Oxígeno 16	Magnesio 24 Aluminio 27	Calcio. 40 Escanciio. 44 Titano. 48 Vanadio. 51 Cromo. 52,5 Manganeso 55 Hierro. 56 Cobatto. 59 Niquel. 59 Cobre. 63 Zinc. 65 Galio. 69,9 ? Arsénico. 75	9 Rutenio 103 Rodio 104 Paladio 106 Plata 108 Cadmio 112,4 Indio 117,4 Antimonio 120				

en la que aparecen ordenados en dos periodos pequeños y cinco grandes, de una manera nada forzada, sino naturalmente según la magnitud creciente de sus pesos atómicos; los términos de cada periodo no tienen entre si gran analogía, mientras que las tienen muy grandes los que ocupan el mismo lugar en su respectivo periodo, por lo que se les denomina armónicos ú homólogos y su reunión constituye lo que se llama una série armónica ú homóloga. No hay mas que dirigir la vista por la tabla anterior y se verán colocados en línea horizontal cuerpes

tan analogos como el cloro, bromo y yodo; el oxígeno, azufre, selenio y teluro; el bario, estroncio y calcio; el cesio, rubidio, potasio, sodio

v litio, etc.

Cuando Mendelejeff hizo estos agrupamientos, observó algunos espacios vacios y en vez de atribuirlos à deficiencia de la clasificación, les atribuyó ó bién á que debian ocuparlos elementos aún no descubiertos ó á ser erróneos los pesos atómicos asignados á algunos de los va conocidos; esta idea tan atrevida fué confirmada en sus dos estremos al poco tiempo por la experiencia. El descubrimiento del galio y sobre todo el del escandio, elemento cuya existencia habia previsto Mendelejeff dandole el nombre de akarbory y asignandole por peso atómico 44 hecho confirmado en la nota de L. J. Nilson, leida por Berthelot en la Academia de Ciencias de Paris el 12 de Julio de 1880, y la rectificación del peso atómico del indio (75,6,) que estaba en contradicción con la ley de Mendelejeff por lo cual este químico y Lothar Meyer aseguraron que debia estar mal determinado y ser 413, como lo confirmó Bunsen que sin tener noticia de lo manifestado por aquellos químicos se ocupaba de hacer trabajos sobre este metal, son demostraciones convincentes del valor que debe darse à esta clasificación por las ventajas que reportará à la ciencia.

113. Orden en que se hace el estudio de las especies químicas. – Adoptada la clasificación por su dinamicidad se expondrán primero los cuerpos simples de cada familia ó grupo y despues los compuestos que forman con los estudiados anteriormente, agrupándolos en séries cuando es posible y teniendo en cuenta su ca-

racter quimico.

En la Química orgánica se darán á conocer los diferentes grupos en que se dividen las sustancias orgánicas para hacer su estudio.

114. Partes de que deben constar las monografías de las especies químicas.—Al hacer la descripción particular de cada cuerpo, es decir, su monografía, es conveniente seguir un órden determinado para no producir confusión con el gran número de datos y de hechos que es preciso dar á conocer. El que se sigue en este libro, es el que indica el cuadro de la página 76 y las razones en que se funda son las siguientes:

1.ª Es conveniente exponer reunidas la sinonimia de los cuerpos, es decir, los diversos nombres que han recibido y reciben, y su historia, porque están ín-

timamente unidas.

2 ^a Se debe dar á conocer como se hallan las especies químicas en la naturaleza, para deducir de ello que medios convendrá emplear para extraerlas.

3 a Deben exponerse primero las propiedades que la preparación, porque del conocimiento de aquellas se obtienen datos necesarios para efectuar esta.

4.ª Deben preceder las propiedades físicas á las químicas, porque aquellas se aprecian antes que estas, sobre todo las organolépticas; se colocan entre unas y otras las acciones del calor, luz y electricidad porque en ellas hay por lo ge-

neral una parte que es puramente física y otra que es química.

5.ª No pueden reducirse á número fijo los procedimientos para preparar los cuerpos porque son tantos como las reacciones de las que puedan producirse. En obras elementales deben exponerse uno ó dos procedimientos, rara vez mas, que sean los que ofrezean mayor interés teórico ó de aplicación. Cuando el cuerpo no le produzcan puro los procedimientos industriales ó de laboratorio, debe procederse á su purificación.

codour

6.ª Obtenido el cuerpo químicamente puro, debe determinarse su composición, por medios analíticos ó sintéticos (1) como base para la determinación de su fórmula.

Nombre.—Símbolo ó fórmula. Peso atómico.-Peso molecular.-Equivalente. Historia y sinonimia. Estado en la naturaleza, en el reino mineral. (mezclado. orgánico. (combinado. sólido. amorfo. Estado físico, líquido. gaseoso. su liquefacción. su solidificación. Color, Olor, Sabor, Propiedades Densidad. referida al agua si es sólido ó líquido. físicas. . al aire v al hidrógeno si es gaseoso id. La monografía de un Solubilidad. en el agua. cuerpo simen otros disolventes neutros. ple o com-Dureza, fragilidad, tenacidad, maleabilidad, ductilidad, etc. puesto y las Conductibilidad para el calor y para la electricidad etc. generalidades de un Acción del calor. Acción fide la luz. - Acción sobre el plano de polarización (dexgrupo de sica y quicuerpos cons- mica de los trogiras, levogiras (2).—Modificaciones que producen en el espectro de ciertas llamas (espectrotan de las agentes físide la electricidad. guientes: (electro-negativo, comburente (3), oxidan-Carácter químico. te (4). Propiedades electro-positivo, combustible, reductor. quimicas .. Acción del cuerpo que se estudia sobre los estudiados anteanteriormente. Su obtención, preparación é extracción: purificación. Determinación de por análisis. cálculos para fijar su fórmula. su composición. por síntesis. Aplicaciones mas á la Química. á la Medicina.

(2) Se llaman dextrogiras las sustancias que desvian hácia la derecha el plano de polarización de la luz y tevogiras las que lo desvian hácia la izquierda.

⁽¹⁾ La análisis química se ocupa de los procedimientos que pueden seguirse para reconocer la existencia de los cuerpos simples y compuestos, ya esten libres ó combinados y respecto de los compuestos determinar su composición. Puede ser por lo tanto cualitativa y cuantitativa, segun que se ocupe solo de determinar cuales son los elementos que forman un cuerpo ó de averignar su cantidad; para ello se vale de los agentes físicos ó de otros cuerpos (reactivos) que pacen entrar á todos ó parte de los elementos de un cuerpo en combinaciones insolubles (precipitados), volátiles ó colore das, ya conocidas, que evidencian la existencia de aquellos elementos. La sintesis química enseña á reunir los elementos que forman un cuerpo para cerciorarse de su composición cualitativa y cuantitativa; sirve para comprobar los resultados de la análisis.

⁽³⁾ Reciben el nombre de comburentes los cuerpos que tienen la propiedad de alimentar las combustiones y de combustibles los que arden en presencia de los comburentes.

^{. (4)} Son oxidantes aquellos cuerpos que aumentan directa ó indirectamente la cantidad de oxígeno y reductores los que la disminuyen.

7.ª l'erminada la monografia de un cuerpo debe darse una idea muy sucinta de las aplicaciones que tiene, en primer término en la Química, en otras ciencias, en la industria, en las artes, etc. Este estudio debe hacerse muy á la ligera en libros y asignaturas de esta índole, y constituye un apéndice, cuyo objeto es dar á conocer que esta ciencia tiene su parte tecnológica que depende de los conocimientos suministrados por la Química general y descriptiva y es el objetivo de la Química aplicada.

METALOIDES.

- 115. Caractéres generales de los metaloides.—Ya se ha dicho como se definen los metaloides y que no es posible establecer una linea divisoria entre ellos y los metales, observándose que aquellos van perdiendo su carácter electro-negativo á medida que su peso atómico aumenta y á la par van apareciendo en ellos algunos de los caractéres propios de los metales, como el brillo metálico, la densidad, etc.; para convencerse de esto no hay mas que fijarse en los últimos cuerpos de los diversos grupos de metaloides, como son el yodo, el teluro, el arsénico, etc. cuyos caractéres esteriores les hacen muy parecidos á los metales y algunos, como por ejemplo, el teluro y el arsénico, son muy análogos á ellos por ciertas propiedades químicas; estas analogías son las que motivan la colocación entre los metaloides de algunos metales como el antimonio, el bismuto, el estaño y otros.
- 116. Propiedades físicas.—Las propiedades físicas de los metaloides son muy diversas y no es posible exponer muchas ellas de una manera general, como puede hacerse con las de los metales.

El hidrógeno, el cloro, el oxígeno, el nitrógeno, á los que seguramente habrá que agregar el fluor, son gaseosos; el bromo es el único metaloide líquido; los demás son sólidos.

La densidad de los metaloides crece por regla general á la par que su peso atómico y cuanto más elevada es, más semejanza ván teniendo con los metales.

117. Propiedades químicas.—Casí todos ellos se combinan con el hidrógeno directa ó indirectamente, escepto el boro del que hasta ahora no se conoce ninguna combinación con aquel (1).

⁽¹⁾ M. Reinitzer ha indicado (1881) la existencia de un compuesto sólido de boro é hidrógeno, cuya fórmula no ha podido determinar con exactitud, por no haber conseguido obtenerle en estado de pureza.

Los compuestos hidrógenados son ó bién ácidos enérgicos como tos del fluor, cloro, bromo y yodo ó ácidos muy débiles como los del azufre, selenio y teluro; alguno tiene caracter químico indiferente, como el de oxigeno é hidrógeno (agua) y otros en fin manifiestan tendencias á un caracter electro-positivo, como el nitruro trihídrico (amoniaco).

Con el oxígeno forman los metaloides ó anhidridos de ácidos ó compuestos que no tienen un caracter químico determinado. Por regla general á medida que aumenta su afinidad para el oxígeno disminuye la que tienen con el hidrógeno y viceversa.

Con el oxígeno y el hidrógeno forman compuestos ternarios que casi todos son ácidos, entre los cuales se hallan los oxácidos más importantes, como el sulfúrico, el nítrico, el fosfórico, etc.

No puede asignarse un procedimiento ó un corto número de procedimientos generales para obtener los metaloides. Algunos se encuentran libres en la naturaleza y se les extrae de los materiales que les contienen, como el azufre, el nitrógeno, etc.; otros hay que obtenerles de las especies químicas de que están formando parte.

118. Su clasificación. — Ya se havisto (111) que atendiendo à su dinamicidad se han clasificado los metaloides en las cuatro familias siguientes:

Estas familias comprenden por regla general cuerpos cuya agrupación es muy natural, con lo cual una clasificación artificial, como es la fundada en la dinamicidad, ha venido á reunir cuerpos que forman familias muy naturales.

Además de los metales que figuran en estas familias podrían incluirse otros que por su escasa importancia no se estudian en obras elementales. No se halla en este caso el oro que puede incluirse al lado del boro, porque hay entre ellos algunas analogías; sin embargo, como aquel tiene caractéres tan marcadamente metálicos y sus derivados son análogos á los correspondientes de otros metales, se le estudiará entre estos.

PRIMERA FAMILIA.

Metaloides monodinamos.

119. Los cuerpos comprendidos en esta familia pueden distribuirse en dos grupos, formando el primero el hidrógeno, y el segundo el fluor, cloro, bromo y yodo, porque hecha escepción de su dinamicidad que es la misma, no son grandes las analogías entre el hidrógeno y los cuerpos halógenos, siendo muchas y muy notables las que hay entre estos. Mayores son las que tiene la plata con algunos de los metales monodínamos y sin embargo se forma con ella un grupo aparte.

HIDRÓGENO.-H'.

Peso atómico. . . 1.

Peso molecular. . . 2.

120. HISTORIA Y SINONIMIA. -- Sospechada su existencia por Paracelso á principios del siglo XVI; aislado por Roberto Boyle (siglo XVII) que le confundió con otros gases; estudiado por Cavendish en 1766, á quien se considera como su descubridor. Se le denominó aire inflamable, nombre que se sustituyó por el de hidrógeno, derivado del griego y que significa engendro agua.

121. Estado en la naturaleza. Existe libre en los gases que se desprenden de las solfataras de Islandia (Bunsen); se admite que existe en las regiones superiores de la atmósfera terrestre y en la foto-esfera del sol y de las estrellas fijas. Combinado con el oxígeno forma el agua; unido al cloro y al azufre los ácidos clorhídrico y sulfhídrico disueltos en algunos manantiales; con el nitrógeno forma el amoniaco de las sales amónicas naturales; con el carbono, los carburos de hidrógeno que se desprenden de ciertos pantanos y de las minas de carbon de piedra. Forma parte de casi todas las sustancias orgánicas, hallándosele en los tejidos vegetales, en las féculas, en los azúcares, etc., y otro tanto puede decirse de las sustancias animales.

122. Propiedades físicas.—El hidrógeno es un cuerpo gaseoso y diáfano; se le consideró como permanente hasta fines de 1877 en que Cailletet en Paris, sometiéndole à 300 atmòsferas de presión y—29° de temperatura, y Pictet en Ginebra, empleando 650 atmósferas y—140°, demostraron que se liquida teniendo entonces color azulado como el acero y produciendo al chocar con el suelo un ruido estridente como de granalla metálica; evaporado rápidamente, una parte se solidifica conservándose sólido durante algunos minutos.

El aparato de Cailletet (fig. 3.a) para liquidar el hidrógeno consta

de un tubo T de vidrio de un centímetro de diámetro interior próximamente, cuya parte superior es capilar de paredes muy gruesas y cerrada en su estremo P, en el cual se coloca el gás hidrógeno bién seco; la parte mas ancha de este tubo cuyo estremo inferior es abierto, está sumergida en mercurio contenido en la cavidad de un cilindro hueco de acero B de paredes muy gruesas que puedan resistir una presión de bastantes cientos de atmosferas; en la parte superior de este cilindro se atornilla fuertemente una pieza de acero E al través de la cual pasa la porción capilar del tubo T, que se fija sólidamente à dicha pieza por medio de un mastic, sirviendo la parte que

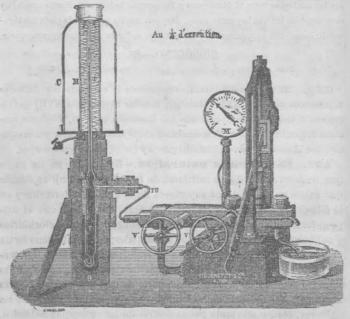


Fig. 3.ª—Aparato de Cailletet para liquidar el hidrógeno.

queda al descubierto para hacer las observaciones; se rodea esta de un cilindro de vidrio lleno de agua fria y este á su vez de una campana también de vidrio. Por medio de una prensa hidráulica L,V,V se inyecta agua dentro de la cavidad del cilindro de acero la que comprime al mercurio y este á su vez al hidrógeno que es lanzado á la porción capilar del tubo de vidrio donde se liquida.

No tiene color, olor, ni sabor, si está puro; su densidad es 0,06926, siendo 14,44 veces mas ligero que el aire y por lo tanto el mas ligero de todos los gases, se le toma como unidad de densidades de gases y vapores; un litro de hidrógeno pesa 0,06926×1,293 grm. (peso de un

a la nase od

litro de aire)=0,0895 grm. (1); por su poca densidad se le puede trasvasar facilmente de una probeta á otra, cuidando de tenerlas con las bocas hacia abajo. Es muy poco soluble en el agua; á la temperatura ordinaria un litro de ésta no disuelve mas que de 15 c.c. á 20 c.c. de hidrógeno. El hierro, el platino y algunos otros metales fundidos pueden disolver al hidrógeno.

Es el gas de mayor poder endosmósico; atraviesa con facilidad membranas ó tabiques porosos orgánicos é inorgánicos y hasta láminas de hierro ó de platino calentadas al rojo; no atraviesa sín embargo películas muy delgadas de vidrio. Esta propiedad se puede demostrar por varios experimentos; si se tapa una probeta llena de hidrógeno con una hoja de papel, el gás pasa á través de esta y se le puede hacer arder encima de ella aproximando una cerilla encendida.

Es de todos los gases el mejor conductor del calor y de la electricidad, propiedades que le asemejan à los metales. Observado su espectro en un tubo de Geissler se ven tres rayas, una roja brillante, otra verde azulada y otra violada poco intensa.

123. Propiedades químicas.—Por su carácter químico el hidrógeno es mas bién electro-positivo que electro-negativo.

Ya indicó Berzelius que tenía dos estados alotrópicos. Ozann estudiando el hidrógeno que se separa por la electrolisis del agua, observó en él propiedades químicas distintas de las del obtenido por otros procedimientos. Graham demostró la propiedad que tienen algunos metales de condensar el hidrógeno, muy especialmente el pala-

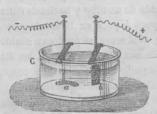


Fig. 4.*.—Oclusión del hidrógeno por el paladio.

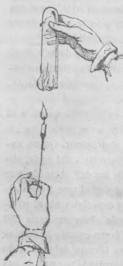
dio que puede absorber hasta 980 veces su volúmen cuando se emplea (fig. 4.ª) una lámina delgada a de este metal barnizada por una de sus caras, como polo negativo de un voltámetro C formando el positivo otra lamina de platino; aumenta considerablemente el volúmen del paladio, disminuyen su densidad, su te-

nacidad y su conductibilidad eléctrica, adquiere la propiedad de ser

⁽¹⁾ Hofmann propuso que se adoptase en los cálculos por unidad de volúmen el litro y por unidad ponderal el peso de un litro de hidrógeno (9 centígramos próximamente), designando esta unidad con el nombre de Kritha, derivado del griego que significa grano de cebada, por analogía con el grano, del latin granum.

magnético y persiste su brillo metálico; se forma por lo tanto una verdadera aleación de paladio é hidrógeno constituída por un volúmen de este, considerado en el estado sólido, y por 20 volúmenes de aquel. Este fenómeno, designado por Graham con el nombre de oclusión del hidrógeno, le condujo á considerar á este cuerpo como un metal gaseoso que propuso se llamara hidrogenio, cuya densidad es 0,733 ó 0 625 segun Troost y Hautefeuille.

El hidrógeno es combustible; si se introduce una cerilla encendida (fig. 5.ª) en una probeta llena de este gás, arde con llama azulada poco intensa y la cerilla se apaga, porque no es comburente; sacando con



lentitud la cerilla de la probeta vuelve à encenderse al alravesar las capas de gás que están ardiendo en su boca. La llama del hidrógeno tiene muy poco brillo, y cuando el gás es puro apenas es visible; en cambio su temperatura es muy grande; introduciendo en su interior ciertas sustancias como un alambre de platino ó un cilindro de cal, de magnesia ó de zircona, (luz Drumond) ó bien cuando se mezcla con el vapor de ciertas sustancias combustibles, como la benzina, petróleo etc., se produce una luz muy intensa.

Inflamado el hidrógeno que sale por la punta afilada de un tubo y haciendo entrar la llama poco á poco en tubos de mayor diámetro y bién secos, se producen sonidos cuyos tonos son diferentes segun los diámetros de aquellos; este fenómeno se conoce geno en el aire.

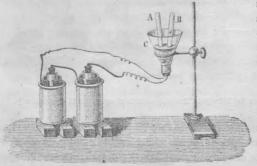
El hidrógeno no sirve para sostener la respiración de los animales, pero no es deleteréo; se le puede respirar mezclado con el aire sin experimentar ninguna molestia, unicamente se modifica algo el timbre de la voz de las personas que le respiran.

Es un cuerpo muy reductor; combinandose con el oxígeno ó con otros elementos electro-negativos de algunas moléculas, hace disminuir en ellas la cantidad absoluta de aquellos; en otras ocasiones se adiciona á los cuerpos haciendo disminuir su cantidad relativa.

La afinidad del hidrógeno para otros cuerpos no es muy grande à la temperatura ordinaria; sin embargo puede combinarse con algunos como se verá más adelante. El calor, la luz, la electricidad, la presión y alguna otra de las causas modificantes de la afinidad, aumentan su energía química y producen su combinación con cuerpos sobre los que no actúa en otras condiciones. El platino en esponja le condensa en grandes cantidades y elevándose su temperatura hasta el rojo ocasiona la combustión del dardo de gás que se dirige sobre él; en este hecho está fundada la construcción de la lámpara hidroplatínica.

Ya se dijo al tratar de la teoría de los tipos que Gerhardt consideró al hidrógeno como uno de ellos, al que pueden referirse todos los radicales simples y compuestos.

124. Obtención del hidrógeno.-Por la electrolisis del aqua. Siempre que se somete el agua à la electrolisis en un voltàmetro (figu-



ra 6.a) ó en otro aparato adecuado al objeto, se obtiene en el polo negativo gás hidrógeno.

Descomponiendo el aqua por los metales .- Al exponer la clasificación de los meta-

les, (110) se di-

Fig. 6.*—Obtención del hidrógeno por la electrolisis del agua. jo que algunos tienen la propiedad de descomponer el agua á la temperatura ordinaria y otros al rojo. De los primeros el que se emplea en la práctica es el sodio: se toma un fragmento de este con unas pinzas y se le introduce debajo de una probeta llena de agua y colocada sobre el puente de la cuba hidro-neumática; el sodio descompone el agua sustituyendo á su hidrógeno que queda libre y vá á ocupar la parte superior de la probeta, quedando en disolución hidrato sódico, (produciéndose 77,6 calorías) como expresa la reacción siguiente:

De los metales que descomponen el agua à la temperatura del rojo,

se emplea el hierro; se coloca este, en alambre ó en fragmentos pequeños, dentro de un tubo de porcelana AB (fig. 7.3) ó de un cañón de fusil y este á su vez en un hornillo de reverbero H para calentarle hasta el rojo; uno de los estremos del tubo comunica con un matraz ó con una retorta C en la que se calienta agua con un hornillo D para transformarla en vapor, que atravesando por el interior del tubo donde está el hierro enrojecido, se descompone en oxígeno que se

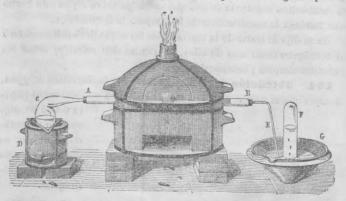


Fig. 7.*—Obtención del hidrógeno descomponiendo el agua por el hierro al rojo,

une al hierro, para formar óxido ferroso-férrico y en hidrógeno que sale por el estremo opuesto, donde está adaptado un tubo de desprendimiento E que le conduce á campanas F ó frascos llenos de agua y colocados en la cuba hidroneumática G ó bién á un gasómetro, si se quiere recogerle en mayor cantidad. La reacción es la siguiente:

$$3 {
m Fe} + 4 {
m H_2O} = {
m Fe_5O_4} + 4 {
m H_2}$$
 bierro agua. óxido fe- hidrórroso-férrico, geno.

Por el zinc, agua y ácido sulfúrico.—El zinc, el hierro y algunos otros metales, tratados por el ácido sulfúrico y el agua, sustituyen al hidrógeno del ácido produciendo sulfatos y aquel se desprende, como expresa la reacción siguiente:

$$Zn'' + SO_4H_2 + aq(1) = SO_4 Zn'' + aq + H_2$$

zinc ác. sulfúrico sulfato de zinc

⁽¹⁾ Se representa por aq. la cantidad indeterminada de agua en que está diluido el ácido sulfúrico que se emplea en esta reacción.

El aparato que se emplea (fig. 8.ª) está formado por un frasco de dos bocas en el que se coloca el zinc; por el tubo de embudo se echa

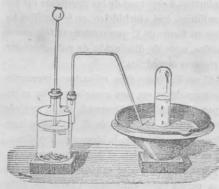


Fig. 8.º—Obtención del hidrógeno por el zinc, agua y ácido sulfúrico.

el ácido sulfúrico diluido en agua y por el de desprendimiento sale el hidrógeno que se recoge en probetas en la cuba hidro-neumática.

Puede tenerse una corriente contínua de hidrógeno por medio de dos frascos grandes (fig. 9.ª) que comunican entre si por un tubo de goma que une las tubuladuras que tienen

cerca de sus fondos; en uno de ellos se coloca carbón de cok ó de madera y encima el zinc en granalla ó en lámina cortada, y en el



Fig. 9.* – Aparato para la producción contínua de gas hidrógeno.

otro el agua acidulada con ácido sulfúrico; variando convenientemente la altura de cada uno de dichos frascos se conseguirá que el agua acidulada no esté en contacto con el zinc, y por consiguiente que no haya desprendimiento de gas cuando el aparato no funcione.

En este procedimiento puede reemplazarse el ácido

sulfúrico por el clorhidrico que produce la reacción siguiente:

Zu"
$$+$$
 2ClH, aq $=$ Cl₂Zn" $+$ aq $+$ H₂ drico $=$ cloruro de zinc

Algunos otros procedimientos se conocen para obtener el hidrógeno, pero creemos suficientes los anteriores para una obra elemental (1).

⁽¹⁾ Todas estas reacciones para obtener el hidrógeno se explican perfectamente porles

- 125. Purificación del hidrógeno.—El hidrógeno obtenido por estos medios no es puro; le acompañan carburo, sulfuro y arseniuro de hidrógeno que se forman á espensas de las impurezas del zinc ó del hierro y del ácido sulfúrico ó el clorhídrico: se le purifica haciéndole atravesar por tubos en forma de U que contengan fragmentos de piedra pomez impregnados, unos de disolución de potasa caústica y otros de disolución de cloruro mercúrico.
- 126. APLICACIONES.—El gás hidrógeno tiene aplicaciones interesantes; en Química como agente reductor y alguna vez para reemplazar al aire en ciertos aparatos; sirve también para producir la luz Drumond. Por la propiedad que tiene el platino de condensar grandes cantidades de él poniéndose incandescente, se le emplea en algunos aparatos, como la lámpara hidroplatínica y el termocauterio de Paquelin; en este se reemplaza el hidrógeno por algunos hidrocarburos muy volátiles y combustibles que se extraen del petróleo. Por ser el gás menos denso que se conoce puede utilizarse para llenar los globos aereostáticos.

Cuerpos halógenos.

- 127. Su definición.—El Fluor, Cloro, Bromo y Yodo han recibido la denominación de cuerpos halógenos, voz derivada del griego que significa engendro sal, porque las combinaciones binarias que forman con los metales son las sales que se llaman halógenas ó haloideas. Algunas de estas están formadas por radicales halógenos compuestos, como por ejemplo el cianógeno.
- 128. Sus analogías.—Estos cuerpos tienen entre sí analogías tan grandes que forman un grupo muy natural; despues del oxígeno son los elementos más electro-negativos que se conocen y algun químico ha supuesto que el fluor lo es más que aquel. A la temperatura ordinaria el cloro es gaseoso, el bromo líquido, el yodo sólido: sus densidades y pesos atómicos van aumentando desde el fluor hasta el yodo, último cuerpo de esta série, que tiene aspecto metálico.

Sus afinidades químicas son muy enérgicas pero van decreciendo desde el fluor hasta el yodo, las que manifiestan para los cuerpos electro-positivos y aumentando las que tienen para los electro-negativos; del fluor no se conoce ninguna combinación con el oxígeno; las que forma el cloro con este elemento son muy inestables, algo más estables las del bromo y mucho más las del yodo:

principios de la Termoquimica, teniendo en cuenta que el calor que se produce en todas ellas es superior al de 34,5 calorias que absorbe el agua para descomponerse.

en cambio la afinidad para el hidrógeno vá decreciendo desde el fluor hasta el yodo. Uniéndose volúmen á volúmen con el hidrógeno dan ácidos del grupo de los hidrácidos enérgicos.

129. Método general para obtenerlos.—El cloro, bromo y yodo pueden obtenerse por un mismo procedimiento, que consiste en tratar una sal halógena por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico; para formular la reacción de una manera general se representará la sal halógena de un metal. M, por la fórmula AM(1) y se tendrá:

$$2AM'+MnO_9+2SO_4H_9=SO_4M'_9+SO_4Mn''+2H_9O+2A$$

de suerte que puede decirse que un cloruro, bromuro ó yoduro tratado por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico desprenderá cloro, bromo ó yodo,

Siguiendo un órden riguroso se debería comenzar el estudio particular de los cuerpos halógenos por el fluor, pero como este elemento no se le ha aislado, conviene para hacer su estudio conocer ya el cloro, bromo y yodo.

CLORO-CI'

Peso atómico..... 35,46.

Peso molecular 71.

- 130. HISTORIA Y SINONIMIA. Descubierto en 1774 por el químico sueco Scheele que le dió el nombre de ácido marino deflogisticado. Lavoisier y Berthollet creyeron que era una combinación del ácido clorhídrico con el oxígeno y le denominaron ácido muriático oxigenado. Gay-Lussac y Thénard en Francia (1809) y Davy en Inglaterra (1810) demostraron que era simple dándole el nombre de clorina, que Ampere sustituyó por el de cloro que significa amarillo-verdoso.
- 131. Estado natural.—No se ha demostrado que exista libre en la naturaleza; se le encuentra combinado en el reino mineral y en el orgánico formando cloruros como el de sódio, que es el más abundante, el de potasio, el cálcico, el magnésico, etc.
- 132. Propiedades físicas.—El cloro es un cuerpo gaseoso à la temperatura y presión ordinarias, pero á—50° ó à 4 atmósferas y temperatura de +15° se liquida; aún no se ha conseguido solidificarle. En el estado gaseoso es trasparente, de color amarillo verdoso, y amarillo oscuro si está liquidado; de olor desagradable, sofocante y característico; su sabor es acre; tiene por densidad 2,44, y en estado liquido 1,33; un litro de gás cloro pesa 3,455 gramos; con relación al hidrógeno su densídad es 35,46.

⁽¹⁾ Se elige la letra A para representar los cuerpos halógenos en esta reacción porque si se usára la H, inicial de su nombre genérico, podría tomarse por el símbolo del hidrógeno y originar confusiones.

Se disuelve bastante en el agua; su mayor coeficiente de solubilidad es á+8º en que un volúmen de agua puede disolver hasta 3.04 volúmenes de gás cloro; la disolución tiene el color, olor y sabor del gás y recibe el nombre de agua de cloro.

El calor, la luz y la electricidad aumentan su energia química: cuando se le somete durante algun tiempo à la acción de los rayos solares adquiere la propiedad de unirse con otros cuerpos en condiciones que no lo hacía antes (Draper) (1).

133. Propiedades químicas.-El cloro es un cuerpo muy electro-negativo, oxidante y comburente. Esta última propiedad se demuestra por varios experimentos; si se introduce en un frasco (fig. 10)



foro en el cloro.

lleno de cloro bién seco, un trozo de fósforo, este arde porque se combina con aquél para formar cloruro de fósforo; también arden el arsénico, el antimonio, el bismuto etc., cuando se les hace caer reducidos à polvo muy fino (fig. 11) dentro de atmósferas de cloro seco, porque se producen los cloruros correspondientes con desarrollo de calor y de luz; con el cobre el experimento se verifica introduciendo Fig. 10.—Combustión del fós- en un frasco lleno de cloro bién seco (fig. 12) una espiral de alambre muy delgado de dicho

metal, en cuyo estremo se coloca un trozo de pan de oro, para iniciar la reacción ó bién se calienta dicha estremidad antes de introducirle en el cloro. Si se introduce una cerilla encendida en una probeta llena de cloro la llama disminuye de volúmen, se pone verdosa en su base, se hace fuliginosa y se apaga al poco rato.

No sirve para la respiración; cuando se le respira, aunque sea en poca cantidad, produce una gran opresión en el aparato respiratorio, despues sobreviene una tós muy violenta, se arroja sangre si se continúa respirándole, y sus efectos pueden ser mortales (2); debe manejársele con con precaución.

⁽¹⁾ Draper creyó que el cloro soleado como él le llamó, era una modificación alotrópica de este cuerpo, que tiene entre otras, la propiedad de unirse al hidrógeno en la oscuridad; hoy se sabe que pueden atribuirse dichas propiedades á la formación de ácido hipocloroso por la acción de los rayos solares sobre el cloro mal desecado.

⁽²⁾ Los efectos que ocasiona el cloro desaparecen respirando aire puro y bebiendo leche ó agua con almidón.

El cloro es un cuerpo muy enérgico en casi todas sus acciones quimi-



Fig. 11,—Combustión del arsénico en el cloro.

cas: se combina directamente con casi todos los cuerpos simples; su acción sobre el hidrógeno libre ó combinado es una de las mas importantes porque la gran afinidad que tiene para dicho cuerpo explica muchas de sus reacciones en las que se desarrolla gran cantidad de calor. Mezclando volúmenes iguales de ambos gases y dejandolos en la oscuridad no se combinan; à la luz difusa se unen con lentitud; expuestos á los rayos solares se combinan con esplosión, por lo que es preciso hacer el experimento con algunas precauciones: la llama de una cerilla ó una chispa eléctrica pueden también producir la combinación de los dos gases;

en todos estos casos se forma ácido clorhídrico. Cuando actúa sobre sustancias hidrogenadas se apodera de su hidrógeno para formar ácido clorhídrico; esta es la acción que ejerce sobre el agua dejando el oxígeno libre y por eso se dice que es oxidante; así se explica por qué destruye muchas sustancias orgánicas vegetales y animales, descolora muchas materias colorantes y es desinfectante.



Algunas veces al reaccionar sobre las sustancias hidrogenadas reemplaza ó sustituye al hidrógeno átomo por átomo produciendo deribados clorados, como sucede con el ácido acético (91). El estudio de estas sustituciones ha sido de gran importancia para la Ouímica.

HIDRATO DE CLORO.—Cuando se somete la disolución saturada de cloro en agua à una temperatura de O.º se forman unos cristales estaddrigos de color planco amarillento (hi-

raday para liquidar el cloro; para ello les desecó rápidamente y les

colocó en el estremo cerrado de un tubo de vidrio de paredes resistentes (fig 13); cerrándole despues á la lámpara y calentando el estremo donde está el hidrato de cloro hasta 30°, este se desdobla en cloro del que una parte se liquida por la presión que él mismo ejerce y agua que queda sobre el cloro líquido; si al mismo tiempo se enfría el otro estremo con hielo y sal, el cloro destila y se condensa en él.



134. Obtención del cloro.-

Por el cloruro sódico, bióxido de manganeso y ácido sulfúrico. Puede obtenerse por el método general; tratando un cloruro por el bióxido de manganeso y ácido sulfúrico se desprende cloro: se emplea siempre el cloruro de sódio (sal común) por ser el más abundante en la naturaleza y por tanto el más barato.

Fig. 13.-Tubo de Faraday.

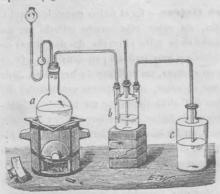
$$\begin{array}{l} 2\text{ClNa'} + \text{MnO}_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Na'}_2 + \text{SO}_4\text{Mn''} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cloruro} \\ \text{de sodro manganeso.} & \text{fúrico.} & \text{súlfato manganeso.} \\ \end{array}$$

La operación se practica en un aparato que consta de un matraz en el que se pone la mezcla de cloruro sódico y bióxido de manganeso (manganesa); por el tubo de seguridad se introduce el ác. sulfúrico; el gás que se desprende se hace pasar por un frasco lavador de tres bocas y se le recoge directamente en frascos llenos de aire; no se le puede recoger sobre agua porque es soluble en ella, ni sobre mercurio porque le ataca; la propiedad de ser más denso que el aire y de tener color, permite apreciar bién cuando los frascos se llenan por completo de gás cloro. Si se le quiere tener bién seco se le hace pasar antes por cloruro de calcio contenido en una probeta de desecar gases.

Por el ácido clorhidrico y la manganesa.—Tambien puede obtenerse en el mismo aparato, por la acción del ácido clorhidrico sobre el bióxido de manganeso:

El poco precio del ácido clorhidrico y de la manganesa hacen que este procedimiento sea muy económico y el más seguido en los laboratorios.

Para preparar la disolución del gás cloro en el agua, se emplea un aparato (fig 14.a) que consta de un matraz a donde se desprende el



gás por una de las reacciones mencionadas, de un frascolavador pequeño b, de tres boças con un poco de agua destilada y de otro c, en el que se coloca el agua donde se ha de disolver el cloro; este frasco debe mantenerse à una temperatura de + 8º para que el agua disuelva la mayor cantidad posible

Fig. 14.—Preparación de la disolución de cloro en el agua. de gás. Esta disolución debe guardarse en frascos de color oscuro pues por la acción de la luz, el cloro se apodera del hidrógeno del agua formándose àcido clorhidrico y el oxígeno queda líbre; à veces se forma además alguno de los oxácidos de cloro. Por esta razón conviene dirigir el gás para disolverle al mismo frasco de color oscuro que ha de servir para conservar la disolución.

135. APLICACIONES DEL CLORO, -En los laboratorios de Química se emplea con mucha frecuencia como oxidante y como clorurante, ya en estado de gás, ya disuelto en agua; en Medicina se emplea como desinfectante por la propiedad que tiene de destruir los miasmas que impurifican la atmósfera de ciertas localidades; en Toxicología se hace uso de él para descomponer los materiales orgánicos que impiden la investigación de algunas sustancias venenosas. Ciertas industrias consumen grandes cantidades de cloro por su propiedad descolorante; por esta razón la industria del cloro es una de las mas importantes y perfeccionada como puede verse en los tratados de Química aplicada.

BROMO-Br'

Peso atómico.... 80. Peso molecular,.... 160.

136. HISTORIA. - Descubierto por Balard en 1826 que le dió el nombre de bromo (de una palabra griega que significa fetidez) por su olor repugnante.

137. Estado en la naturaleza. - No se le ha hallado libre en la naturaleza. Existe en el agua del mar y en algunas aguas salinas en estado de bromuro de magnesio, de potasio y de sodio; se halla tambien en las plantas marinas, en las esponjas y en el aceite de higado de bacalao.

138. Propiedades físicas.— Es el único metaloide líquido á la temperatura ordinaria, de color rojo oscuro mirado por reflexion y rojo granate cuando se le mira al través de dos placas de vidrio; olor muy desagradable y muy irritante; su densidad á 0° es 3,1872; se disuelve poco en el agua, un volúmen de bromo en 33 de agua; esta disolución tiene el color, olor y demás propiedades del bromo, pero más débiles; á 0° deja depositar un hidrato cristalino (Br₂.10H₂0) y actúa sobre ella la luz como sobre el agua de cloro; se disuelve en los alcoholes, en los éteres, en ciertos carburos de hidrógeno, en el cloroformo, en el sulfuro de carbono etc.; estas disoluciones tienen color rojo como el del bromo.

A la temperatura de —24°,5 se solidifica el bromo en una masa cristalina muy frágil de color gris, parecida á la plombagina, se volatiliza á la temperatura ordinaria pero no hierve hasta los 63°, transformándose en un vapor amarillo rojizo cuya densidad es 5,54 y referida al hidrógeno 79,9.

139. Propiedades químicas — El bromo es electro-negativo aunque menos que el cloro; sus afinidades son las mismas que las de este, pero no tan intensas. Es comburente y en atmósferas de su vapor pueden arder algunos cuerpos, como el fósforo, el arsénico y otros, aunque con menos intensidad que en el gás cloro; una cerilla encendida se apaga al introducirla dentro del vapor de bromo; es irrespirable y muy venenoso; ataca rápidamente la piel y las mucosas, produciendo úlceras de dificil curación; su antidoto es la magnesia.

Tiene afinidad para el hidrógeno pero no tanta como el cloro, actuando con menos energía que éste sobre las sustancias hidrogenadas; combinándose volúmen á volúmen con el hidrógeno forma el ácido bromhídrico, desarrollando menos calor que el cloro; forma también compuestos bromados por sustitución como aquel y es descolorante, oxidante y desinfectante. Se combina con el cloro directamente formando dos cloruros de bromo.

140. Obtención.—Se obtiene por el procedimiento general es decir, tratando un bromuro metálico por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico; se emplea generalmente el bromuro potásico:

 $\begin{array}{l} 2 \text{BrK} + \text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_4 \text{H}_2 = \underset{\text{sulfato}}{\text{SO}_4 \text{K}_2} + \text{SO}_4 \text{Mn"} + 2 \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{Br} \\ \text{potásico.} \end{array}$





10po. 93

El aparato que se emplea (fig. 15) consta de una retorta de vidrio en la que se colocan los cuerpos que han de reaccionar y de un recipiente bitubulado enfriado por un chorro de agua fria, donde se condensan los vapores de bromo.

Este cuerpo debe conservarse en frascos bien cerrados, poniendo sobre él una capa de agua ó de ácido sulfúrico, para evitar su evaporación.

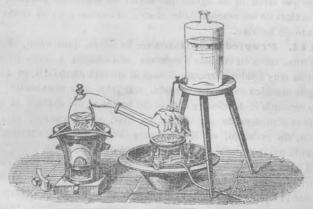


Fig. 15.-Obtención del bromo.

141. APLICACIONES.—En Química se emplea para la preparación de algunos cuerpos, ya por sustitución, ya por doble descomposición; en Medicina se usa raras veces el bromo libre, pero mucho los compuestos que forma; en fotografía (daguerreotipo) se usaba para la preparación de placas sensibles; hoy se emplean los bromuros; en la fabricación de colores artificiales, como en la de la cosina (fluorescina tetrabromada) se consumen grandes cantidades de bromo.

IODO.-I.

Peso del átomo....126.86 (127) Peso de la m

Peso de la molécula.... 253,72 (254)

142. HISTORIA Y SINONIMIA.—Courtois descubrió este cuerpo casualmente en 1811, acerca de cuyo descubrimiento Clement publicó una memoria en 1813. Gay-Lussac y Davy le estudiaron en 1813 y 1814. Se le dió el nombre de yodo por el hermoso color violeta de sus vapores.

143. Estado en la naturaleza.—Se encuentra libre en algunas hullas; en una roca dolomítica en Saxon (Valais), cuyas emanaciones tienen olor muy marcado á yodo; segun Chatin se halla

normalmente en el aire, hecho que otros han negado. Se encuentra en combinación con algunos metales formando yoduros, de los que unos, como los de sodio y magnesio, existen en el agua del mar y de algunas salinas y otros en ciertos minerales. El nitrato sódico del Perú y de Chile contiene un 2 010 de yodo en estado de yoduro y yodato sódicos. En el reino orgánico se le halla también en los séres que viven en las aguas que llevan en disolucion yoduros, en las cenizas de las esponjas y de ciertos moluscos y en el aceite de higado de bacalao.

144. Propiedades físicas.— Es sólido, quebradizo, cristaliza unas veces en láminas ó escamas romboidales y otras en octaedros muy agudos correspondientes al sistema romboidal; su color es gris metálico con lustre acerado, semejante á la plombagina; su olor recuerda el del cloro y algo el del bromo y es análogo al que tiene la atmósfera de las orillas del mar; sabor amargo; es casi opaco, sin embargo, en láminas muy delgadas es algo traslucido dejando pasar rayos violetas; su densidad es 4,146 á 15°.

El agua no disuelve mas que 0,000181 de yodo á 10º pero es lo suficiente para que tome color pardo poco intenso; haciendo descender la temperatura de esta disolución no se forma el hidrato de yodo como en iguales circunstancias se forman los de cloro y bromo; es mucho más soluble en los alcoholes, en los eteres, en ciertos carburos de hidrógeno, como la benzina, en el cloroformo, en el sufuro de carbono; algunas de estas disoluciones tienen coloración amatista; es soluble también en las disoluciones de ciertos yoduros, como el de potasio, y en la del ácido yodhidrico.

El yodo emite vapores violados aún á la temperatura ordinaria; á 113° se funde produciendo un líquido oscuro que hierve entre 175° y 180° dando vapores de un hermoso color violado á los que debe su nombre y cuya densidad es 8,716 y referida al hidrógeno 126,86.

145. Propiedades químicas.—El yodo es cuerpo electronegativo pero menos que el cloro y el bromo; sus afinidades son las mismas que las de estos pero menos enérgicas, escepto para los cuerpos más electro-negativos que él, es comburente, en su vapor, arden algunos cuerpos como el fósforo y el antimonio, pero una cerilla encendida se apaga al introducirla en él; es irrespirable y venenoso; tiñe de amarillo rojizo la piel y otros tejidos desorganizándoles cuando se prolonga el contacto con ellos. Se combina di-

rectamente con el hidrógeno, el cloro y el bromo y con otros muchos cuerpos simples; sustituye al hidrogeno de las sustancías orgánicas, dando los derivados correspondientes; su poder descolorante és débil

El engrudo de almidón toma un color azul oscuro en presencia del yodo porque se forma un yoduro de almidón; esta coloración azul desaparece á 100° y reaparece por enfriamiento, aunque con menos intensidad y siempre que la referida temperatura no se haya prolongado durante mucho tiempo. Para explicar este hecho se han emitido varias hipótesis pero ninguna satisfactoria hasta ahora.

146. Obtención del yodo.—Puede obtenerse por el método general, tratando un yoduro metálico, que en la práctica se emplea el de potasio ó el de sodio, por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico:

Puede servir para esta obtención el mismo aparato (fig. 15) que para la del bromo; el yodo que se deposita en el recipiente, se le sublima de nuevo y se desecan los cristales sobre fragmentos de bizcocho de porcelana ó sobre ladrillos.



Fig. 16.—Purificación del yodo por sublimación.

En la industria se extrae el yodo que contienen los nitratos sódicos impuros del Perú y de Chile, tratando sus disoluciones primero por gás sulfuroso, para transformar el yodato sódico en yoduro, y despues por la cantidad necesaria de cloro para descomponer este yodaro y el que ya contenia el nitrato; el yodo que se sedimenta se

96 FLUOR.

le sublima en retortas de barro CC (iig. 16) colocadas en baño de arena B; los vapores de yodo se condensan en recipientes A A., que

tienen un falso fondo, donde cristalizan (1).

147. APLICACIONES — Se emplea en Química como reactivo por ejemplo para la sulfhidrometría (2007); en Medicina es uno de los agentes terapéuticos de mas valor; la industria consume grandes cantidades de yodo para fabricar ciertos productos.

FLUOR,-FI

Peso atómico... 19. Peso molecular.... 38.

148. HISTORIA Y SINONIMIA. — Ampere fué el primero que consideró á este cuerpo como simple y halógeno, denominándole *futoro* (destructor) por sus propiedades; posteriormente se le ha dado el nombre de *fluor* por existir en el espato fluor.

149. Estado en la naturaleza.—Se encuentra combinado con el calcio en el fluoruro cálcico (espato fluor), en la cryolitha (fluoruro doble de sodio y aluminio), en el fluoruro de cerio y en otros minerales; en el reino vegetal se le halla en los tallos de las gramíneas y de las equisectaceas: en el organismo animal, en los huesos, sobre todo en los dientes, en la saugre, en la orina, en la leche, etc. Según Wilson y Niklés el fluor es uno de los cuerpos

más repartidos en la naturaleza.

150. Propiedades.—No habiéndosele aislado en condiciones de poderle estudiar no se conocen sus propiedades, haciéndose suposiciones acerca de ellas, fundadas en las analogías de sus compuestos con los del cloro, bromo y yodo. Dumas fijándose en que su peso atómico es menor que el del cloro y siendo este gaseoso, supuso que el fluor debe serlo también. Su energía química es mayor que la del cloro puesto que ataca con rapidez à todos los metales y à muchos compuestos, entre los que deben citarse la silice y los silicatos y por lo tanto al vidrio.

Apesar de que son grandes las analogías entre los fluoruros y los cloruros correspondientes, existen sin embargo diferencias entre ellos, en las que se han fandado algunos para suponer que el finor

debe figurar en otro grupo que el de los cuerpos halógenos.

151. Tentativas hechas para aislar el Fluor.—Desde la época de Davy, que fué el primero que intentó aislar este cuerpo, hasta nuestros dias, son muchos los químicos que se han ocupado de resolver este problema sin resultado satisfactorio hasta ahora, apesar de haber seguido procedimientos muy diferentes. Deben citarse entre otros à Aimé, los hermanos Knox, Louyet, Fremy, cuyas tentativas han sido varias, Kaemmerer, Thomas, etc.

Compendio de las lecciones de Química general explicadas en la Universidad da Barcelona por el Dr. D. José Ramón de Luanco,—Barcelona, —1879.—pág. 76.

27 Delante

⁽¹⁾ El ilustrado catedrático de Química general de la Universidad de Barcelona, Dr. Luanco, propone para extraer el yodo un procedimiento muy económico que consiste en tratar por sulfato cúprico anhídro los yoduros procedentes de la incineración de ciertas algas, calentando la mezcla en retortas de barro lo suficiente para que se desprenda el yodo: $21M + 2SO_4Cu^* = SO_4M_o + SO_4Cu_o + 2I$

Compuestos que forma el hidrógeno con los cuerpos halógenos.

152. Caractéres generales de los hidrácidos.—El hidrógeno se combina con los cuerpos halógenos, formando con cada uno de ellos un solo compuesto (1) de un atómo ó un volúmen del halógeno con otro de hidrógeno, de cuyo hecho se deduce su calidad de monodínamos. La série de estos compuestos es la siguiente:

FIH = ácido fluorhídrico ó fluórido hídrico.

CIH = clorhídrico ó clórido

BrH = » bromhídrico ó brómido »

IH = > yodhídrico 6 yodido

Estos cuatro cuerpos, como indica su nombre, son hidrácidos; enrogecen fuertemente las tinturas azules vegetales, neutralizan las bases formando la sal halógena correspondiente, que también puede resultar de la sustitución directa de su hidrógeno por los radicales metálicos, y son monobásicos. Si el metal que sustituye á su hidrógeno tiene una dinamicidad superior á uno, necesitan reunirse tantas moléculas del hidrácido como unidades tenga aquella, según ha podido verse en la obtención del hidrógeno por medio del zinc y del ácido clorhídrico, (124). Son gaseosos á la temperatura y presión ordinarias, incoloros muy solubles en el agua, con la que forman hidratos bien definidos; dan humos blancos cuando se ponen en contacto con el aire húmedo y sus disoluciones tienen los caractéres de los ácidos.

153. Procedimiento general para prepararles.— Se les puede preparar por un procedimiento general que consiste en tratar una sal halógena por el ácido sulfúrico:

AM' + SO₄H₂ = SO₄HM' + AH.

sal ácido sulfato del hidráhalógena sulfúrico metal M'. cido.

Este método hay que modificarle cuando se trata de aplicarle á los ácidos bromhídrico y yodhídrico, por la propiedad que tienen de reaccionar sobre el sulfúrico, como se verá al tratar de ellos en particular.

ÁCIDO CLORHÍDRICO-CIH.

Peso molecular.... 36,46.

154. HISTORIA V SINONIMIA,—Se cree que Basilio Valentin (siglo XV)

(1) En la Academia de Ciencias de París (26 de Julio de 1880) presentó Berthelot una memoria sobre la disolución del cloro en el agua, en la que ocupándose de la solubilidad de dicho gás en las disolucienes concentradas de ácido clorhídrico y del calor desprendido al efectuarse supone que es posible se forme un tricloruro de hidrógeno.

fué el primero que conoció este cuerpo. Glauber le desprendió al preparar el sulfato sódico (sal de Glauber). Su conocimiento exacto puede decirse que data del año 1772 en que le estudió Priestley; despues se han ocupado de su estudio Gay-Lussac, Thénard, Davy, Bineau y Faraday y posteriormente Hofmann. Ha recibido los nombres de espíritu de sal, ácido marino, ácido muriatico, ácido hidroclórico, ácido clorhídrico, y clórido hídrico.

91

155. Estado en la naturaleza.—Existe libre en los gases que exhalan los volcanes en actividad; disuelto en el agua del rio Vinagre que nace en las inmediaciones de un volcan en la cordillera de los Andes (América del Sur) (1); en el jugo gástrico del hombre y de los mamíferos y en el producto segregado por las glándulas salivares del Dolium galea.

156. Propiedades físicas.—Es un gás que á -80º ó á la temperatura de 10° y presión de 40 atmósferas se transforma en un líquido incoloro, cuya densidad es 1,27; aún no se ha conseguido solidificarle: no tiene color, olor sofocante y sabor muy ácido; su densidad es 1,278 y referida al hidrógeno 18,23; muy soluble en el agua, un volúmen de esta à +8º puede disolver 480 volúmenes de este gás y 458 volúmenes á +15°; esta grán solubilidad se demuestra por varios medios; si se tiene una probeta llena de gás ácido clorhídrico colocada en una copa con mercurio sobre el cual se echa agua y se levanta aquella hasta que su boca se ponga en contacto con el agua, se precipita esta con rapidez dentro de la probeta, chocando contra la pared superior, que puede romperse si no es bastante resistente, pero si el gas està mezclado con algo de aire la velocidad disminuye mucho. El experimento puede disponerse de la siguiente manera: se llena de gas ácido clorhídrico un frasco A. (figura 17) cuya boca se cierra con un tapón atravesado por un tubo de vidrio uno de cuyos estremos, el que corresponde al interior del frasco, termina en orificio casi capilar; introduciendo el otro en un vaso B que contenga agua y rompiendo con unas pinzas su estremidad cerrada, entra aquella en el frasco en forma de surtidor hasta que le llena por completo; tiñendo el agua con tintura azul de tornasol, toma color rojo intenso al penetrar en el frasco, con lo que se demuestra al mismo tiempo

⁽¹⁾ En cada litro de agua del rio Vinagre ha hallado Boussingault 1,217 grm. de ácido clorhídrico, que conocido el caudal de agua de dicho rio (34.785 metros cúbicos cada 24 horas) equivale á 42,450 kilógramos de ácido clorhídrico por día.

la cualidad de ácido enérgico del gás clorhídrico, propiedad de que participan sus disoluciones en el agua, como se verá mas adelante.

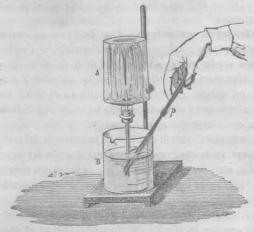


Fig. 17.-Solubilidad del ác. clorhidrico en el agua.

La disolución saturada de ácido clorhídrico marca 24.°5 en el areómetro de Bé, tiene una densidad de 1,21 y corresponde á la fórmula CIH, 3H,O; calentándola hasta 110º pierde parte del gás ydestila un ácido de1,1 dens. que corresponde à ClH,8H,O. En cambio sometida à -30° no se con-

gela, pero si manteniendo su temperatura à -22° se hace llegar à ella una corriente de gàs àcido clorhídrico, se forman cristales cuya composición es ClH, $2H_2O$, fusibles à 18° con desprendimiento de àcido clorhídrico. Estos cuerpos reciben el nombre de *hidratos* de este àcido.

Disociación del acido clorhídrico.—Este cuerpo que resulta de la unión del cloro con el hidrógeno, desprendiéndose 22 calorías, es un compuesto estable. Puede sin embargo disociarse à unos 1500°, como lo demostró H. Sainte-Claire Deville en el aparato (figura 18) que él



Fig. 18.-Tubo para la disociación del ác. clorhídrico. el interior de este tubo se

llamaba tubo caliente y frio. Consta de un tubo de porcelana P,P que se calienta al rojo blanco en un hornillo rectangular; por su eje pasa otro tubo de latón plateado L,L de unos 8 m.m. de diámetro cuya superficie plateada se cubre de una lijera capa de mercurio; por el interior de este tubo se

hace circular constantemente agua fria que mantenga sus paredes á unos 10°; por el espacio intertubular se hace pasar una corriente de gás ácido clorhídrico por medio de los tubos TT; recogiendo el gás que sale del aparato y absorbiendo el ácido clorhídrico, se demuestra que existe hidrógeno libre; en cambio en la superficie del tubo de latón se ha formado algo de cloruro mercurioso y cloruro de plata á espensas del cloro que ha quedado libre. La electricidad también descompone el ácido clorhídrico en sus elementos.

157. Propiedades químicas.—Este ácido es un cuerpo muy electro-negativo, no es comburente ni combustible; una cerilla encendida se apaga al penetrar en una probeta llena de dicho gás y este no arde; no sirve para la respiración, siendo un veneno muy activo lo mismo en estado gaseoso que disuelto en el agua; sus efectos pueden contrarestarse empleando como antídoto una lechada de magnesia y en casos urgentes agua con ceniza.

Ya se ha dicho (92) que Gerhardt consideró à la molécula del ácido clorhídrico como uno de los tipos químicos y refirió à ella las de los cloruros, bromuros, etc., pero que este tipo no era necesario porque puede referirse al hidrógeno en el que uno de los átomos ha sido reemplazado por el cloro.

El ácido clorhídrico no ejerce ninguna acción que merezca consignarse sobre los cuerpos estudiados anteriormente. Mas adelante se verán las que ejerce sobre algunos cuerpos simples y compuestos, algunas de las cuales son de mucho interés.

158. Preparación. - Se le prepara por el procedimiento ge-

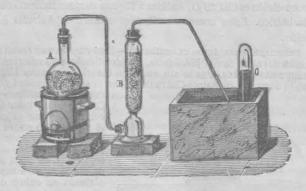


Fig. 19.—Preparación del gas ácido clorhídrico seco.

neral (153) tratando un cloruro por el ácido sulfúrico. Siendo el cloruro sódico el más abundante en la naturaleza se le emplea para esta preparación lo mismo en los laboratorios que en la industria.

La reacción que tiene lugar en los aparatos de vidrio que se emplean en los laboratorios, es la siguiente:

ClNa+SO₄H₂=SO₄HNa+ClH.
cloruro
sódico.
sulfato áciácido clorhídrico

El aparato es el que representa la figura 19; se compone de un matraz de vidrio A, cerrado con un tapón por el que penetra un tubo que le pone en comunicación con una probeta B de desecar gases, que contiene fragmentos de cloruro cálcico; el gás se recoge en probetas C, colocadas en la cuba hidrargiro-neumática; en el matraz se coloca

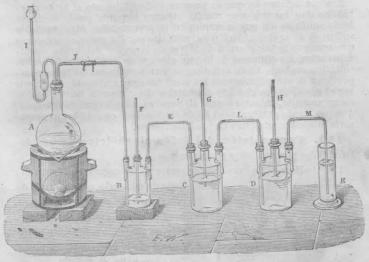


Fig. 20.—Aparato de Woulf para preparar la disolución de ácido clorhídrico en agua. la sal común decrepitada, y mejor aún fundida y en pequeños fragmentos, y encima se echa el ácido sulfúrico; la reacción comienza en frio pero despues hay que auxiliarla por el calor.

Si se quiere disolver el gas en agua hay que valerse del aparato de Woulf (fig. 20) que se compone de el matraz A en donde se produce el gás por la reacción anterior y cuya boca está cerrada con un tapón en el que ajustan un tubo de seguridad I en forma de S, por el que se vierte el ácido sulfúrico sobre la sal común, y otro de desprendimiento J que comunica con un frasco lavador pequeño de tres bocas B, en el que se pone un poco de agua destilada, y este á su vez

con otros dos mayores C y D, también de tres bocas, que contienen el agua donde se ha de disolver el gás; los tubos por los que llega éste no deben penetrar más que unas líneas debajo de la superficie de aquella, porque la disolución es más densa que el agua destilada.

En la industria emplean para esta preparación los mismos cuerpos pero como la reacción se verifica en cilindros de hierro en los que la temperatura puede elevarse mucho más que en las vasijas de vidrio, la misma cantidad de ácido sulfúrico reacciona sobre doble cantidad de cloruro sódico, produciéndose sulfato neutro de sodio en vez de sulfato ácido:

$2CINa + SO_4H_2 = SO_4Na_9 + 2CIH$.

Las condiciones en que se prepara industrialmente el ácido clorhídrico dan lugar à que resulte siempre impuro; puede contener ácido sulfúrico del que se emplea en su preparación; algo de ácido sulfuroso de la desoxidación del sulfúrico por las materias orgánicas que contiene la sal; cloruro de hierro de la acción del ácido clorhídrico sobre los cilindros de hierro; cloruro de arsénico, si el ácido sulfúrico contenía ácido arsénico; materias orgánicas de las que impurifican la sal y finalmente las sales del agua empleada para disolver el gás. Por eso el ácido clorhídrico del comercio tiene siempre color amarillo, mientras que el puro es completamente incoloro. Aunque puede purificarse el ácido clorhídrico, es más breve prepararle directamente puro en los laboratorios.

159. Composición del ácido clorhídrico.—Puede determinarse por análisis y por sintesis.

1.º Análisis. - Se introduce en una probeta encorvada (figura 21)



Fig. 21.—Análisis del ácido clohídrico por el potasio.

llena de mercurio, un fragmento de potasio ó de sodio, despues se hace penetrar un volúmen conocido de gás ácido clorhídrico puro; calentando la probeta en el punto donde se halla el potasio, este se combina con el cloro sustituyendo al hidrógeno que queda libre, siendo su volúmen exactamente la mitad del que ocupaba el gás ácido clorhídrico; de aqui se deduce que está formado por la combinación de

volúmenes iguales de cloro é hidrógeno, unidos sin condensación; ahora bien

si de 1.2780 ó de 18,23 densidades del ácido clorhídrico. se resta 0,0346 ó 0,50 mitad de la densidad del hidrógeno quedarán 1,2434 ó 17,73 mitad de la densidad del cloro.

Luego en un volúmen de gás ácido clorhídrico hay 1/2 volúmen de cloro y 1/2 de hidrógeno; pero como en este caso volúmen y átomo son sinónimos, resulta que la menor cantidad de cloro y de hidrógeno que pueden unirse para formar el ácido clorhidrico es un átomo ó un volúmen de cada uno de ellos y por consiguiente que la molécula de aquel contiene dos volúmenes.

2.º Sintesis. - Para determinar por síntesis la composición del ácido clorhídrico puede emplearse, entre otros, el siguiente procedimiento:



Fig. 22 -Síntesis del ácido

se toma un frasco de vidrio B (fig. 22) lleno de cloro seco y cuyo cuello esté esmerilado; sellena de hidrógeno un matraz de vidrio A, de la misma capacidad, cuyo cuello ajuste exactamente à la boca del matraz; se expone el aparato à la luz difusa hasta que desaparezca el color verde del cloro y por último á los rayos solares para terminar la combinación de ambos gases; abriendo el aparato dentro de agua salada, que no disuelve ni al cloro ni al hidrógeno y si al ácido clorhídrico, se observa que se llena completamente de agua, lo que demuestra que los dos gases se han combinado en volúmenes

iguales, resultado idéntico al obtenido por el análisis.

160. APLICACIONES DEL ÁCIDO CLORHÍDRICO. - Son muy numerosas é interesantes; es uno de los reactivos más empleados en Química, generalmente disuelto en agua: en farmacia se emplea para preparar muchos medicamentos; en Medicina se usa también, rara vez en estado de gás, mas frecuentemente disuelto en mucha agua constituyendo la limonada clorhídrica; la industria y las artes le emplean en grán número de casos, tales como en la fabricación de algunos cloruros, en la extracción de la gelatina de los huesos, para limpiar las superficies de algunos metales antes de soldarlos etc., etc.

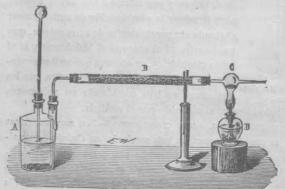
161. Cloruros. - Se dá este nombre á los cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido clorhídrico por radicales electro-negativos ó electro-positivos, simples 6 compuestos; por lo tanto los cloruros pueden ser electro-negativos, (clóridos) y electro-positivos. Si el hidrógeno es reemplazado por los metales resultan los cloruros metálicos, que corresponden al grupo de las sales halógenas y á ellos más principalmente se refieren las propiedades y caractéres generales que se van á exponer, 'que facilitarán considerablemente el estudio particular de estos compuestos.

Muchos se hallan en la naturaleza, como el de sodio, potasio, magnesio, plata, plomo etc.; otros son artificiales.

Son casi todos sólidos, algunos líquidos; solubles en el agua escepto los de plata, plomo, mercurioso y thalio; algunos de los obtenidos por via seca, como el cloruro crómico, son tambien insolubles; pocos son solubles en el alcohol y en los demás disolventes neutros. Casi todos son fusibles y volátiles; por la acción del calor se descomponen algunos separándose parte ó todo su cloro, y otros se desdoblan en ácido clorhídrico y óxido del radical, si están hidratados; la luz actúa sobre ciertos cloruros, como el de plata, descomponiéndolos; la electricidad separa el cloro del radical.

El hidrógeno, por la gran afinidad que tiene para el cloro, puede descomponer parcial ó totalmente algunos cloruros dando orígen á un compuesto menos clorurado ó á la separación completa del metal; esta acción se verifica á temperatura elevada, en el aparato figura 23; el cloruro se coloca en una esfera de





vidrio poco fusible C que se calienta con la lámpara D. El cloro actúa sobre ciertos cloruros produciendo compuestos mas clorurados.

Pue de n prepararsepor combinación

Fig. 23.—Reducción de algunos cloruros por el hidrógeno. combinación directa del cloro con el radical (cloruros de fósforo, cloruro férrico); por la acción del cloro á temperatura elevada sobre algunos óxidos y carbonatos; por la del ácido clorhídrico sobre los metales, los óxidos, los sulfuros, los carbonatos etc, (cloruro estannoso, cloruro manganoso, cloruro cálcico); atacando por el agua régia ciertos metales, como el oro, el platino etc.; haciendo actuar el carbón y el cloro simultáneamente á una temperatura alta sobre algunos óxidos (cloruro crómico); los insolubles por precipitación (cloruros de plata, de plomo, mercurioso y de thalio.)

'Se caracterizan por bastantes reacciones: tratándoles por bióxido de manganeso y ácido sulfúrico desprenden cloro (134); con el ácido sulfúrico desprenden ácido clorhídrico; mezclados con bicromato potásico y ácido sulfúrico y calentando, desprenden vapores rojos intensos de ácido cloro-crómico, que se condensan en un líquido de color rojo parecido al del bromo; con las sales de plata dan los solubles un precipitado blanco en forma de grumos parecidos á los que forma la leche cuando se corta, cuyo precipitado es insoluble en el ácido nítrico, muy soluble en el amoniaco y se ennegrece por la acción de la luz; precipitan con las sales mercuriosas y el precipitado es tambien blanco cuajoso y se vuelve negro añadiendo amoniaco; con las sales de plomo y de thalio dan los cloruros, precipitados blancos pulverulentos. Todos estos precipitados les produce también el ácido clorhídrico.

Los cloruros forman un grupo de cuerpos bastante numeroso y tienen muchas aplicaciones, como se verá al estudiarlos particularmente.

ACIDO BROMHIDRICO-BrH.

Peso molecular. . . . 84.

162. HISTORIA Y SINONIMIA. — Descubierto por Balard; se le conoce también con los nombres de ácido hidrobrómico y de brómido hídrico; no existe libre en la naturaleza.

163. Propiedades lísicas y químicas.—Es un gás que puede líquidarse á—69° y solidificarse á—73°; incoloro, de olor sofocante y sabor ácido intenso; es 2,71 más denso que el aire y 40,5 que el hidrógeno; muy soluble en el agua (á+10° un volúmen de agua disuelve 600 de ácido bromhídrico) al disolverse en ella desarrolla bastante calor por que forma varios hidratos, y la disolución es incolora y dá humos al aire si está concentrada; el calor le disocia como al ácido clorhídrico; la luz no le altera.

Es muy electro-negativo aunque menos que el ácido clorhídrico; no es comburente ni combustible y no sirve para la respiración siendo peligroso el respirarle; es un ácido enérgico y monobásico que forma muchos derivados por sustitución de su hidrógeno. El cloro le descompone formando ácido clorhídrico y dejando el bromo en libertad, pero si hay esceso de cloro se combina también con el bromo para formar cloruro de bromo; descompone los cloruros desprendiendo ácido clorhídrico (26).

164. Preparación.—Puede formarse este cuerpo combinando directamente el vapor de bromo con el hidrógeno con desarrollo de 13,5 calorías; se facilita esta combinación introduciendo en la mezcla

gaseosa una espiral de hilo de platino que se mantiene al rojo por medio de una corriente eléctrica.

No puede emplearse para obtenerle el procedimiento general (153) porque el ácido bromhidrico reacciona sobre el sulfúrico formando agua y gás sulfuroso y quedando bromo libre, según se expresa en las reacciones siguientes:

1.a BrK +
$$SO_4H_2 = SO_4$$
 HK + BrH.
bromuro sulfato ácido ác. brom-
de potasio. hídrico.
2.a $2BrH + SO_4H_2 = 2H_2O + SO_2 + Br_2$
gas sulfato ácido ác. brom-
de potasio. hídrico.

Por esta razón se modifica el procedimiento ya sustituyendo el ácido sulfúrico por el fosfórico, ya valiéndose de un bromuro que se descomponga por la acción del agua, como el tribromuro de fósforo:

$$Br_5Ph + 3H_2O = PhO_5H_5 + 3BrH.$$
tribromuro de fósforo.
de fósforo.
de fósforo.

El aparato que se emplea (fig. 24); está compuesto de un tubo, A,

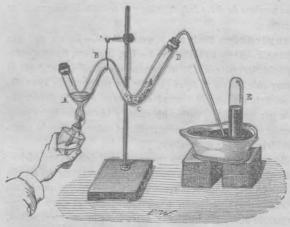


Fig. 24.—Preparación del ácido bromhídrico.

B, G, D formandozigzag; en el ángulo A se coloca el bromo v en C fragmentos pequeños de fósforo interpuestos con trozos de vidrio humedecidos con agua; uno

de los estremos del tubo está cerrado con un tapón y el otro *D* tiene ajustado un tubo de desprendimiento para recoger el gás en probetas *E* colocadas en la cuba hidrargiro-neumática. Se calienta el bromo y su vapor al ponerse en contacto con el fósforo forma el bromuro de fósforo, que es descompuesto inmediatamente por el agua, originando

la reacción que se ha expresado. Puede prepararse también por la acción del bromo sobre la parafina á 180.º

165. Análisis.—Se practica como el del ácido clorhídrico, obteniéndose los mismos resultados; es decir, que está compuesto de un volúmen ó un átomo de vapor de bromo y otro volúmen igual ó un átomo de hidrógeno, unidos sin condensación, siendo la molécula del ácido bromhídrico, BrH.

166. Bromuros.—Se definen como los cloruros y se pueden suponer derivados del ácido bromhídrico como tipo secundario del clorhídrico. Los electro-negativos reciben el nombre de *brómidos*.

Muy análogos á los cloruros por su composición y por sus propiedades difieren sin embargo en que resisten menos la acción del calor. Son insolubles en el agua los de plata, plomo, mercurioso, thalio, paladio y cuproso; el alcohol disuelve algunos. El hidrógeno les descompone á una elevada temperatura con más facilidad que á los cloruros correspondientes; el cloro desaloja el bromo de los bromuros dejándole en libertad; el ácido clorhídrico les ataca formando cloruros y desprendiéndose ácido bromhídrico.

Se preparan los bromuros por los mismos procedimientos que los cloruros, con solo reemplazar en aquellos el cloro y el ácido clorhídrico, por el bromo y el ácido bromhídrico respectivamente.

Se caracterizan por algunas reacciones importantes; con el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico desprenden bromo que se reconoce por su color y por su olor fétido; con el ácido sulfúrico desprenden también bromo; con el agua de cloro, no empleada en esceso, dejan libre el bromo, que tiñe de color pardo rojizo el agua, que se disuelve en el éter, en el sulfuro de carbono y en el cloroformo tiñendolos de color rojo más ó menos intenso y dá al engrudo de almidón una coloración amarilla; dán precipitados con las sales de los metales cuyos bromuros son insolubles, siendo el bromuro argéntico blanco, ligeramente amarillento, en forma de grumos, se ennegrece por la acción de la luz y algo soluble en el amoniaco.

Algunos bromuros reciben aplicaciones interesantes en Química, en Medicina y en las artes.

ÁCIDO YODHÍDRICO—IH.

Peso molecular. . 128.

167. HISTORIA Y SINONIMIA. — Fué preparado la primera vez por Gay-Lussac; recibe también los nombres de ácido hidroyódico y de yódido hidrico. No se le ha hallado libre en la naturaleza.

168. Propiedades físicas y químicas.—Es gaseoso; Fa-

raday consiguió transformarle en un líquido amarillento por la acción combinada de un descenso de temperatura y de un aumento de presión; á —55° se solidifica; es incoloro, de olor sofocante y sabor muy amargo; su densidad es 4,443 y 64 referida al hidrógeno; es muy soluble en el agua, un volúmen de esta á +10° disuelve 425 volúmenes de ácido yodhídrico y la disolución tiene las propiedades del gás, es incolora y dá humos blancos al aire, siendo su densidad à la mayor concentración 1,7; se altera con facilidad separándose el yodo del hidrógeno y tomando color oscuro, por lo que es difícil tener dicha disolución completamente incolora; algunas veces deja depositar cristales de yodo muy voluminosos.

El calor le descompone separando sus dos elementos; si está disuelto en agua se desprende parte del gás y á la temperatura de 125º destila un líquido cuya composición es (IH)₂11H₂O; la luz y la electricidad también le descomponen.

Es electro-negativo; no es comburente ni combustible y tampoco sirve para la respiración siendo nocivo y deletéreo; es monobásico, menos enérgico que el bromhídrico y dá origen por sustitución à los mismos derivados que éste y el clorhídrico El cloro y el bromo se apoderan de su hidrógeno dejando el yodo en libertad y formando ácido clorhídrico ó bromhídrico respectivamente y si hay cloro ó bromo en esceso puede formarse cloruro ó bromuro de yodo; ataca à muchos metales y entre ellos al mercurio.

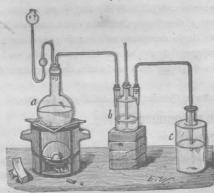
169. Preparación.—El vapor de yodo y el hidrógeno pueden combinarse para formar el ácido yodhídrico siempre que la mezcla de ambos cuerpos atraviese por un tubo calentado al rojo ó se pone en presencia de negro de platino ligeramente calentado; esta combinación se verifica con absorción de calor (—8 calorías).

Puede prepararse por el método general, tratando el yoduro bárico por el ácido sulfúrico en cantidad que no esceda de la necesaria, porque reacciona sobre el ácido yodhídrico de la misma manera que el bromhídrico. Para evitarlo puede sustituirse el ácido sulfúrico por el fosfórico.

Es preferible valerse del triyoduro de fósforo, que como el tribromuro, se descompone por la acción del agua dando los ácidos fosforoso y yodhídrico:

El aparato que se emplea es un tubo cerrado por uno de sus estremos en el que se colocan en capas alternadas cristales de yodo, pequeños fragmentos de vidrio y trocitos de fósforo, todo ello humedecido con agua; al estremo abierto se adapta un tubo de desprendimiento para recogerle en frascos bién secos; no puede recogerse en la cuba hidroneumática por su gran solubilidad en el agua, ni en la hidrargiro-neumática, porque ataca al mercurio.

Si se le quiere tener en disolución acuosa no hay más que dirigir el gás á un frasco con agua destilada, cuidando que el tubo de desprendimiento no penetre más que unas líneas dentro del líquido. Para esta preparación es preferible emplear el procedimiento de Sainte Claire Deville que consiste en calentar una disolución concentrada de yoduro potásico, yodo y fósforo.



Si se quiere preparar una disolución poco concentrada de ácido yodhídrico, no hay más que dirigir una corriente de hidrógeno sulfurado obtenido en el matraz a (fig. 25) como se dirá más adelante, y lábado en el frasco b, sobre agua que tenga en suspensión yodo, colocada en un frasco c; se deposita mucho azufre que

Fig. 25.—Preparación del ác. yodhídrico disuelto enagua, se separa por filtración, después de hervir el líquido para desalojar el esceso de hidrógeno sulfurado; la reacción es:

$$I_e + SH_e = 2IH + S$$

170. Análisis.—Se analiza como los ácidos clorhidrico y bromhídrico obteniéndose los mismos resultados, es decir, que está formado por un volúmen (un átomo) de vapor de yodo y un volúmen igual (otro átomo) de hidrógeno, unidos sin condensación, siendo por lo tanto su melécula IH.

171. Yoduros. - Se consideran como derivados de la sustitución del

hidrógeno del ácido yodhídrico por los radicales; los electro-negativos reciben el nombre de yódidos.

Son insolubles en el agua los de plata, plomo, mercurioso, mercúrico, thalio, bismuto, cuproso, paladio, oro y platino; algunos se disuelven en el alcohol. Muy análogos á los cloruros y bromuros, son sin embargo menos volátiles, menos solubles y se descomponen más fácilmente por el calor; el hidrógeno los reduce al rojo escepto á los de los metales alcalinos y alcalino-térreos; el cloro y el brome los descomponen separando el yodo y formando cloruro ó bromuro; las disoluciones de algunos yoduros tienen la propiedad de disolver al yodo, tomando una coloración oscura. Los ácidos clorhídrico y bromhídrico atacan á los yoduros separando ácido yodhídrico.

Se preparan lo mismo que los cloruros y bromuros.

Se caracterizan por la propiedad de desprender vapores violados de yodo cuando se les trata por bióxido de manganeso y ácido sulfúrico ó por este solo, con el agua de cloro no empleada en esceso, dejan libre el yodo, que dá con el engrudo de almidón un compuesto azul (yoduro de almidón), y que se disuelve en el sulfuro de carbono y en el cloroformo, tiñéndolos de un color amatista característico; dán precipitado blanco amarillento en forma de grumos con las sales de plata: precipitado rojo escarlata con las mercúricas; verde súcio con las mercuriosas y amarillo con las de plomo; estos precipitados son los yoduros de los referidos metales.

Muchos yoduros son usados en Química, en Medicina y en las artes.

ÁCIDO FLUORHÍDRICO-FIH.

Peso molecular. . . 20.

172. HISTORIA Y SINONIMIA.—En el siglo XVII se le empleaba en Nuremberg para grabar sobre el vidrio, sin conocer su verdadera naturaleza, Scheele (1771) fué el primero que preparó el ácido fluorhídrico acuoso, dándole el nombre de ácido fluórico ó phtórico, porque creyó que era una combinación de fluor ó pthoro y de oxígeno. En 1810 Gay-Lussac y Thénard demostraron que el ácido fluorhídrico anhidro no contenía oxígeno y que estaba formado por la unión del fluor y del hidrógeno.

173. Propiedades fisicas.—El ácido fluorhídrico anhidro es un líquido muy movible à +15°, incoloro, de un olor fuerte, pícante, sabor quemante insoportable; su densidad es 0,988 à +12°,5; vertido sobre agua produce un ruido como el de un hierro al rojo, debido à la gran avidéz que tiene para aquella, à la cual se debe que dé humos blancos muy espesos en el aire húmedo; al disolverse en el agua pro-

duce 11,8 calorías; á -45° no se solidifica; hierve á $+19^{\circ}$,4 transformándose en un gas incoloro y diáfano cuando está bien seco, cuya densidad es 0,693 y 10 referida al hidrógeno.

La disolución acuosa más concentrada de ácido fluorhídrico tiene caractéres muy parecidos á los del ácido en estado líquido; su densi dad es 1,06; hierve entre +15° y +30° y no se solidifica á -40°; vertida sobre agua produce tambien ruido, desarrolla bastante calor (4,5 calorías) y forma un hidrato de la fórmula FIH, 2H₂O cuya densidad es 1,15, hierve á 120° y destila sin cambiar de composición.

174. Propiedades químicas.—Es un ácido muy enérgico, que ataca á muchos cuerpos simples y compuestos inorgánicos y orgánicos, actuando sobre ellos el fluor, apesar de la gran afinidad con que está combinado con el hidrógeno. No es combustible ni respirable, siendo sus vapores muy deletéreos, producen mucha sofocación, tós muy fuerte, malestar insoportable y por último la muerte después de grandes sufrimientos. Cuando se pone en contacto de la piel produce úlceras muy dolorosas de dificil curación (1). De las acciones de este ácido la más interesante es la que ejerce sobre el vidrio, por las aplicaciones que de ella se hacen, cuya acción se explica por la que ejerce sobre el ácido silícico, uno de sus principales componentes, al que transforma en agua y fluoruro de silicio; por eso no pueden emplearse vasijas de vidrio para recoger el ácido fluorhídrico. En estado gaseoso y completamente seco le ataca dificilmente.

175. Preparación.—El ácido fluorhídrico anhidro se prepara calentando el fluorhidrato de potasio, cristalizado y seco, en una retorta de platino, que comunica con un recipiente también de platino, rodeado de una mezcla frigorífica (Fremy); se desdobla en fluoruro potásico y ácido fluorhídrico:

FIH, FIK = FIK + FIH. fluorhidrato fluoruro ác. fluorde potasio. potásico. hídrico.

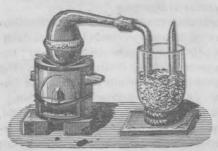
También puede obtenerse este ácido anhidro deshidratando el acuoso, por medio del anhidrido fosfórico.

El ácido fluorhídrico acuoso se prepara por el procedimiento general (153) valiéndose del fluoruro de calcio y del ácido sulfúrico:

$$Fl_2Ca$$
" + SO_4H_2 = SO_4Ca " + $2FlH$ sulfato cálcico.

Kester ha propuesto para curarlas las lociones con acetato amónico ó con amoniaco caústico.

El aparato que se emplea (fig. 26) es una retorta de plomo compuesta de dos partes que ajustan perfectamente, á la que se adapta un



recipiente también de plomo, en forma de tubo en *U* que se introduce en una mezcla frigorífica; colocados el fluoruro de calcio en polvo y el ácido sulfúrico en la prímera mítad de la retorta, ajustadas las dos mitades y el recipiente, tapando las junturas con un lodo carsos para para primera mitad

Fig. 26.—Aparato para preparar et ác. fluorhídrico. un lodo graso, para evitar la fuga de gases, y calentando para favorecer la reacción, se condensa en el recipiente un líquido incoloro, fumante al aire, que es el ácido fluorhídrico acuoso, pues si bién en la reacción no figura el agua, por este medio nunca se le puede tener exento de ella. El ácido así obtenido, que siempre es impuro, se conserva en un frasco de plomo ó de gutapercha.

- 176. Análisis.—No se le puede analizar directamente por ser tan corrosivo, pero por analogía se admite que tiene la misma composición que los ácidos clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico, y por lo tanto se le supone formado por un átomo de fluor y otro de hidrógeno, siendo su molécula FIH.
- disgregar algunos silicatos. Su uso más importante es para grabar sobre el vidrio; al efecto se cubre la superficie de este con una capa delgada de un barniz que se obtiene fundiendo 4 partes de cera amarilla y 1 parte de esencia de trementina; se dibuja sobre aquella lo que se desea grabar, de manera que se ponga el vidrio al descubierto; se expone á los vapores de ácido fluorhídrico si el grabado ha de ser opaco ó se impregna de su disolución si ha de ser trasparente, dejándole actuar el tiempo suficiente para que ataque al vidrio; después se separa la capa de cera, calentando ligeramente y limpiándole con un lienzo.
 - 178. Fluoruros. Se definen como los cloruros, bromuros y yoduros, con los que tienen bastantes analogías y de los que son isomorfos; están menos estudiados que aquellos. Algunos son gaseosos, como el de boro y el de silicio; los de los metates alcalinos y el de plata son solubles en el agua; los demás son insolubles ó poco solubles; se funden con facilidad la mayor parte y

los electro-negativos son volátiles; los anhidros no se descomponen por la acción del calor, pero sí los hidratados, dando un óxido y ácido fluorhídrico; éste se une generalmente al fluoruro no descompuesto formándose un fluorhidrato del fluoruro; los electro-negativos ó fluoridos se combinan con los electro-positivos formando fluoruros dobles de composición bién definida.

Se preparan atacando los radicales metaloideos ó metálicos ó sus óxidos, por el ácido fluorhídrico; algunas sales como los carbonatos, silicatos, etc., son atacadas por el referido ácido, produciéndose el fluoruro correspondiente; los insolubles pueden prepararse también por precipitación.

Se caracterizan por la propiedad de desprender ácido fluorhídrico que ataca al vidrio, cuando se les trata por ácido sulfúrico; mezclados con sílice y ácido sulfúrico desprenden fluoruro de silicio, que haciéndole llegar sobre agua, produce sílice gelatinosa, por una reacción que se expondrá más adelante.

Algunos se emplean como fundentes y para extraer el ácido fluorhídrico.

179. Combinaciones del cloro con el bromo y el yodo y del bromo con el yodo.—Se conocen el pentacloruro de bromo (Cl₃Br), el monocloruro (ClI) y el tricloruro (Cl₃I) de yodo y se ha indicado la existencia de un tetracloruro de yodo (Cl₄I o Cl₃I₂). Se admiten dos compuestos de bromo y yodo, el monobromuro (BrI)

y otro que se supone es un pentabromuro (Br. 1).

Estos cuerpos que se producen generalmente por la unión directa de sus elementos tienen más interés teórico que práctico, puesto que en algunos de ellos funcionan el bromo y el yodo con una dinamicidad superior á uno, siendo uno de los argumentos que en contra de esta teoría han aducido algunos químicos, argumento á que contestan los partidarios de ella diciendo que dichos compuestos son combinaciones de una molécula del monocloruro ó monobromuro y una ó dos de cloro ó de bromo, como lo prueba su disociación por el calor. Esta explicación conduce á admitir combinaciones intermoleculares á la manera que las que admiten los dualistas.

SEGUNDA FAMILIA.

Metaloides didinamos.

180. Caractéres generales. —Los cuerpos comprendidos en esta familia son el exigeno, asufre, selenio y teluro. Un volúmen ó un átomo de cada uno de ellos se combina con dos átomos ó dos volúmenes de hidrógeno, para formar dos volúmenes ó una molécula de los compuestos respectivos; no se conoce hingún otro compuesto de oxígeno, azufre, selenio ó teluro con el hidrógeno que tenga más de dos átomos de este cuerpo, por lo tanto son didínamos.

Estos cuerpos forman un grupo muy natural y constituyen una série que co-

414 ÓXIGENO.

mienza en el oxígeno y termina en el teluro; las analogías entre el oxígeno y el azufre son tan marcadas que constantemente habrá ocasión de hacerlas notar; Dumas las expresó diciendo que el azufre era un oxígeno sólido; el selenio tiene muchas con el azufre y por último el teluro es muy análogo al selenio; sus densidades van aumentando desde el oxígeno hasta el teluro y lo mismo sucede con sus equivalentes y pesos atómicos y moleculares y á medida que estos aumentan, se van modificando sus propiedades físicas y químicas desde las del oxígeuo que es gaseoso hasta las del teluro que es sólido y de aspecto metálico y que en algún tiempo se le consideró como un metal y se le estudió entre éstos.

Los compuestos que forman los metaloides didínamos son también muy análogos y algunos forman séries, como los que resultan de la unión del azufre, selenio y teluro con el oxígeno. Uniéndose á otros radicales, pueden formar ya oxácidos, sulfácidos, seleniácidos ó teluriácidos ó ya oxibases, sulfobases, selenibases ó teluribases, por lo cual reciben el nombre de anfigenos, palabra derivada del griego, que quiere decir engendradores de uno y otro ó sea de ácidos y de bases. Actuando aquellos sobre éstas resultan las sales denominadas oxisales, sulfosales, selenisales ó telurisales y también genéricamente, sales anfigenas ó anfideas (103).

OXÍGENO.-O".

Peso atómico.... 16.

Peso molecular... 32.

181. HISTORIA Y SINONIMIA.—Sospechada ya su existencia en los siglos XV, XVI y XVII, su descubrimiento tuvo lugar el 1.º de Agosto de 1774 y fué debido á Priestley. Por la misma época practicaban trabajos Scheele, Lavoisier y algún otro que les hubieran conducido al descubrimiento del oxígeno. Por sus propiedades recibió los nombres de aire del fuego, aire desflogisticado, aire vital; los autores de la nomenclatura le dieron el de oxígeno, de dos palabras griegas que quieren decir, engendro ácidos, nombre que fué combatido por algunos químicos (1).

182. Estado natural.—Se halla en los tres reinos de la naturaleza; en el mineral ya libre, es decir, mezclado con otros gases en la atmósfera terrestre, ya combinado con casi todos los elementos químicos, así es que con el hidrógeno forma el agua y con los metales y algunos metalóides muchas rocas de gran extensión. Se le encuentra en el reino orgánico, en casi todas las sustancias vegetales y animales.

⁽¹⁾ Entre ellos debe mencionarse al médico español Aréjula, discípulo de Berthollet que propuso cambiar la palabra oxígeno por la de arki-kayo, que significa principio que mants.

183. Propiedades físicas.—Es un gás diáfano considerado como permanente hasta que por la misma época (Diciembre de 1877) lograron liquidarle Cailletet en Paris y Rault Pictet en Ginebra; el primero sometiéndole à 300 atmósferas de presión y—29° en el aparato (fig. 27) ya descrito (123) en el que se condensa en forma de una niebla, y el segundo à 470 atmósferas y—130°, en un líquido que sale del aparato en forma de unfilete de unos 12 centímetros de largo por 2 de ancho, con el aspecto de un penacho blanco y brillante rodeado de una aureola azulada. Posteriormente Wroblewski y Olszewski han podido condensar el oxígeno à—125° bajo la forma de un líquido in-

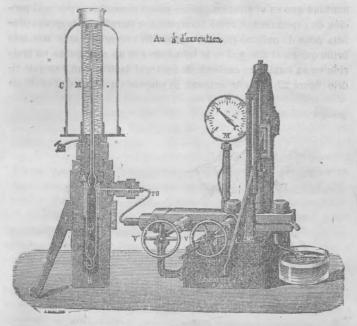


Fig. 27.—Liquefacción del oxígeno en el aparato de Cailletet.

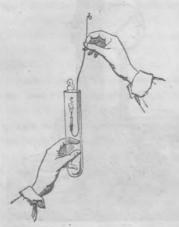
coloro y trasparente, muy movible y de 0,9 de densidad próximamente, valiéndose de un aparato parecido al de Cailletet, en el que el enfriamiento se produce por evaporación en el vacío del etileno líquidado; el oxígeno se conserva líquido á 22,5 atmósferas y—136°.

El oxígeno no tiene color, olor ni sabor; su densidad es 1,1056 y

referida al hid. ógeno 16; un litro de este gás pesa 1,429 grms.; es poco soluble, un lítro de agua disuelve 41cc de oxígeno á 0° y á 20° nada mas que 28cc; el alcohol dísuelve 28cc. por litro, lo mismo á 0° que á 20°; es el más magnético de todos los gases

El calor y la luz no le alteran; la electricidad le convierte en oxigeno electrizado ú *ozono* con disminución de ⁴/₃ de su volúmen y absorbiendo calor.

184. Propiedades químicas.—Es el cuerpo más electronegativo que se conoce y el elemento comburente y oxidante por excelencia; en él arden los cuerpos combustibles con mucha más intensidad que en el aire; este hecho puede demostrarse por una porción de experimentos, como los siguientes: introduciendo en una probeta llena de oxígeno (fig. 28) una cerilla encendida, arde con más brillo que en el aire y si se la introduce con un solo punto en ignición en su torcida se enciende de nuevo; si dentro de un frasco de vidrio (figura 29) lleho de oxígeno, se suspende un trozo de fósforo en



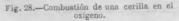




Fig. 29.— Combustión del fósforo en el oxigeno.

combustión arde con una llama tan intensa que la vista no puede resistirla, produciéndose ácido fosfórico anhidro; en las mismas condiciones arden con llamas más brillantes que en el aire, el azufre que se transforma en ácido sulfuroso anhidro, el carbón que dá gás ácido carbónico y otros metaloides, produciendo los ácidos respectivos.

Tambien arden en el oxígeno algunos metales, como el potasio, el sodio, el hierro, etc., produciéndose los óxidos metálicos correspondientes; basta suspender en el interior de un frasco ó de una campana llena de oxígeno y colocada sobre un plato que contenga agua (fig. 30) una espiral de alambre ó de lámina de hiero que en un estremo lleve unido un trozo de vesca en combustión, para que esta se comunique al hierro, que arde con una luz muy viva despidiendo entodas direcciones fragmentos incandescentes del óxido ferroso-férrico que se forma.



rro en el oxígeno.

De los anteriores experimentos se deducen consecuencias interesantes: unos cuerpos al arder en el oxígeno y combinándose con este producen compuestos que enrogecen las tinturas azules vegetales y que tienen los caracteres asignados á los ácidos, por lo que habiéndose creido que era el único cuerpo susceptible de engendrarlos, se le dió el nombre de oxigeno; otros producen compuestos que Fig. 30.—Combustión del hie- enverdecen las tinturas azules vegetales y vuelven su color azul à las enrogecidas por los

àcidos, porque los neutralizan, es decir, tienen los caracteres de las bases: estos hechos permiten establecer una separación entre aquellos y estos, pues los primeros son los que se conocen con el nombre de metalóides y los segundos con el de metales. De ellos se deduce también el carácter anfigeno del oxígeno.

DEFINICIÓN DE LA COMBUSTIÓN Y SU DIVISIÓN EN RÁPIDA Y LENTA. -La- N voisier dió el nombre de combustión al acto de unirse los cuerpos combustibles con el oxigeno, que se efectúa con desarrollo de calor y de luz; pero como hay combustiones en las que no interviene el oxigeno, como las del fósforo y el arsénico en el cloro y en el vapor de bromo (133 y 139) fué preciso modificar aquella, diciendo que es la combinación de dos cuerpos cualesquiera con desarrollo de calor y de luz; sin embargo, en casi todas las combustiones es el oxígeno el elemento comburente, es decir, el que alimenta la combustión.

Las combustiones son rápidas si el calor se desarrolla en un tiempo y espacio limitados poniéndose incandescentes los cuerpos que en ellas intervienen, y lentas si la unión del cuerpo combustible con el oxigeno se verifica con lentitud, de tal manera que el calor se difunde à medida que se vá produciendo y no hay desarrollo de luz.

El oxígeno es el elemento necesario para la respiración de los séres animales, pero para que esta pueda verificarse es preciso que esté mezclado con otro gás inerte como el nitrógeno; si se introduce un animal en una atmósfera de oxígeno puro, perece abrasado porque su acción es demasiado enérgica.

185. Acción del oxígeno sobre el hidrógeno.-Este cuerpo no se combina con el hidrógeno á la temperatura ordinaria, à no ser que se pongan en presencia de la mezcla gaseosa, ciertos cuerpos, como la esponja de platíno, que provoquen su combinación; el mismo efecto puede producirse sometiendo la mezcla á una compresión rápida (39). El calor (á unos 550º) y la electricidad producen la unión de los dos gases con detonación, por lo que á la referida mezcla (2 vol. de hidrógeno y 1 de oxígeno) se la llama mezcla detonante; este hecho se comprueba por varios experimentos: si en un mortero de hierro se coloca un poco de agua de jabón y por esta se hace pasar una corriente de la mezcla detonante, hasta que se forme bastante espuma y se aproxima despues una cerilla encendida, se produce una fuerte detonación; si un frasco como de 150cc á 200cc lleno de la mezcla detonante, se aproxima á su boca la llama de una bujía (teniendo la precaución de rodearle con un paño para no herirse el operador si el frasco se rompe) se produce tambien una fuerte detonación; el experimento tan conocido del pistolete de Volta está fundado en la acción de la chispa eléctrica sobre la mezcla detonante, En todos estos casos el cuerpo que resulta es agua en vapor desarrollándose 29,5 calorías; esta gran temperatura y la rápida condensación del vapor de agua originado, explican el fenómeno de la detonación.

El oxígeno no se combina directamente con los cuerpos halógenos y con el fluor ni índirectamente. Sometida una mezcla de cualquiera de los gases ácidos clorhídrico, bromhídrico ó yodhídrico con gran cantidad de oxígeno á la acción del calor, haciéndola pasar por un tubo de porcelana enrogecido, se forma agua y el cuerpo halógeno queda libre:

2CIH+0=H,0+2CI.

Se combina, como se verá más adelante, con todos los demás elementos químicos ya directa, ya indirectamente y los compuestos *oxidados*, ó mejor *oxigenados*, que resultan reciben los nombres que se dieron á conocer al exponer la nomenclatura.

186. Obtención del oxígeno. - Son muy numerosos los pro-

cedimientos que se han ideado para obtener el oxigeno, tanto en los laboratorios, como industrialmente.

Por el óxido mercúrico.—Existen algunos óxidos metálicos, como se vió al exponer la clasificación de los metales (110), que tienen la propiedad de descomponerse completamente por el calor, quedando libres el metal y el oxígeno; cualquiera de estos óxidos podría emplearse para obtenerle, pero el que se prefiere es el óxido rojo de mercurio (óxido mercúrico) que fué del que se sirvió Priestley cuando descubrió este gás. Calentado dicho óxido á una temperatura superior á 300º en una retorta A (fig. 31) colocada en un hornillo B, se descompone en mercurio que se condensa en las partes frias del aparato y en oxígeno que se desprende por el tubo C y se recoge en probetas F en la cuba hidroneumática D:

$$Hg0 = Hg + 0$$



Fig. 31.—Obtención del oxígeno por el óxido mercúrico.

Otros óxidos metálicos se descomponen solo parcialmente por la acción del calor, desprendiéndose parte de su oxígeno y quedando como resíduo un óxido más estable á la temperatura en que se opera: fundados en esta propiedad se conocen algunos procedimientos para obtener el oxígeno, como son los siguientes:

Por el bióxido de manganeso y el calor.—Se transforma al rojo sombra en óxido mangánico, desprendiéndose la cuarta parte de su oxígeno y al rojo vivo en óxido manganoso-mangánico, perdiendo la tercera parte:

El aparato que se emplea consta de una retorta de hierro ó de barro, colocada en un hornillo de reverbero, y de un tubo de desprendimiento que termina en la cuba hidroneumática. Como la manganesa que suele emplearse es la del comercio, que contiene carbonatos y estos por el calor desprenden anhidrido carbónico que acompaña al oxígeno, es conveniente hacer pasar la mezcla gaseosa por un frasco lavador que contenga lejía de potasa ó de sosa ó una lechada de cal para retener el anhidrido carbónico y purificar el oxígeno.

- Por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico.—Tratando el bióxido de manganeso por el ácido sulfúrico, se produce sulfato manganoso (SO₄Mn) y se desprende oxígeno, como expresa la reacción siguiente:

 $MnO_{o} + SO_{A}H_{o} = SO_{A}Mn + H_{o}O + O$

El aparato que se emplea (fig. 32) se compone de un matraz A, en

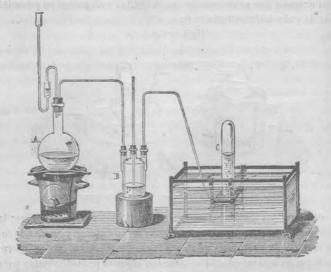


Fig. 32.—Obtención del oxígeno por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico.

el que se coloca el bióxido de manganeso, á cuya boca se ajustan un tubo de seguridad en S, por el que se echa el ácido sulfúrico, y otro de desprendimiento que le pone en comunicación con un frasco lavador B de tres bocas, que contiene lejía de potasa ó de sosa ó una lechada de cal; este frasco comunica por medio de otro tubo con probetas C colocadas sobre el puente de la cuba hidroneumática, en las que se recoge el oxígeno. Como suele emplearse bióxido de manganeso natural (manganesa) que siempre contiene carbonatos y estos con el ácido sulfúrico desprenden anhidrido carbónico, hay que separarle del oxígeno absorbiéndole por la potasa, la sosa ó la cal.

Por el bicromato potásico y el ácido sulfúrico.—En el mismo aparato con solo sustituir el bióxido de manganeso por bicromato polásico y la lejía alcalina del frasco lavador por agua destilada, se puede obtener oxígeno, en virtud de la reacción siguiente:

$$\frac{\operatorname{Cr_2O_7K_2} + 4\operatorname{SO_4H_2} = (\operatorname{SO_4})_5\operatorname{Cr_2V_7}, \operatorname{SO_4K_2} + 4\operatorname{H_2O} + \operatorname{O_5}}{\operatorname{sulfato crómico potásico.}}$$

Estas dos reacciones y alguna otra que se podría citar, se emplean mas que para tener oxígeno aislado, para producir oxidaciones en algunos cuerpos.

Por el clorato potásico y el calor.—Algunas oxisales tienen la propiedad de desprender su oxígeno cuando se las somete à temperaturas más ó menos elevadas; en este caso se hallan los cloratos, los bromatos, los yodatos y algunas otras y en ella está fundado el procedimiento siguiente:

El clorato de potasio sometido à la acción del calor en una retorta (fig. 33) ó en un matraz de vidrio que lleve adaptado un tubo de des-

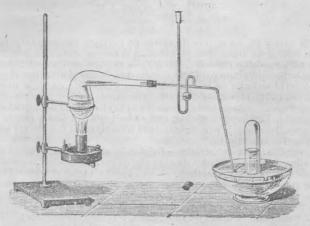


Fig. 33.—Obtención del oxígeno por el clorato potásico.

prendimiento que termine en la cuba hidro-neumática, pierde todo su oxígeno, transformándose en cloruro de potasio, con desarrollo de 11 calorías:

Cuando se emplea el clorato potásico solo, comienza por fundirse

y una parte de su oxígeno se une al clorato no descompuesto y le transforma en perclorato, que exige despues una temperatura más elevada para descomponerse á su vez y dejar libre todo el oxígeno, pudiéndose expresar la reacción anterior en los dos periodos siguientes:

1.°
$$2\text{ClO}_5\text{K} = \text{ClK} + \text{ClO}_4\text{K} + \text{O}_2$$
 2.° $\text{ClO}_4\text{K} = \text{ClK} + \text{O}_4$ perclorato de potasio.

Puede evitarse la formación del perclorato mezclando con el clorato ciertos óxidos metálicos, que obrando por su presencia impiden que aquel llegue à fundirse. De todos los óxidos que pueden emplearse con este objeto el que se prefiere es el bióxido de manganeso, bastando de un $2^{\circ}/_{\circ}$, à un $5^{\circ}/_{\circ}$, pero conviene mezclar con el clorato una cantidad de manganesa que sea una tercera parte ó una mitad de su peso, pues de lo contrario la descomposición es casi instantánea y puede romperse el aparato produciendo los accidentes desgraciados que alguna vez han ocurrido.

Por el hipoclorito de calcio y el óxido de cobalto —El hipoclorito de calcio (cloruro de cal) en presencia del óxido de cobalto se transforma en cloruro de calcio y oxígeno que se desprende:

$$(ClO)_2Ca$$
" = Cl_2Ca " + O_2
hipoclorito de cloruro
calcio, de calcio.

Se coloca en un matraz de vidrio de bastante cabida una papilla poco espesa de hipoclorito de calcio, à la que se agrega un cristal de una sal de cobalto (nitrato ó cloruro); la cal que siempre contiene el hipoclorito, precipita óxido de cobalto que se transforma con el oxigeno del hipoclorito en àcido cobáltico muy inestable que cede su oxigeno con facilidad, volviendo al estado de óxido; repitiéndose estas trasformaciones, se consigue desprender todo el oxigeno del hipoclorito empleado. Este procedimiento, que es bastante práctico y exento de peligros, se aconseja por algunos para reemplazar al del clorato potásico en los laboratorios

Procedimientos industriales.—Exigiendo algunas industrias el empleo de grandes cantidades de gás oxígeno para alimentar las combustiones que aquellas necesitan, se han ideado varios procedimientos para obtener dicho oxígeno à poco precio. Entre estos merece mencionarse en primer término el de Boussingault, fundado en la propiedad que tiene el bióxido de bario de descomponerse á la temperatura del rojo, perdiendo la mitad de su oxígeno, transformándose en protóxido (barita)

 $BaO_9 = BaO + O$

este protóxido tiene la propiedad de absorber el oxígeno del aire al rojo sombra transformándose otra vez en bióxido, que al rojo vivo desprenderá nuevamente oxígeno, de suerte que alternando las dos temperaturas de descomposicion para el bióxido y de combinación con el oxígeno del aire, se conseguiría obtener grandes cantidades de este, si no fuera por que muy pronto la barita se vuelve compacta y deja de absorber oxígeno; se han mezclado con aquella para evitar este

0Z0NO. 123

inconveniente, sustancias refractarias, como cal y magnesia, y no

se ha conseguido mas que disminuirle pero no evitarle.

Tessié du Motay y Marechal extraen el oxígeno valiéndose de la propiedad que tiene el bióxido de manganeso cuando se le calienta con sosa caústica en presencia del aire, de transformarse en manganato sódico, absorbiendo el oxígeno de aquel:

$$\mathrm{MnO_2} + \mathrm{2NaOH} + \mathrm{O} = \mathrm{MnO_4Na_2} + \mathrm{H_2O}$$

este manganato se descompone en bióxido de manganeso, sosa caústica y oxígeno que se desprende, cuando se le somete á la acción de una corriente de vapor de agua recalentado á unos 450.º.

Los detalles para practicar estos procedimientos y algunos otros que se han propuesto para extraer industrialmente el oxigeno, corres-

ponden à las obras de Química aplicada.

187. APLICACIONES.—Es un cuerpo de numerosas aplicaciones; en Química se emplea con frecuencia para producir muchas metamórfosis en las sustancias inorgánicas y mas principalmente en las orgánicas; en Medicina se utiliza, aunque rara vez libre, como agente terapéutico; muchas industrias se valen del oxígeno del aire ó del oxígeno más ó menos puro para preparar ó modificar ciertos productos.

0Z0N0 (00g)

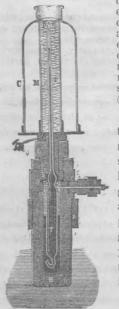
Peso molecular. . . 48.

188. HISTORIA Y SINONIMIA.—Van Marum (1785) observó que el oxígeno sometido á la acción de las chispas eléctricas adquiría un olor particular; esta observación permaneció olvidada hasta que Schoenbein (1840) demostró que el oxígeno producido en la electrolisis del agua tiene olor y es más oxidante que el oxígeno ordinario, por lo que le dió el nombre de ozono (despido olor); también ha recibido por su orígen, el de oxígeno electrizado. Durante algún tiempo han discutido los químicos acerca de la naturaleza del ozono; unos creyeron era un peróxido de hidrógeno ó de nitrógeno, otros le consideraron como oxígeno naciente, hasta que Becquerel y Fremy demostraron que era una modificación alotrópica del oxígeno. Los trabajos de Andrews y Tait, Soret y Babo han demostrado que es oxígeno condensado.

189. Estado en la naturaleza.—Existe en el aire almosférico en cantidades muy pequeñas (nunca pasa de unas 2 millonésimas del peso del aire) por lo que no se percibe su olor; estas cantidades varian en las distintas épocas del año y en las diversas horas del dia (1). Se admite por algunos que el oxígeno de ciertos compuestos es ozono.

⁽¹⁾ Según el Dr. Boeckel el aire contiene más ozono en el mes de Mayo que en el resto del año; de Octubre á Junio la atmósfera contiene más ozono por la mañana que por la tarde y lo inverso sucede en los meses de Julio, Agosto y Setiembre.

190. Propiedades físicas.-Es un gás que se puede liquidar; su color es azul tanto mas intenso cuanto mayor es la presión á que se halle sometido, siendo incoloro cuando está muy diluido en otro gás.



Si se le comprime en el tubo T (fig. 34) del aparato de Cailletet, se observa que el gás invectado por la presión en la parte capilar del tubo (122) vá tomando color azul, más intenso á medida que aquella aumenta, llegando á ser igual al del añil. Si en el mismo aparato teniendo la precaución de encorbar la parte capilar del tubo T se somete gás oxígeno que tenga un 10 °/, de ozono á una presión de 125 atmósferas y á -105,º se liquida éste en gotas del color del añil (Hautefeuille y Chappuis).

> El ozono tiene olor fuerte y penetrante (basta 1 millonesima de él para apreciarle) que recuerda el de ciertos mariscos, asi como su sabor; su densidad es 1,658 v 24 referida al hidrógeno, es decir, vez y media la del oxigeno ordinario, es mas soluble en el agua que aquel. Cuando está bien seco necesita la temperatura de 250º para transformarse en oxigeno ordinario, desarrollándose 14,8 calorías y aumentando en 1/3 su volúmen; si está húmedo esta transformación tiene lugar á 100.º. La electricidad no le altera

191. Propiedades quimicas. -Es más electro-negativo, más oxidante y más

Fig. 34.—Compresión del ozo-no en el aparato de Cailletet, comburente que el oxígeno; bastan algunas centésimas de ozono mezcladas con el aire para que éste al respirarle ocasione una inflamación intensa de las mucosas del aparato respiratorio. Se combina directamente à la temperatura ordinaria con muchos cuerpos con los que no lo hace el oxigeno ordinario; tal sucede con el vodo y el arsénico entre los metaloides, el mercurio y la plata, eutre los metales, los ácidos sulfhídrico, sulfuroso y arsenioso, el óxido de thalio etc. entre los compuestos inorgánicos; oxída rápidamente á muchas sustancias orgànicas como el alcohol, el eter, muchos hidrogenos carbonados, etc. produciendo su combustión rápida y aún á veces una fuerte detonación.

Se demuestra experimentalmente esta propiedad del ozono haciendo una pasta con permanganato potásico pulverizado y ácido sulfúrico de 66.º; tomando pequeñas porciones de ella con el estremo de una varilla de vidrio, y poniéndolas en contacto con las sustancias sobre las que se desea que actúe, se producen fenómenos de combustión y á veces detonaciones muy violentas; basta tocar con el estremo del agitador de vidrio que tenga adherida una pequeñisima porción de dicha mezcla, la mecha de una lámpara de alcohol ó de petróleo, para encenderla. Cada vez que se repite uno de estos experimentos debe limpiarse la varilla de vidrio antes de tomar otra porción de la mezcla, pues de lo contrario puede detonar violentamente esta. La causa de estas combustiones rápidas es el oxígeno ozonizado que se desprende por la acción del ácido sulfúrico sobre el permanganato potásico.

El ozono descompone el yoduro potásico en presencia del agua, formando potasa y dejando el yodo en libertad (2IK + $\rm H_2O$ + O = $\rm 2KOH + \rm I_2$) que si está en presencia del engrudo de almidón, se forma yoduro de almidón de color azul característico; si se prolonga la acción del ozono sobre el yoduro potásico llega á desaparecer la coloración azul, por que se forma yodato potásico (IK + $\rm O_5 = IO_5 K$).

El ozono reduce algunos cuerpos, como los bióxidos de hidrógeno (agua oxigenada) y de bario, que pasan à protóxidos desprendiéndose oxígeno, el permanganato y el bicromato potásicos. Estos hechos y otros análogos indujeron à Schoenbein ó admitir otro estado alotrópico del oxígeno que denominó antiozono.

192. Circunstancias en que se produce el ozono.— El ozono es un cuerpo endotérmico, por lo tanto no se formará si no interviene una energía estraña (23) como el calor, la electricidad, ú otra reacción exotérmica, que sea simultanea. En esto se fundan los procedimientos siguientes para ozonizar el oxígeno:

1.º Por la electricidad.—Si se hacen saltar muchas chispas eléctricas al través de oxígeno encerrado en un tubo de vidrío al que se hayan soldado dos alambres de platino, aquel se ozoniza; la cantidad de ozono que se produce es mayor cuando se hacen actuar las descargas oscuras, el efluvio eléctrico; para ello ha ideado Berthelot un aparato muy cómodo, en el que las cantidades de ozono producidas están en razón inversa de la temperatura y con el que se puede demostrar, que el volúmen del oxígeno disminuye en 1/3 por la influencia del efluvio. También descomponiendo por la pila agua á la temperatura de 0.º, acidulada con 33 º/o de ácido sulfúrico, y mejor aun con el crómico, empleando como electrodo positivo un metal no oxidable (platino ú oro) se obtiene oxígeno algo ozonizado.

- 2.º Por el calor.—Sometiendo el oxígeno á una temperatura elevada haciéndole pasar por un tubo de porcelana calentado á unos 1400,º por cuyo eje pasa otro de plata que se conserva frio por una corriente de agua, se observa que la superficie de este se cubre de una capa de peróxido argéntico; se puede extraer de este aparato el oxígeno ozonizado por el calor y un enfriamiento rápido, por medio de un tubo que esté en comunicación con el de plata.
 - 3.º Por la oxidación lenta de algunos cuerpos.—El que mejor se presta para producir por este medio la ozonización del oxigeno es el fósforo; colocando algunos cilindros de este cuerpo en un frasco ó matraz grande de vidrio y cubriéndoles incompletamente de agua, se oxida lentamente en contacto del oxígeno del aire produciéndose ácido fósforoso con desarrollo de 125 calorías, por lo cual esta reacción vá siempre acompañada de la transformación de una parte del oxígeno en ozono; este oxígeno, lavado en agua, puede recogerse en probetas.
 - 4.º Por la acción del ácido sulfúrico sobre el bióxido de bario.—El bióxido de bario tratado por ácido sulfúrico dá sulfato bárico y oxígeno; pero como la combinación del ácido sulfúrico con la barita desarrolla unas 33 calorías, el oxígeno que se desprende es ozonizado. Esta reacción debe verificarse á una temperatura inferior á 75.º Puede reemplazarse el bióxido de bario por permanganato potásico.
 - 193. APLICACIONES.—Se ha intentado utilizarle como agente de descoloración, para el blanqueo; como agente de desinfección y como oxidante en la formación del vinagre. El eter ó la esencia de trementina ozonizados, pueden emplearse para reconocer las manchas de sangre ó esta disuelta en agua en cantidad inapreciable á la vista.
 - 194. Ozonometría.—Como se dá gran importancia al ozono que existe en la atmosfera por el papel que desempeña en ciertas acciones químicas que tienen lugar en aquella, se han ideado varios procedimientos para determinarle cualitativa y aún cuantitativamente; tal es el objeto de la ozonometría.

Para demostrar la presencia del ozono se utilizan entre otras, la propiedad que tiene de oscurecer un papel impregnado de óxido de thalio, que pasa á peróxido; la de hacer tomar color azul á un papel impregnado de una disolución de yoduro potásico en agua, al ¹-¡, hervida con 10 °¡, de almidon; este papel llamado ozonoscópico, se volverá tanto mas azul cuanto mas yodo deje en libertad el ozono y por lo tanto cuanto mayor sea la cantidad de este; esta coloración se compara con una escala tipo llamada ozonometro (Schoenbein). Como el papel ozonoscópico puede adquirir color azul por otras causas distintas de la acción del ozono, como los vapores nitrosos, ciertas esencias desprendidas de algunos vegetales y hasta por la acción directa de los rayos solares, se ha reemplazado por otro constituido por tiras de papel, teñidas una de sus mitades con tintura azul de tornasol y la otra

por la disolución anterior; el ozono volverá azul á esta mitad sin alterar la otra, que se pondrá roja en el caso de existir vapores nitrosos.

De los diferentes medios que se han propuesto para determinar cuantitativamente el ozono el preferible hasta ahora es el fundado en la propiedad que tiene dicho cuerpo de ser absorbido por elácido arsenioso al que transforma en ácido arsénico; determinando el ácido arsenioso que no ha sido oxidado, se deduce el que lo ha sido y por lo tanto la cantidad de ozono necesaria para ello."

AZUFBE-S".

Peso atómico.... 32.

Peso molecular ... 64.

195. HISTORIA. - Conocido desde la más remota antiguedad; fué empleado por algunos pueblos en sus ceremonias religiosas. En el siglo XII Alberto el Magno indicó la existencia del azufre amorfo y en el siglo XVIII Rouelle, maestro de Lavoisier, dió á conocer el prismático. Estudiado por los químicos más notables ha adquirido tal importancia, que algunos denominan á esta familia de metaloides, de los sulfúridos.

196. Estado en la naturaleza. - En el reino mineral existe libre (azufre nativo) en cristales trasparentes de color de ámbar ó amarillo de limón, y en masas cristalinas opacas de color amarillo, siendo muy abundante en las lavas de los volcanes del mediodía de Italia. Combinado con el hidrógeno, forma el ácido sulfhídrico disuelto en algunas aguas; con el oxígeno forma el anhidrido sulfuroso que se desprende en las erupciones volcánicas y el ácido sulfúrico disuelto en las aguas de algunos manantiales; con el arsénico en el rejalgar y el oropimente; con los metales en los sulfuros metálicos, como los de sodio y de calcio que mineralizan ciertas aguas, los de cobre y de hierro (piritas), el de plomo (galena) etc. y también formando sulfatos, como los de calcio y bario. En el reino vegetal, en las materias protéicas vegetales, en las eserciales sulfuradas, como esencial las de ajos, coclearia y rábanos. Por último en el reino animal, en las sustancias sulfonitrogenadas, como la albumina y la fibrina, la taurina de la bilis, la cistina, etc.

197. Propiedades físicas. - Es sólido, polimorfo; puede cristalizar en octaedros pertenecientes al sistema prismático recto rectangular y en el prismas oblicuos de base rectangular; además se presenta amorfo Su color natural es el amarillo de limon; algunas variedades tienen color pardo, mate unas veces y lustroso otras; el azufre precipitado de algunos compuestos es blanco lechoso; no tiene olor, pero cuando se frota un cilindro de azufre se desarrolla un olor

particular apenas perceptible; no tiene sabor y no es nocivo; su densidad es diferente en las distintas variedades, la del azúfre amorfo es 1,956, la del prismático 1,98 y la del octaédrico 2,05; es insoluble en el agua, muy poco soluble en el alcohol y en el eter; el cristalizado lo es en el cloruro de azufre, en el petróleo, en la benzina, en la esencia de trementina y sob e todo en el sulfuro de carbono; de estas disoluciones se deposita en cristales octaédricos, alguna vez en prismas y aún à veces amorfo é insoluble, si aquellas se exponen á la acción de los rayos solares.

El azufre es ordinariamente muy frágil y presenta una estructura compacta; es mal conductor del calor; si se calienta un cilindro de él con la mano, se oyen unos chasquidos que al principio apenas se perciben, pero después son más fuertes y pueden oirse á más de tres metros de distancia; son debidos á la rotura de los cristales que hay en el interior de su masa por la desigual dilatación de las capas exteriores y de las interiores del cilindro de azufre; es también mal conductor de la electricidad, y si se le frota con un paño de lana ó con una piel, se electriza negativamente.

ACCIÓN DEL CALOR SOBRE EL AZUFRE. - Comienza á fundirse á 114,05, transformándose á 120º en un líquido amarillo claro muy fluido y menos denso que el azufre sólido; se solidifica á 111,05 ó á 120,0 según que la temperatura á que estuvo sometido excedió mucho ó poco de 120,°; en el primer caso experimenta una modificación particular; à medida que la temperatura aumenta el azufre líquido va adquíriendo color más oscuro y disminuye su fluidez de tal modo que entre 200,° v 250° es tan espeso que se puede volver la vasija que le contiene sin que se vierta; aunque continúe la acción del calor, su temperatura se mantiene constante durante algún tiempo; entre 250º y 300.º vuelve á recobrar su fluidez, pero no la que tenía á los 115.º; por último à 450.º entra en ebullición produciendo un vapor espeso de color anaranjado, cuya densidad determinada à 500.º es 6,654 con relación al aire y 96 respecto al hidrógeno; á 1000,º estas densidades son 2,22 v 32 respectivamente. Este vapor se condensa por enfriamiento en un polvo amarillo (flor de azufre) con el que suelen depositarse algunas esferitas ó vejiguillas que contienen en su interior azufre liquido.

Dejando enfriar lentamente el azufre fundido hasta que se forme una costra en la superficie, rompiéndola y vertiendo la parte que aún

permanece líquida, aparecen las paredes interiores del crisol tapizadas de agujas prismáticas que forman una geoda. Obsérvase por lo tanto que siempre que cristaliza á temperaturas elevadas lo hace en la forma prismática y en la octaédrica á temperaturas más bajas.

El azufre fundido que se solidifica vertiéndole en agua y el que se separa de algunos sulfuros por ciertas reacciones químicas, es amorfo, blando hasta el punto de poderse estender en hilos y en láminas, como la goma, y de color pardo, pero pronto va adquiriendo la dureza y la fragilidad del cristalizado; su color vuelve á ser amarillo en algunos puntos y desde estos se va comunicando la transformación á toda la masa; este azufre es insoluble en el sulfuro de carbono. En resúmen, puede consignarse que todas las variedades del azufre concluyen transformándose, por grados insensibles y con modificaciones caloríficas bién apreciables, en el octaédrico que es la forma natural de este cuerpo.

198. Propiedades químicas.—Es electro-negativo en unos compuestos, como los sulfuros, y electro-positivo en otros, como los cloruros de azufre; se ha observado además que el electro-negativo que se separa de aquellos por electrolisis, es soluble en el sulfuro de carbono, mientras que el procedente por el mismo medio del cloruro de azufre es positivo é insoluble en dicho disolvente. En este carácter quiso fundar Berthelot una división de las variedades de azufre, en negativo ó soluble en el sulfuro de carbono y en positivo ó insoluble en dicho cuerpo, pero Clóez ha podido obtener del cloruro de azufre la variedad soluble y la insoluble; algunos otros compuestos como el hidrógeno sulfurado, los polisulfuros y los hiposulfitos, pueden dar azufre de una ú otra variedad según las circunstancias.

En consonancia con su carácter eléctrico, es comburente y combustible; en su vapor arden muchos metales formando el sulfuro correspondiente, como al arder en el oxígeno forman los óxidos; este hecho puede demostrarse por diversos experimentos: si en un matraz de vidrio se calienta azufre hasta transformarle en vapor y se hacen caer dentro de este limaduras de hierro, de cobre ó de algún otro metal, cada partícula metálica al combinarse con el azufre produce una luz rojiza, desprendiéndose tanto caler que la vasija se pone roja. Aún más vistoso es el experimento calentando al rojo un cañón de fusil en la parte de la recámara; echando fragmentos de azufre por la boca y tapando después esta con un corcho, sale por el oido

del cañón un chorrro de vapor al que aproximando un manojo de alambres finos de hierro ó de cobre arden con intensidad. Estos experimentos demuestran una vez más que el oxígeno no es el único cuerpo comburente.

El azufre sometido á una temperatura superior á 200° en contacto del aire, arde con una llama azulada; el producto de esta combustión es el anhidrido sulfuroso. En bastantes reacciones funciona el azufre como un cuerpo reductor.

Se combina con casi todos los cuerpos directa ó indirectamente. Con el hidrógeno se une directamente á 440° en vasos cerrados, desprendiendo 3,6 calorias; puede hacerlo á la temperatura ordinaria si los dos se hallan en el llamado estado naciente; en ambos casos forma ácido sulfhídrico; también se combina directamente con el cloro, bromo y yodo y con el oxígeno cuando arde; los hidrácidos clorhidrico, bromhídrico y yodhídrico son descompuestos por el azufre á una temperatura elevada.

199. Extracción del azufre.—Se extrae de las tierras azufrosas que le contienen nativo, en cuyo caso las operaciones que se practican constituyen una verdadera purificación de este cuerpo; se extrae también de las piritas.

Para extraerle de las primeras se forman con ellas montones á los que se prende fuego; el calor que se produce funde al que no arde, que marcha por una canal practicada en el suelo á reunirse en unos depósitos de donde se recoge; si hay combustible abundante se mezcla éste con las tierras azufrosas para no perder tanto azufre.

Pero el obtenido por estos medios es muy impuro; se extrae más puro poniendo las tierras azufrosas en vasijas de barro de poco diámetro y bastante altura, que tienen junto à su cuello un tubo por el que comunican con otras de forma igual, situadas en la parte exterior del horno en el que se calientan aquellas para que el azufre se volatilice y su vapor se condense en las vasijas exteriores, de donde se le extrae por tubos situados cerca de su fondo recogiéndole en moldes de formas diversas, constituyendo lo que se llama azufre en bruto porque aun contiene de 2 à 10 % de sustancias térreas (1).

16

⁽⁴⁾ En la actualidad se está ensayando en Nápoles un procedimiento que consiste en someter las tierras azufrosas á la acción del vapor de agua à una presión de 4 atmósferas; la cantidad que se obtiene por este medio es casi el doble de la obtenida por los procedimientos antiguos.

Puede extraerse el azufre por la acción del calor sobre las piritas de hierro, originándose una reacción análoga á la que sirve para obtener el oxígeno del bióxido de manganeso:

3S_eFe=Fe₃S₄+S₂

200. Refinación del azufre.—El azufre impuro ó bruto se refina ó purifica sometiéndole à la volatilización en un cilindro horizontal A (fig. 35), que se calienta en el hogar F, que recibe azufre fundido en una caldera C colocada sobre el cilindro y calentada por el mismo foco de calor, en la que se echa el azufre impuro; el vapor de azufre se condensa en las paredes de una cámara B, en la forma de flor de azufre; saliendo de aquella el aire dilatado, por un orificio K al que se adapta una válvula; si se quiere extraer la flor de azufre se incomunica la cámara con la retorta A por medio de una compuerta

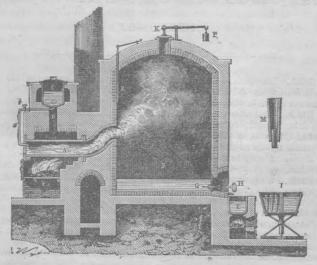


Fig. 35.—Aparato para refinar el azufre.

R antes que las paredes de aquella lleguen á la temperatura de 113º y se peneira en la cámara por una puerta situada en una de sus paredes laterales; si se quiere obtener azufre fundido se deja elevar la temperatura de la cámara para que se funda la flor de azufre que se irá acumulando sobre el suelo inclinado de aquella; se le dá salida por la abertura G cayendo por medio de un canal en la caldera E; recibiéndole en moldes ligeramente cónicos de boj I, se le tendrá en cilindros, que es más puro que la flor de azufre pues ésta siempre contiene algo de acido sulfuroso que pasa á sulfúrico, procedente del azufre que se quema; por esto enrogece el papel azul de tornasol; si procede de las piritas, puede contener también ácido arsenioso.

432 SELENIO.

201. Azufre por precipitación.—Para las necesidades de la Farmacia se puede obtener el azufre precipitándole por medio del ácido clorhídrico, de los polisulfuros ó de los hiposulfitos solubles, lavándole despues con agua destilada. Es mas puro que el azufre en flor.

202. APLICACIONES.—En Química se le emplea para preparar algunos sulfaros y otros derivados suyos; en Farmacia y Medicina forma parte de ciertos medicamentos; la industria consume enormes cantidades de azufre en la fabricación de la pólvora, del gás sulfuroso, del ácido sulfúrico, en la vulcanización de la goma etc.; en Agricultura se emplea para el azufrado de las viñas con objeto de combatir el oidium; el azufre blando se utiliza para hacer moldes en la galvanoplastia; sirve tambien para sugetar el hierro á las piedras, etc.

SELENIO.-Se".

Peso atómico.... 79,5.

Peso molecular.... 159.

203. HISTORIA.—Descubierto por Berzelius (1817) en un resíduo rojo de la fabricación del ácido sulfúrico con las piritas de Fahlun; le dedicó á la luna por lo que le dió el nombre que tiene.

204. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra nativo en las islas Lipari; combinado con algunos metales como la plata, el cadmio, hierro, niquel, cobre, plomo, etc. y unido al hidrógeno en

algunas aguas sulfhidricas.

205. Propiedades.—Es sólido, cristaliza en prismas oblicuos rombales y otras veces es amorfo, compacto y frágil, pudiéndosele reducir á un polvo rojo; color gris acerado y brillante visto por refexión y rojo granate mirando por refracción una placa delgada de selenio; su densidad es 4,3 ó 4,8 según sea amorfo ó cristalizado; es insoluble en el agua, se disuelve en el ácido sulfúrico concentrado y en el sulfuro de carbono, de cuyas disoluciones puede cristalizar; el amorfo apenas se disuelve en dichos cuerpos, aún en caliente; es mal conductor del calor y de la electricidad y frotado se electriza negativamente. Se ablanda en el agua caliente; de 125° á 130° pasa del estado amorfo al cristalizado; á 211°,5 se funde y á 700° hierve produciendo un vapor amarillento oscuro cuya densidad, á 1420°, es 5,7 y 80 referida al hidrógeno; este vapor se condensa por enfriamiento en en un polvo rojo ó en gotitas que al solidificarse forman unos granitos pardos y brillantes.

Se admilen dos estados eléctricos en el selenio que se han querido relacionar con la solubilidad en el sulfuro de carbono; es decir, un selenio electro-negativo y soluble y otro positivo é insoluble. Arde con llama azul desprendiendo humos rojizos de olor á berzas podridas. Se combina directamente con los metaloides monodinamos y con el oxigeno y azufre; descompone el àcido yodhídrico dejando el yo-

do libre.

206. Extracción.—Se le extrae convirtiendo los seleniuros naturales en seleniuro potásico, cuya disolución expuesta al aire se





133

transforma en hidrato y carbonato potásicos y selénio que se vá depositando poco á poco; se le lava, deseca y funde, dándole la forma de cilindros o de medallas con el busto de Berzelius que es como circula en el comercio. Tambien puede obtenerse reduciendo el ácido selénico ó el selenito potásico por el gás sulfuroso.

TELUBO .- Te"

Peso atómico.... 129

Peso molecular.... 258.

207. HISTORIA. - Descubierto en 1782 por Muller de Reinchenstein; estudiado por Klaproth (1798) que le consideró como un metal, llamándole Teluro del nombre mitológico de la tierra (Télus). Hoy se le incluye por sus caractéres entre los metaloides anfígenos.

208. Estado en la naturaleza. - Es bastante raro, se le halla nativo en pequeña cantidad; en estado de anhidrido teluroso y en el de telururo metálico, como los de bismuto, plomo, plata y oro, siendo las localidades en que más abundan Hungría y Transylvania.

209. Propiedades.-Es sólido, cristaliza en el sistema romboedrico, color blanco con brillo metalico, fragil y de textura escamosa; su densidad es 6,258; insoluble en el agua y algo soluble en el ácido sulfúrico concentrado; poco conductor del calor y de la electricidad y diamagnético. Se funde à 500° y à mayor temperatura se volatiliza, pudiendo destilarle al calor rojo oscuro; su vapor es de color amarillo de oro y se condensa en pequeñas gotas ó en agujas cristalinas; la densidad de este vapor entre 1390º y 1400º, està comprendida entre 9,08 y 9 y respecto al hidrógeno es 129.

Es más electro-positivo que el selenio; arde en contacto del aire aunque con dificultad, con llama azulada rodeada de una aureola verdosa, dando humos blancos de anhidrido teluroso. No se combina directamente con el hidrógeno pero sí indirectamente; se combina con el cloro, bromo, yodo, oxigeno, azufre y selenio, formando los

compuestos correspondientes.

1 210. Extracción.—Se extrae transformando los telururos naturales en telurato potásico, cuya disolución se descompone en contacto del aire, dejando depositar el teluro. Se le purifica del azufre y selenio que suelen precipitarse con él hirviéndole con cianuro potásico. Puede obtenerse también reduciendo el ácido teluroso disuelto en ácido clorhídrico, por el gás sulfuroso.

Combinaciones de los metalóides didínamos con el hidrógeno.

211. Séries que forman estos compuestos.-Forman

óxido hídrico (agua) súlfido hídrico. selénido hídrico. telurido hídrico. H2O.

H₂O₂ H₂S₂ bióxido de hidrógeno bisulfuro de hidrógeno.

(agua oxigenada.)

134 AGUA.

La segunda está incompleta; no se conocen los dos últimos términos, que serían el biseleniuro y el bitelururo de hidrógeno.

De los términos de la primera, uno de ellos, el agua, es un cuerpo indiferente; los otros tres son hidrácidos, pero tan poco enérgicos, que se les denomina hidrácidos débiles, para distinguirlos de los ya estudiados. Sin embargo puede aplicárseles algunos de los carácteres generales que se han asignado á estos y hasta puede seguirse el mismo procedimiento general para prepararlos, con la sola variante de que además del ácido sulfúrico puede emplearse uno de los hidrácidos enérgicos, para descomponer el sulfuro, seleniuro ó telururo.

AGUA-H2O

(Óxido hídrico.)

Peso molecular.... 18.

- 212. HISTORIA.—Thales de Mileto, siete siglos antes de nuestra era, consideró al agua como el principio de todos los cuerpos; un siglo despues Heráclito y Empedocles proclamaron la doctrina de los cuatro elementos, aire, agua, tierra y fuego, aceptada por la escuela de Aristóteles. No se conoció su verdadera composición hasta 1874 en que la dió á conocer Cavendisch; antes de este, algunos físicos y químicos habian hecho investigaciones con este objeto, pero no interpretaron bién los resultados que obtuvieron. Durante el siglo actual se han dedicado á su estudio bastantes químicos bajos diversos puntos de vista.
- 213. Estado del agua en la naturaleza.—Existe en el reino mineral formando los mares, los rios, los manantiales, etc., forma parte de la atmósfera terrestre en estado de vapor y en el estado sólido constituye las nieves, el granizo y los hielos de los paises polares. Todos los séres orgánicos vegetales y animales contienen agua, pues sin ella la vida sería imposible; hay sustancias vegetales y animales cónstituidas en su mayor parte por agua (1).





⁽¹⁾ La lechuga contiene cerca de 92°₁₀, la escarola tiene mas de 94°₁₀, los rábanos pasan de 95°₁₀, y los pepinos llegan á los 96,34°₁₀; muchas sustancias animales están constituidas también en gran parte por agua; la carne humana contiene cerca de 75,5°₁₀, los pulmones de carnero mas de 78°₁₀, el cerebro del buey 88°₁₀, etc. Estos datos están tomados de la notable memoria premiada por la Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales en el concurso para el año 1873, sobre el tema «Estudiar los alimentos que consume la clase labradora y los braceros en algunas de las provincias de España etc.», escrita por D. Manuel Saenz Diez, catedrático de Química de la Universidad de Madrid.—1878.

214. Propiedades físicas.-Se presenta sólida, liquida y gaseosa, según la temperatura à que se encuentra sometida; en el estado sólido cristaliza en prismas exagonales que se agrupan de diferentes maneras, afectando con frecuencia la forma de estrellas; no tiene color cuando está en pequeñas masas, pero en grandes masas, como la de los mares, aparece de color verdoso ó azulado; tampoco tiene olor, ni sahor, si las aguas naturales tienen alguno es por las sustancias que llevan en disolución, pues el agua pura es insipida y unicamente se advierte cuando se la paladea cierto sabor como metálico; se la toma como unidad para referir á ella las densidades de los líquidos y sólidos; su mayor densidad es á + 40; por cima y por debajo de esta temperatura aquella disminuye teniendo á 0º la de 0, 999873; es el disolvente néutro por excelencia y ella a su vez puede disolverse ó mezclarse con otros disolventes; ya se dieron á conocer (13) las leves que rigen à la disolución de los gases y de los sólidos en los vehículos neutros y por lo tanto en el agua. Es muy poco compresible, no conduce bién el calor ni la electricidad y cuando está sólida se electriza por frotamiento.

Sometida á 0° se solidifica; en determinadas circunstancias puede conservar á temperaturas muy inferiores á 0° el estado líquido; á medida que su temperatura desciende se va haciendo menor su densidad y aumenta de volúmen, lo que explica una porción de hechos que tienen lugar durante los grandes frios del invierno, como por ejemplo, la flotación del agua sólida en el agua líquida, la disgregación de ciertas rocas llamadas heladizas, la muerte de muchos vegetales, etc.

Si se la calienta comienza por dilatarse aunque muy irregularmente y su temperatura se eleva por grados, debido no à su conductibilidad para el calor, si no à la desigual densidad que adquieren las diversas capas líquidas, que origina corrientes ascendentes y descendentes; entra en ebullición à 100°, siendo la presión de 760 mm, pero dicha temperatura puede variar por distintas causas que la Física dà à conocer; por la ebullición se transforma en un vapor incoloro cuya densidad es 0,622 y 9 referida al hidrógeno; este vapor ocupa un volúmen unas 1700 veces mayor que el del líquido de que procede. A la temperatura de 2000° se descompone en sus elementos hidrógeno y oxígeno, pero mucho antes de esta temperatura, à unos 1100°, ya comienza à disociarse como

lo ha demostrado Sainte-Claire Deville en un aparato (figura 36)



porcelana barnizada é impermeable por cuyo eje pasa otro mas delgado TT de porcelana porosa lleno de fragmentos de porcelana, así como el espacio comprendido entre los dos, pa_ ra que la temperatura sea uni-

Fig. 36.—Disociación del agua.

forme en toda la masa cuando el aparato se calienta al rojo intenso; por el tubo delgado se hace pasar una corriente de vapor de agua y por el espacio intertubular otra de gás anhidrido carbónico en la dirección CC'; el vapor de agua se disocia en sus dos componentes oxígeno é hidrógeno, y este en virtud de su gran poder endosmósico atraviesa la pared del tubo poroso con mas velocidad que el oxigeno quedando de esta manera separados y mezclados con un gás inerte como el anhidrido carbónico para que no se vuelvan á combinar; recogiendo el gás que sale del aparato en tubos de un metro de altura y de un centimetro de diámetro y absorbiendo el anhidrido carbónico por una lejía de potasa, queda una mezcla de oxigeno é hidrógeno.

La electricidad descompone el agua cuando se la hace atravesar por ella en corriente, yendo el hidrógeno al polo negativo y el oxigeno al positivo, como se demuestra por medio del voltámetro,

215. Propiedades químicas.-El agua no manifiesta un carácter químico determinado, es un cuerpo indiferente. Es uno de los tipos químicos á cuya molécula H_oO se refieren las de muchos compuestos, como se dijo al exponer la teoria de los tipos. Siendo dicha molécula cerrada ó completa (H-O-H), si se supone que en ella falta un átomo de hidrógeno, resultará una molécula incompleta ó abierta (H-O-), que será un radical monodínamo (HO)" al que se denomina oxhidrilo o hidroxilo; este radical hipotético se supone que forma parte de muchos compuestos, que interviene en sus reacciones quimicas trasportándose de unas moléculas á otras y permite referir al tipo hidrógeno cuerpos que se refieren al tipo agua, así el ácido nitrico NO3H, referido al tipo hidrógeno, será (NO2)' (HO)'; el hidrato potásico KOH, será K'(HO)', etc.

El agua se combina con algunos cuerpos simples como el cloro

(Cl₂, 10H₂O) y el bromo (Br₂,10H₂O) y con muchos cuerpos compuestos (ácidos, bases, sales,) formando combinaciones intermoleculares, en las que hay una cantidad constante del cuerpo y un número fijo de moléculas de agua, á una temperatura determinada, pues este número suele variar con la temperatura. Algunos de estos cuerpos reciben el nombre de hidratos ó de hidratados y si cristalizan, el agua unida á ellos se llama agua de cristalización.

Los cuerpos halógenos ejercen acción química sobre el agua ya mediante la influencia de la luz, ya á una temperatura algo elevada, se apoderan de su hidrógeno para formar los hidrácidos correspondientes y dejan el oxígeno libre; en algunas ocasiones puede formarse además algún compuesto ternario como por ejemplo, el ácido hipocloroso.

Cuando el oxígeno oxida á algunas sustancias minerales ú orgánicas en presencia del agua, puede oxidar también á parte de esta formando agua oxigenada.

Los ácidos clorhidrico, brombidrico, yodhídrico y fluorhídrico, además de ser muy solubles en el agua, forman con ella distintos hidratos, en los que su cantidad varia con la temperatura á que se han formado.

216. Clasificación de las aguas naturales.—Aunque se puede preparar directamente el agua combinando el hidrógeno y el oxigeno, nunca se hace por ser mucho más facil, más breve y menos costoso, purificar las aguas que existen en la naturaleza.

Pero antes de entrar à exponer esta purificación, es conveniente conocer las sustancias que contienen en disolución las aguas naturales; estas sustancias son diversas tanto en calidad como en cantidad, y permiten establecer divisiones entre aquellas; unas aguas proceden de la atmósfera (lluvias, nieves etc.), y se llaman meteóricas y otras existen en la tierra (mares, lagos, rios, fuentes, etc.), y se llaman tebúricas. De estas hay unas que por la naturaleza y la cantidad de las sustancias sólidas y gaseosas que llevan disueltas pueden servir de bebida, y se denominan potables, y otras que no deben beberse y reciben el nombre de no potables ó crudas; también se dividen en frias, si su temperatura es igual ó inferior á la del ambiente y termales, si es superior; y reciben el nombre de aguas minerales ó medicinales si por su temperatura ó por contener alguna sustancia que obre como agente terapéutico, pueden aplicarse á la curación de ciertas enfermedades.

A su vez las aguas minerales se clasifican, según el cuerpo ó cuerpos que las mineralizan y á los que se supone deben su acción terapéutica, en los grupos siguientes: acidulas ó gaseosas, caracterizadas por contener mucho ácido carbónico libre; sulfhidricas ó sulfurosas, si contienen gás sulfhidrico ó un sulfuro soluble; alcalinas, las que llevan en disolución una cantidad mayor ó menor de bicarbonato sódico ó de un silicato alcalino; salinas, las mineralizadas por ciertas sales neutras como el cloruro sódico, sulfato magnésico, etc; ferruginosas las que llevan en disolución una sal del hierro; nitrogenadas, si desprenden bastante gás nitrógeno. Estos grupos se subdividen en otros cuyo estudio detallado no corresponde á la Química general.

217. Caractéres de las aguas potables.—Para que un agua sirva para la bebida ó sea potable, debe tener un gusto agradable, pues sí bién el agua no tiene sabor determinado, las sustancias disueltas en ella la hacen más ó menos grata al paladar; ha de ser inodora, debe cocer bién las legumbres y disolver el jabón formando bastante espumá. La calidad y la cantidad de las sustancias sólidas y gaseosas disueltas en las aguas y que estas han tomado de los terrenos por donde circulan y de la atmósfera, són las que contribuyen á que reunan aquellas condiciones; por lo tanto, un agua potable debe llevar en disolución una cantidad de sustancias fijas que no pase de 3 á 4 decígramos por litro, y debe estar aireada, es decir, debe haber disuelto la cantidad correspondiente de los gases que forman el aire (oxígeno, nitrógeno, ácido carbónico).

La interpretación científica de estos caractéres es bién sencilla; las aguas que lleven en disolución sustancias sólidas ó gaseosas que por su cantidad ó por su naturaleza difieran de las que ordinariamente suelen llevar, tendrán un sabor más ó menos agradable y quizás olor, y si no contienen ninguna de aquellas sustancias serán indigestas; un agua muy cargada de sales cálcicas ó magnésicas, no podrá cocer bién las legumbres, porque alguno de los principios de estas formarán compuestos insolubles con la cal ó la magnesia, que impedirán se ablanden por la cocción; siendo el jabón una sal soluble (oleato sódico) al disolverse en un agua que contenga muchas sales cálcicas ó magnésicas (cloruros, sulfatos, carbonatos), producirá por doble descomposición oleato cálcico insoluble y formará los grumos que se observan en las aguas que se dice cortan el jabón y descomponiéndose este, el agua no puede adquirir la viscosidad necesaria para formar espuma persistente.

IDEA GENERAL DE LA HIDROTIMETRÍA.—Fundado en este hecho Clarke ideó un procedimiento para determinar rápidamente la cantidad de sales cálcicas y magnésicas que



contienen las aguas, procedimiento desarrollado después por Boutrón y Boudet, que le dieron el nombre de hidrotimetria; para practicarle se necesita tener una disolución, de valor conocido, de una sal cálcica (cloruro ó sulfato) y otra disolución alcohólica de jabón, valorada, es decir, de la que se hayan averiguado los volúmenes que de ella son necesarios para precipitar la cal de una cantidad conocida de la primera, hasta formar espuma persistente; con estos datos es fácil determinar cuantos volúmenes de la disolución de jabón consume el agua que se ensave, ó sean los grados hidrotimétricos de la misma, hasta que la espuma persista.

218. Determinación de los principios fijos de un agua.—Se determinan evaporando en baño de vapor un volúmen conocido de agua, en una cápsula de platino pesada de antemano, el resíduo salino que queda en la cápsula serán los principios fijos que tenía disueltos el agua evaporada; se somete aquella con el resíduo á una temperatura de 110° ó 120° y se pesa después; restando de este peso el de la cápsula, se tendrá el del resíduo que, cualquiera que sea la cantidad de agua de que proceda, se refiere á un litro.

Este resíduo está formado generalmente por carbonatos cálcico y magnésico, sulfatos cálcico, magnésico y sódico, cloruros sódico y magnésico, sílice y materias orgánicas. Algunas de estas sustancias pueden reconocerse directamente en las aguas, empleando determinados reactivos; así por ejemplo, se reconocen los cloruros por la opalinidad ó el precitado que se forma añadiendo al agua (préviamente acidulada por el ácido nítrico) unas gotas de la disolución de nitrato de plata; los sulfatos con el cloruro ó el nitrato bárico; los carbonatos con el agua de cal ó de barita, la cal con el oxalato amónico; y la magnesia con el fosfato sódico y el amoniaco, prévia la separación de la cal; el alcohol produce opalinidad en aguas que contengan sulfato cálcico y la tintura de campeche toma un color rojo violado con las sules cálcicas; las materias orgánicas descoloran la disolución morada del permanganato potásico.

219. Gases disueltos en el agua.—Se extraen valiéndose de un matraz de vidrio de medio á un litro de cabida, al que se ajusta un fubo de desprendimiento por medio de un buen tapón de corcho ó de goma, de manera que el extremo del tubo no sobresalga nada del orificio inferior del tapón; el otro extremo termina en la cuba de mercurio ó en una vasija con agua hervida que sirva de cuba hidroneumática. Se llenan completamente de agua el matraz y tubo de desprendimiento, cuidando mucho que no quede ni la más pequeña burbuja de aire, y se la hace hervir por largo rato recogiendo los gases

en una campana graduada en la que se miden, tomando las precauciones convenientes; conocido el volúmen de agua que se sometió à la ebullición, se refiere la cantidad de gás extraida á un litro de aquella. Esta cantidad difiere mucho de un agua á otra y está formada generalmente por los gases de la atmósfera.

220. Purificación del agua — Se practica destilándola, operación que consiste en hacer hervir el líquido y recibir sus vapores en un recipiente frío para que se condensen. Los aparatos que se emplean reciben el nombre de destilatorios, y són varios, pero el mas usado es el alambique (fig. 37) que está formado por una caldera de

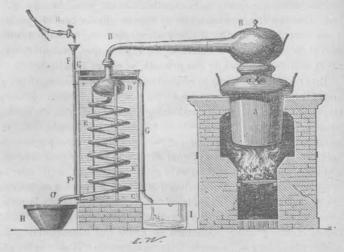


Fig. 37.—Alambique para la destilación del agua.

cobre A, estañada interiormente, que se llama cucúrbita, en la que se coloca el agua ó líquido que se va á destilar; por la cubierta ó cabeza de esta caldera B, también de cobre ó de estaño, llamada capitel y por un tubo de estaño en forma de espiral ó de zig-zag E, que se llama serpentin, introducido en una caja cilíndrica ó prismática, denominada refrigerante, para tenerlo rodeado de agua fria, á fin de condensar los vapores que le atraviesan.

Cuando se quieren hacer destilaciones à temperaturas que no pasen de 100° se introduce en la caldera un vaso cilíndrico que se sumer ge en el agua que contiene aquella, por medio de la cual se le ca-

10

lienta: entónces se dice que se verifica la destilación en baño de maria.

El agua que destila primero sale acompañada de los gases que estaban en disolución; tampoco debe recogerse la que proviene de las últimas porciones, porque el cloruro de magnesio, que casi todas las aguas naturales tienen disuelto, se transforma en ácido clorhídrico que acompaña al vapor de agua y magnesia que queda en el residuo que se forma en la caldera.

El alambique puede sustituirse por vasijas de vidrio formándose un aparato (fig. 38) en el que la caldera está reemplazada por un ma-

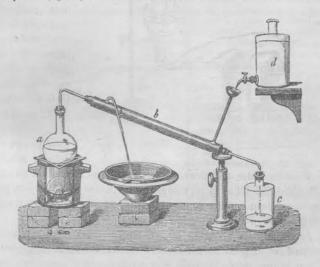


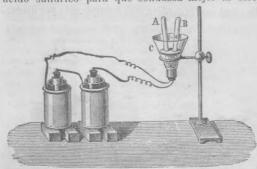
Fig. 38.—Destilación del agua con el refrigerante de Liebig.

traz a ó retorta y el serpentin por el llamado refrigerante de Liebig b. Pero el agua destilada en vasijas de vidrio siempre contiene algunas de las sustancias que forman éste que se disuelven por la ebullición prolongada.

Se reconoce la pureza del agua destilada, evaporando una poca en una lámina ó en una cápsula de platino; no debe dejar resíduo alguno, ni dar ninguna reacción con los reactivos mencionados en el párrafo 118.

221. Análisis y síntesis del agua. - La composición del agua puede averiguarse por procedimientos analíticos y sintéticos.

Descomponiéndola por medio de una corriente eléctrica producida por dos pares de Bunsen, en el voltámetro c (fig. 39), se recogen en las campanas A y B colocadas sobre los alambres de platino, dos gases, doble en volumen el del polo negativo (hidrógeno) que el del positivo (oxígeno); de donde se deduce que el agua está formada de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxigeno. Conviene acidularla con ácido sulfúrico para que conduzca mejor la electricidad.



También podria practicarse l'a an álisis del agua descomponiendo su vapor por el hierro enrogecido, como lo hizo Lavoisier, pero son preferibles por estar menos sugetos à errores.

Fig. 39.—Analisis del agua en el voltámétro.

los procedimientos sintéticos. Estos son de dos clases; unos que dan la composición del agua en volúmen y se llaman eudiométricos, porque se emplean en ellos los aparatos llamados eudiometros, y otros que determinan la composición en peso.

Procedimientos eudiométricos.-Están fundados en la propiedad que tiene el oxígeno de combinarse con el hidrógeno mediante la acción de una chispa eléctrica para formar agua y como esta combinación se verifica con detonación, es necesario valerse de aparatos suficientemente resistentes ù operar con cantidades relativamente muy pequeñas.

Un eudiómetro es un aparato convenientemente dispuesto para introducir en él una mezcla gaseosa y producir su detonación por medio de una chispa eléctrica; se miden en ellos los volúmenes gaseosos antes y despues de la detonación; en otros se hace la medición en tubos graduados independientes del eudiómetro. Son varios los que se conocen, unos dispuestos para trabajar sobre agua y otros sobre mercurio.

El de Gay-Lussac (fig. 40) se compone de un tubo de vidrio A B



de paredes gruesas en cuyos estremos hay unidas dos armaduras metálicas c y D en forma de embudos, provistas de sus llaves respectivas R y R', de las que la inferior c sirve de pié al eudiómetro; la superior está atravesada por un estilete de metal B aislado de la armadura, que termina esteriormente en una esferita metálica é interiormente en una punta que está casi tocando en la pared metálica de la armadura y sirve para hacer saltar las chispas eléctricas; ambas armaduras están en comunicación por una tira metálica a; en la armadura superior se puede atornillar un tubo EE' dividido en 200 c.c. acompaña al aparato anterior una probeta cuya cabidad es exactamente de 100 c.c. provista de una armadura metálica en la que se mueve en una corredera una lámina metálica que permite abrir ó cerrar á voluntad la boca de aquella.

Para hallar la composición del agua se introducen en él por medio de la probeta 100 c.c. de oxígeno y otros 100 de hidrógeno, en suma 200 c.c.; se hace saltar una chispa eléctrica por medio de los conductores metálicos, se verifica la detonación y medido el gás restante en el tubo EE' se vé que han quedado 50 c.c. los otros 150 se han invertido en formar agua; los 50 c c. sobrantes son de oxígeno puro, luego los 150 que formaron agua, eran 100 de hidrógeno y 50 de oxígeno, es decir, que está formada por dos volúmenes de aquél y uno de este.

Resta averiguar qué volúmen ocupa el vapor de agua formado. Siendo la densidad de este 0,622, ó 9 referida al hidrógeno, y las del hidrógeno y oxígeno 0,06926 ó 1 y 1,1056 ó 16, respectivamente, y llamando x al volúmen desco-

Fig. 40.—Eudiometro de Gay-Lussac.nocido del vapor acuoso resultante, se tendrá:

es decir, que el vapor ocuoso resultante ocupará dos volúmenes ó sea

una molécula; pero como para formarle concurren tres, (dos de hidrógeno y uno de oxígeno) la contracción será de $\frac{1}{2}$ (56).

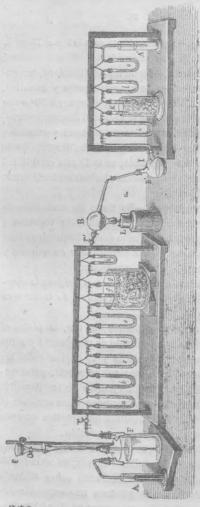
Hofmann ha obtenido prácticamente el mismo resultado por medio de un endiómetro en forma de U, en el que una de las ramas, está cerrada y la otra es abierta y provista de una llave cerca de su base para poder extraer mercurio cuando es necesario; la cerrada está introducida en un tubo ancho de vidrio dispuesto para hacer circular por él vapor de alcohol amilico, líquido que hierve á 432° ; introducida en el eudiómetro, préviamente calentado por dicho vapor, una mezcla de dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno, igualado el nivel del mercurio en ambas ramas valiéndose de la llave mencionada, y anotado el volúmen de la mezcla gaseosa, se hace saltar la chispa eléctrica para producir agua, que se conservará forzosamente en estado de vapor por estar sometida á 132° ; medido su volúmen despues de igualar nuevamente el nivel del mercurio en ambas ramas, se halla que ocupa exactamente los dos tercios del que

ocupaba la mezcla.

Berzelius y Dulong (1820) teniendo en cuenta una indicación de Gay-Lussac, emplearon para hacer la sintesis del agua la acción reductora del hidrógeno sobre el óxido cúprico, á una temperatura elevada, deduciendo de la disminución de peso que experimentaba dicho óxido, la cantidad de oxígeno que entraba à formar el agua y restando del peso de esta el del oxígeno, obtenían el del hidrógeno por diferencia. Este mismo procedimiento fué puesto en práctica por Dumas en 1843, con gran escrupulosidad, empleando un aparato (fig. 41) compuesto de un gran frasco F lleno de hidrógeno obtenido con el zinc y el ácido sulfúrico del comercio, cuyo gás se purifica haciéndole pasar por una série de tubos en U, a, b, c, d, e, que contienen piedra pomez empapada de nitrato de plomo, de sulfato argéntico y de potasa caústica para absorber respectivamente el ácido sulfhídrico, el hidrógeno fosforado y arsenical y el hidrógeno carbonado y siliciado; á continuación de aquellos hay otros dos f, g, que contienen anhidrido fosfórico que están rodeadosde una mezcla de hielo v sal; otro tubo h mas pequeño que contiene también anhidrido fosfórico, cuvo peso no debe variar durante todo el experimento, sirve para demostrar que el hidrógeno que por él pasa está completamente seco: unido á él por medio de un tubo r^\prime hay una esfera ${\tt B}$ de vidrio poco fusible que contiene óxido cúprico que se calienta con una lampara de alcohol L y á continuación un recipiente B' también de vidrio, destinado à condensar la mayor parte del agua formada por la acción del hidrógeno sobre el óxido cúprico: para retener la que no se condensa en dicho recipiente, se pone este en comunicación con dos tubos en U, i k, llenos de anhidrido fosfórico de los que el segundo está rodeado de mezcla frigorifica; por último otros dos tubos l, o, que también contienen dicho anhidrido indican por la invariabilidad de su peso que toda el agua ha sido absorbida en los anteriores.

Para efectuar la síntesis del agua se comienza calentando el óxido cúprico para desecarle completamente, despues se hace el vacío en el globo de vidrio que le contiene y se le pesa, así como el recipiente

B' y los tuhos i, k; unidas todas las partes del aparato se hace pasar



el hidrógeno y cuando todo el aire haya sido espulsado, se calienla el óxido de cobre, que se reducirá formándose agua que se condensará en el recipiente B' y en los tubos i, k; se deja enfriar, sin interrumpir la corriente de hidrógeno hasta que esté completamente frio; se hace el vacio nuevamente en el globo B y se pesa; restando este peso del que tenía antes, la diferencia será el peso del óxigeno que se ha combinado con el hidrógeno; se pesan igualmente el recipiente B' y los tubos i, k, y el aumento de peso que hayan tenido será el del agua formada; restando de este el del oxigeno se tendrá el peso del hidrógeno.

De un gran número de esperimentos efectuados conesteaparato con toda escrupulosidad, dedujo Dumas que el agua está compuesta de

> 88,888 de oxigeno 11,112 » hidrógeno

100,000 » agua

cuyos números están en la relación de 1: 8 6 de 2: 16 por lo tanto la misma que la deducida de los análisis volúmetricos: su formula será según esto H₂O.

APLICACIONES DEL AGUA.—Se emplea el agua destilada en casi todas las operaciones químicas por ser el disolvente por excelencia; en Farmacia y en algunas artes, como la fotografía, también se hace mucho uso del agua destilada.

BIÓXIDO DE HIDRÓGENO-H₂O₂

Peso molecular 34.

223. HISTORIA Y SINONIMIA.—Fué descubierto en 1818 por Thenard. Se le conoce además con el nombre de agua oxigenada.

224. Propiedades físicas.—Es un líquido incoloro, trasparente, de consistencia de jarabe, de sabor astringente y metálico, inodoro, de una densidad de 1,452 y soluble en el agua; á 30° no se solídifica, puede volatizarse y destilar en el vacío sin descomponerse; de +15° á + 20° se descompone parcialmente en agua y oxígeno y la descomposición es total á 100° aunque esté diluida, desprendiendo 10,74 calorías; es por lo tanto muy inestable; se le dá más estabilidad diluyéndole en agua ó acidulándole con ácido clorhídrico ó sulfúrico; la electricidad también le descompone.

225. Propiedades químicas.—No tiene los caractéres de los ácidos ní de las bases; descolora las tinturas azules vegetales y ataca la piel y las mucosas produciendo manchas blanquecinas bastante persistentes. La facilidad con que se descompone en oxígeno y agua, hace que sea un poderoso agente de oxidación.

Son muy notables las acciones que sobre el agua oxigenada ejercen muchos cuerpos; estas acciones pueden dividirse de la manera siguiente:

1.º Hay cuerpos como el carbón, el platino, el oro, la plata, el rodio y el paladio, entre los símples, el bióxido de manganeso y otros peróxidos, entre los compuestos inorgánicos y la fibrina entre los orgánicos, que la descomponen solo por su presencia, permaneciendo ellos inalterables, siendo el mejor ejemplo de las llamadas acciones catalíticas; se ha observado que favorecen estas acciones el estado de división ó de porosidad de algunos de aquellos cuerpos hasta el punto de que pueden verificarse con explosión.

2.º Hay otros cuerpos oxigenados que provocan la descomposición del agua oxigenada descomponiéndose ellos á su vez; en estas acciones funciona como un verdadero reductor. Echando sobre el óxido de plata un poco de agua oxigenada, se produce una explosión debida al desprendimiento del oxígeno de esta y de aquel. También descompone el permanganato potásico; se admite que en esta acción se forma trióxido de hidrógeno muy inestable à la temperatura ordinaria.



3.º Otros, por último, como el selenio y el arsénico entre los metaloides, el aluminio y magnesio entre los metales y algunos protóxidos como el de estroncio, el de calcio, los de cobre, niquel y cobalto, etc., descomponen el agua oxigenada, apoderándose de la mitad de su oxígeno para oxidarse ó peroxidarse ellos. El sulfuro de plomo, negro, que es transformado en sulfato de plomo, blanco, el ácido crómico rojo, que pasa à percrómico azul, etc., son también ejemplos de esta acción.

De algunos de estos hechos se hace aplicación para reconocer la presencia del bióxido de hidrógeno.

226. Preparación. El peróxido de hidrógeno se produce en muchas oxidaciones lentas en presencia del agua, por ejemplo, cuando se agita dentro de un gran frasco de vidrio una lámina de plomo amalgamada, con un poco de agua ligeramente acidulada con ácido sulfúrico ó cuando se agita en un frasco abierto éter con un poco de agua; también se produce en la electrolisis de ésta algo de agua oxigenada. La formación de este cuerpo va acompañada de absorción de calor (10,74 calorías).

El procedimiento para prepararla en alguna cantidad consiste en verter una papilla hecha con bióxido de bario y agua, sobre ácido clor-hídrico colocado en un vaso rodeado de una mezcla frigorifica:

$$Ba"O_2$$
, $aq + 2CIH$, $aq = Cl_2Ba" + aq + H_2O_2$

Se añade después ácido sulfúrico hasta que ya no se forme más precipitado de sulfato bárico, con lo cual vuelve á formarse ácido clorhídrico:

$$Cl_2Ba'' + SO_4H_2 = SO_4Ba'' + 2CIH$$

Separado el sulfato bárico por filtración, se agrega más bióxido de bário, se vuelve á añadír después ácido sulfúrico, á filtrar para separar el nuevo sulfato bárico formado y se repiten estas operaciones varias veces hasta tener bastante agua oxigenada. Se separa el cloruro bárico de la última operación por el sulfato de plata que forma cloruro argéntico y sulfato bárico, ambos insolubles, se concentra después el líquido en el vacío de la máquina neumática en presencia de ácido sulfúrico. Puede reemplazarse el ácido clorhídrico en esta preparación por el ácido fluorhídrico, por el fosfórico ó por algún otro.

227. Reactivos del agua oxigenada.—Se caracteriza por la propiedad de transformar el ácido crómico rojo en ácido percrómico azul, para lo cual no hay más que añadir una pequeña cantidad de

aquella á una disolución ténue de ácido crómico ó de un cromato y ácido clorhídrico y al mismo tiempo un poco de éter para que disuelva al ácido percrómico, tomando el líquido un hermoso color azul. También por la propiedad de desalojar el yodo de los yoduros; si á una disolución de yoduro potásico, á la que se agrega un poco de engrudo de almidón y una pequeña cantidad de sulfato ferroso, se la trata poragua oxigenada, aparece la coloración azul característica del yoduro de almidón. Puede también servir la descoloración que hace experimentaral permanganato potásico; esta reacción se utiliza para determinar cuantitativamente la riqueza de un agua oxigenada diluída.

228. Análisis.—Se determina su composición poniendo una cantidad conocida de ella en un matracito con agua, calentando éste para que se verifique la descomposición del bióxido de hidrógeno, recogiendo y midiendo en una probeta graduada, sobre la cuba de mercurio, el oxígeno que se desprende. De estos datos se deduce que la composición de este cuerpo es 2 átomos de hidrógeno y otros 2 de oxígeno, es decir, H_2O_4 .

229. APLICACIONES.—Se emplea como reactivo en algunos casos, aunque raros. Thenard la aplicó para restaurar las pinturas cuyos colores blancos se habían ennegrecido por haberse formado sulfuro de plomo, negro, al que el agua oxigenada transforma en sulfato de plomo, blanco. Se emplea industrialmente en grandes cantidades para el blanqueo de ciertas sustancias; para teñir de color rubio el pelo. En Medicina se emplea alguna vez como agente terapéutico.

ÁCIDO SULFHÍDRICO.—SH.

Peso molecular. . . . 34.

- **230.** HISTORIA Y SINONIMIA.—Conocido ya por Meyer y por Rouelle; el primero que estudió sus propiedades fué Scheele en 1777; ha sido estudiado también por Berthollet, Thenard, Davy y Berzelius, Recibe los nombres de ácido hidro-sulfúrico, ácido sulfhídrico, súlfido hídrico, hidrógeno sulfurado y algúnotro.
- 231. Estado en la naturaleza.—Se encuentra disuelto en las aguas sulfhidricas; se desprende en las erupciones volcánicas; se forma en la reducción de algunos sulfatos por las materias orgánicas y en la descomposición de las sustancias orgánicas sulfuradas.
- **232. Propiedades físicas.**—Es un gás diáfano que á 16 atmósferas y 0º se condensa en un líquido incoloro y muy movible; para ello se calienta en el tubo de Faraday (fig. 42) bisulfuro de hi-



drógeno (S.H.) que se desdobla en azufre y gas sulfhidrico; este se



fhidrico.

condensa en el estremo frío del tubo y sometido à la acción de una mezcla de ácido carbónico sólido v éter se transforma en una masa blanca, cristalina, fusible á -850,5) No tiene color, huele á huevos podridos y su sabor es repugnante; su densidad es 1,1912 y con relación al hidrógeno 17; en el estado líquido es C,91; se disuelve en el agua, un Fig. 42.-Liquefacción del ácido sul- litro de ésta á 0º disuelve 4,37 litros de gás sulfhídrico y solamente 2,90 litros à

20°; es más soluble en el alcohol que á 0° un litro disuelve 17,89 litros y à 20°, 7,41. La disolución acuosa tiene el mismo olor y sabor que el gás.

El calor le descompone à la temperatura del rojo en sus dos elementos; también es descompuesto por la electricidad.

233. Propiedades químicas.—Tiene los caractéres de un



Fig. 43. - Combustión del gás sulfhídrico.

respiración siendo muy deletéreo; produce la muerte cuando se le respira por poco tiempo aún mezclado con aire, pudiendo ocasionarla hasta por absorción cutánea: entre los varios medios que pueden emplearse para contrarestar sus efectos está el agua ligeramente amoniacal.

ácido débil, enrogece las tinturas azules vegetales, haciéndolas tomar un color vinoso. Su hidrógeno puede ser reemplazado por los radicales metálicos, dando origen á los sulfuros y sulfhidratos, como el agua dá origen á óxidos é hidratos; es por lo tanto un tipo secundario del tipo agua (92). No sirve para la combustión, pero es combustible; una cerilla encendida (fig. 43) al introducirla en una probeta llena de dicho gás se apaga, pero él arde con llama pálida algo azulada; el producto de esta combustión es agua y azufre ó agua y gás sulfuroso, según las condiciones en que tiene lugar. Tampoco sirve para la Los cuerpos halógenos reaccionan sobre el ácido sulfhídrico apoderándose de su hidrógeno y dejando el azufre en libertad:

$$\begin{array}{l} \mathrm{SH_2} + \mathrm{Cl_2} = 2\mathrm{CIH} + \mathrm{S.} \\ \mathrm{SH_2} + \mathrm{I_2} = 2\mathrm{IH} + \mathrm{S.} \end{array}$$

Esta última reacción es muy interesante porque es el fundamento de la sulfhidrometría.

El oxígeno actúa también sobre él, produciendo agua y azufre ó agua y gás sulfuroso, que después puede transformarse en sulfúrico, según las cantidades de oxígeno:

$$SH_{2} + 0 = H_{2}O + S$$

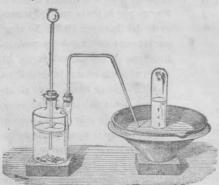
 $SH_{2} + 0_{5} = H_{2}O + SO_{2}$

Estas reacciones explican porqué las disoluciones trasparentes del súlfido hidrico en el agua, y por lo tanto las aguas sulfhídricas naturales, se ponen lechosas, por el azufre que queda libre cuando están en contacto del aire, hallándose después en ellas ácido sulfuroso y hasta el sulfúrico. Las sustancias porosas y las materias orgánicas favorecen esta reacción.

234. Preparación.—Se prepara tratando un sulfuro por el ácido sulfúrico ó por el clorhídrico; el sulfuro que ordinariamente se emplea es el ferroso, ó el de bario, si se quiere operar en frio:

$$SFe'' + SO_4H_2$$
, $aq = SO_4Fe'' + aq + SH_2$ sulfato ferroso.

El aparato (fig. 44) es un frasco de dos bocas, en el que se pone



el sulfuro ferroso, con tubo de embudo en una de ellas para echar el àcido y un tubo de desprendimiento en otra, que termina en la cuba hidroneumática, en la que se pone agua saturada de sal común, recogiendo en probetas el gás que se desprende.

En los laboratorios es muy frecuente emplear corrientes de gás sul-

Fig. 44.—Preparación del acido sulfhídrico. corrientes de gás sulfhidrico como reactivo y para obtenerlas se han ideado muchos aparatos en los que reaccionando el ácido sulfúrico ó el clorhídrico so-

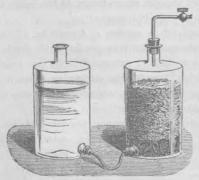


Fig. 45. - Aparato para corriente contínua de ácido hablar del hidrógeno (124). sulfhídrico.

bre el sulfuro ferroso, dán en el acto de necesitarse un desprendimiento de hidrógeno sulfurado; el más sencillo de todos es el de la figura 44 con la sola modificación de colocar entre el tubo de desprendimiento y la boca à que este se adapta, otro ancho de vidrio con algodón en rama que sirve para que el gás se filtre á través de él y deje algunas de las sustancias estrañas que le acompañen. Se utiliza para el mismo objeto el aparato (fig. 45) que funciona como se dijo al

Se prepara también el súl-

fido hidrico por medio del sulfuro de antimonio y del ácido clorhidrico:

$$S_3^*SD_4^* + 6CIH$$
, $3H_2O = 2CI_3SD_4^* + 18H_2O + 3SH_2$ sulfuro de antimonio.

en este procedimiento hay que operar en caliente y el aparato (fig. 46)

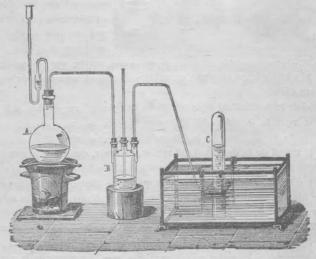
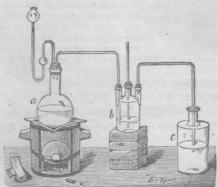


Fig. 46.-Preparación del ácido sulfhídrico por el sulfuro de antimonio. se compone de un matraz A con tubo de seguridad en S, por el que

se echa el ácido; este matraz se calienta por medio de un hornillo ó de una lámpara; el gás se lava en agua en un frasco de tres bocas B y se recoge en probetas C en la cuba hidroneumática.

Si se quiere tenerle en disolución se emplea el aparato fig. 47, debiendo emplear para disolverle agua destilada que haya sido préviamente hervida para desalojar de ella el oxígeno disuelto que reaccionaria sobre el gás sulfhídrico. Los frascos en que se conservan estas disoluciones deben estar llenos y bién cerrados para evitar el contacto del aire que enseguida las pone opalinas.

235. Análisis.-Se determina la composición del ácido sul-



fhidrico, colocando un volúmen conocido de este gás, en una probeta encorbada (fig. 48) en la que se introduce un poco de estaño en hoja; calentándole durante 25 á 30 minutos, se apodera del azufre para formar sulfuro, quedando el hidrógeno en libertad, sin que se altere el volúmen gaseoso; de

Fig. 47.—Preparación delác. sulfhídrico disuelto en agua Suerte que un volúmen de gás sulfhídrico contiene un volúmen igual al suyo de hidrógeno; ahora bién

si de la densidad del ácido sulfhídríco 1,1912 ó 17 respecto al II se resta la densidad del hidrógeno 0,0692 ó 1 la diferencia 1,1220 ó 16

es la mitad de la densidad del azufre, es decir, que un volúmen ó un átomo de hidrógeno, está unido en el súlfido hídrico á medio volúmen ó medio átomo de azufre ó lo que es lo mismo dos volúmenes ó dos átomos de hidrógeno á un átomo ó un volúmen de azufre en vapor; por consiguiente su fórmula será SH_a.

236. APLICACIONES.—Se emplea mucho en análisis química como reactivo, puesto que por su acción sobre las disoluciones de los metales se pueden separar éstos en varios grupos que tienen gran importancia en la marcha analítica; las aguas sulfhídricas naturales y las disoluciones artificiales de dicho



gás, se emplean bastante en Medicina para ciertas enfermedades; también la industria y las artes emplean alguna vez este cuerpo.

237. Sulfhidrometría.—Tiene por objelo determinar por un medio breve y sencillo la cantidad de ácido sulfhídrico ó la de azufre que existe en un agua sulfhídrica,



Fig. 48.-Análisis del ácido sulfhídrico.

cuestión de gran interés para la Medicina; porque aquella es diferente en las distintas aguas y aún en una misma experimenta variaciones bastante frecuentes.

El fundamento del procedimiento sulfhidrométrico de Dupasquier es la acción que el yodo ejerce sobre el ácido sulfhidrico, formando ácido yodhídrico y azufre que queda libre.

$$\frac{SH_2}{34} + \frac{I_2}{254} = 2IH + \frac{S}{32}$$

Según esta reacción cada dos átomos de

yodo (254) descomponen una molécula de ácido sulfhídrico (34) dejando en libertad un átomo de azuíre (32).

Ahora bién, sabiendo la cantidad de yodo que es necesario emplear para descomponer el ácido sulfhídrico de un volúmen conocido de un agua sulfurosa, es fácil calcular por una proporción muy sencilla á cuanto hidrógeno sulfurado corresponde dicho yodo. Existe un medio muy fácil para saber cuando ha terminado dicha descomposición, que consiste en la propiedad que tiene el yodo de formar yoduro de almidón (145) de color azul; pero esta coloración no aparece ó no es permanente interin el agua contiene sulfhidrico que descomponer.

El líquido que empleaba Dupasquier era una disolución alcohólica de yodo que en un decflitro ó sean 100 c. c. contiene 2 grm. de yodo, ó lo que es lo mismo, que 1 c. c. equivale á 2 centigramos y cada 1/2 centímetro cúbico á 1 centígramo de yodo. Para añadir esta disolución de yodo se emplea un tubo ó bureta llamado sulfhidrómetro, dividido en medios centímetros cúbicos y por lo tanto que cada división representa un centígramo de yodo. El agua sulfhidrica se coloca en un vaso de precipitados ó en uno común de beber, empleando una cantidad conocida (uno ó dos decflitros, medio ó un litro, etc.) tanto mayor cuanto menos huela á hidrógeno sulfurado, y se mezcla bién con ella un poco de engrudo de almidón muy claro: se adiciona gota á gota la tintura de yodo colocada en el sulfhidrómetro y se agita para favorecer el contacto, hasta que aparezca una coloración azul persistente; se vé el número de divisiones del sulfhidrómetro que se han consumido, y se tendrá el número de centígramos de yodo empleados y por una proporción sencilla se averiguará el ácido sulfhidrico que hay en la cantidad de agua que se tomó para el ensayo, refiriéndole á un litro.

Bunsen, teniendo en cuenta que el líquido de Dupasquier se altera con el tiempo, porque reacciona el yodo sobre el alcohol, emplea otro más exacto que prepara disolviendo 1 gramo de yodo, ó sean mil milígramos, en una disolución acuosa de yoduro potásico químicamente puro y añadiendo agua hasta completar un litro ó sean 1000 c. c.; cada centímetro cúbico de esta disolución contiene 4 milígramo de yodo y cada de-

cima de centímetro cúbico un diezmiligramo. Es por lo tanto mas sensible que el de Dupasquier.

24

238. Sulfuros.—Reciben este nombre los cuerpos resultantes de la sustitución total ó parcial del hidrógeno del àcido sulfhídrico por radicales electro-negativos ó electro-positivos, simples ó compuestos. Si es sólo un átomo de hidrógeno el sustituido, el cuerpo resultante es un sulfhidrato. Los sulfuros que no tienen mas que un átomo de azufre reciben el nombre de monosulfuros y los que tienen más el de polisulfuros.

Muchos se hallan en la naturaleza (196); otros son artificiales.

Casi todos son sólidos y cristalizados; algunos, muy pocos, líquidos, como el monosulfuro de fósforo y el bisulfuro de carbono; su color es muy variado y para algunos es característico; por regla general son inodoros; les hay que tienen olor penetrante y fétido como los de carbono y amonio; los líquidos y los solubles tienen sabor, los demás son insípidos. Son insolubles en el agua escepto los de los metales alcalinos y alcalino-térreos. El calor funde á muchos sulfuros y volatiliza á otros sin descomponerlos; algunos se descomponen completamente por el calor, y otros solo pierden parte de su azufre. La electricidad también les descompone.

El hidrógeno reduce algunos á una temperatura elevada, formándose ácido sulfhídrico y quedando el metal libre; el cloro dirige su acción á la par sobre el azufre y el radical, formando cloruro de azufre y un cloruro de dicho radical; si se le hace actuar en presencia del agua, se forman cloruro metálico y los ácidos clorhídrico y sulfúrico procedentes de la descomposición del cloruro de azufre, precipitándose además azufre. De una manera análoga obran el bromo y el vodo. La acción del oxígeno varía bastante según las condiciones en que se verifica; unos se transforman en sulfatos á una temperatura elevada; otros, en las mismas condiciones, se transforman en oxidos y desprenden gás sulfuroso; y otros, por último, desprenden también gás sulfuroso, pero queda el metal libre; si el oxígeno actúa en presencia del agua, los sulfuros se van apoderando de aquel poco á poco y se transforman en sulfatos, pasando algunos antes por el estado de hiposulfitos y sulfitos; esta transformación suele ir acompañada de notables aumentos de temperatura. El azufre transforma á muchos en polisulfuros. Los hidrácidos enérgicos atacan á casi todos los sulfuros desprendiendo gás sulfhídrico, y si son polisulfuros además se precipita el azufre excedente; este es uno de los medios que se emplean para diferenciarlos de los monosulfuros. El agua en vapor á una temperatura elevada transforma á muchos en oxidos, desprendiéndose hidrógeno sulfurado; el agua oxígenada les oxida formando un sulfato; los solubles absorben el gás sulfhídrico y producen

un sulfhidrato; los súlfidos se unen á los sulfuros electro-positivos para formar

Se preparan por combinación directa del azufre con el radical; por la acción del azufre ó del ácido sulfhídrico sobre un óxido de radical; reduciendo los sulfatos por el carbón; por la acción combinada del azufre y del carbón sobre un compuesto oxigenado; los insolubles se preparan por precipitación, Algunos otros procedimientos pueden seguirse, pero estos son los más generales.

Se reconocen por muchas reacciones pero las más características son las siguientes: tratados por un ácido como el clorhídrico ó el sulfúrico, desprenden hidrógeno sulfurado que huele á huevos podridos; con los compuestos solubles de plomo, de plata y de algunos otros metales dan los solubles y el gas sulfhídrico, precipitados negros; con los de cadmio y con los compuestos solubles de arsénico, precipitados amarillos; con el nitroprusiato sódico toman las disoluciones de los sulfuros, y no las de ácido sulfhídrico, una coloración violada purpúrea muy sensible y característica.

Los polisulfuros se caracterizan y se diferencian de los monosulfuros y de los sulfhidratos porque tratados por un ácido desprenden hidrógeno sulfurado y además precipitan azufre, mientras que aquellos no hacen mas que desprender ácido sulfhídrico; los monosulfuros se diferencian de los sulfhidratos en que tratados unos y otros por un compuesto soluble, y que no esté ácido, de un metal como el plomo por ejemplo, los monosulfuros forman precipitado negro de sulfuro de plomo y los sulfhidratos, además desprenden hidrógeno sulfurado.

Muchos tienen aplicaciones importantes en Química, en Medicina, en Agricultura, en la industria y en las artes.

239 Bisulfaro de hidrógeno.—S₂H₂.—Este compuesto descubierto por Thenard, es un liquido de aspecto oleaginoso, de colbr amarillo, que se cree es debido à un exceso de azufre, de olor desagradable é irritante; blanquea la piel y las mucosas como el agua oxigenada; más denso que el agua é insoluble en ella, pero soluble en el éter, siendo él disolvente del azufre: de 60º à 70º se descompone rapidamente en acido sulfhidrico y azufre (S,H, = SH, + S); igual descomposición experimenta expontáneamente pasado algún tiempo, cuando se le tiene encerrado en un tubo. Los cuerpos que actúan sobre el agua oxigenada lo hacen de una manera análoga sobre él; descolora también las tinturas azules vegetales.

Se prepara vertiendo una disolución de polisulfuro de calcio sobre ácido clorhídrico en exceso (no el ácido sobre el polisulfuro) contenido en un embudo de llave, en el fondo del cual se reunen unas gotas amarillas oleaginosas que se separan del líquido restante abriendo la

$$S_2Ca + 2CIH$$
, $aq = Cl_2Ca + aq + S_2H_2$

No están conformes los químicos acerca de la composición del persulfuro de hidrógeno, por la dificultad de tenerle químicamente puro; se le asigna la fórmula SaHa por las grandes analogias que tiene con el agua oxigenada. Hofmann le atribuye la de SaH, como resultado del análisis de una combinación de este cuerpo con la estricnina.

Combinaciones del selenio y teluro con el hidrógeno.

240. Acido selenhídrico.- SeH. - Este compuesto descubierto por Berzelius ha recibido los nombres de ácido hidroselénico, selénido hidrico é hidrógeno seleniado. Se cree que existe disuelto en ciertas aguas sulfhídricas acompañando al hidrógeno sulfurado.

Es un gás que aun no ha sido liquidado, incoloro, de olor fétido y repugnante, que produce la pérdida del olfato durante algunas horas, sabor que recuerda el del hidrógeno sulfurado; 2,83 veces más denso que el aire y 41 más que el hidrógeno; se disuelve en el agua à la que comunica sus propiedades; el calor y la electricidad le descomponen. Es un ácido muy débil cuyo hidrógeno puede ser sustituido por los metales para formar los seleniuros; es combustible y deletereo; arde con llama azulada. El cloro, bromo, yodo y el oxígeno ejercen sobre él la misma acción que sobre el gás sulfhídrico

Se le prepara tratando un seleniuro (el de potasio ó el de hierro)

por el ácido clorhídrico ó el sulfúrico.

241. Seleniuros. - Son cuerpos derivados de la sustitución total ó parcial del hidrógeno del ácido selenhídrico por los radicales: si la sustitucion del hidrógeno es parcial resultan los selenhidratos. Estos compuestos corresponden y son muy análogos á los sulfuros y sulfhidratos.

Son solubles los de los metales alcalinos é insolubles los demás. Se preparan por los mismos procedimientos que los sulfuros, con solo reemplazar en ellos el azufre por el selenio.

Se caracterizan por el olor á hidrógeno seleniado que desprenden tratados por los ácidos y porque dan, los solubles, precipitados de color de carne con las sales de manganeso y de zinc

242. Acido telurhidrico. - Tell. - Ha recibido los nombres

de ácido hidrotelúrico, telúrido hídrico, hidrógeno telurado.

Es un gás incoloro, trasparente, de olor fétido que recuerda el del hidrógeuo sulfurado; 4,53 veces más denso que el aire y 65,5 que el hidrógeno; se disuelve en el agua y comunica á la disolución sus propiedades; se descompone à una temperatura elevada y por la electricidad. Es un ácido muy débil, arde con llama azul y sobre él actúan el cloro, bromo, yodo y oxígeno, como sobre los ácidos sulfhidrico y selenhidrico

Se prepara tratando un telururo (el de zinc) por el ácido clorhidrico o el sulfúrico.

243, Telurnros .- Son cuerpos derivados de la sustitución del hidróge-



no del ácido telurhídrico por los radicales electro-negativos ó electro-positivos; si la sustitución es de solo un átomo de hidrógeno resultan los telurhidratos,

Son solubles los de los metales alcalinos; sus disoluciones tienen el color del vino de Oporto; se descomponen con mucha facilidad en contacto del aire dejando libre el teluro. Las demás propiedades y preparación de los telururos son análogas á las de los sulfuros y seleniuros.

Se caracterizan por la propiedad de desprender ácido telurhídrico por la acción de los ácidos.

Combinaciones de los cuerpos halógenos con los anfígenos.

22

244. Compuestos que forma el cloro con el oxígeno.—Existen analogías entre los compuestos resultantes de la combinación de
los cuerpos halógenos con los anfígenos que han permitido formar séries, algunas bastante completas. Los que forma el oxígeno con los halógenos son casi
todos anhidridos de otros tantos ácidos que hay que estudiar al lado de aquellos

Los compuestos binarios de cloro y oxígeno que hasta el dia se han logra-

do aislar, son: we de there no get the engine compared Anhidrido hipocloroso. . . . Cl_2O gloroso. . . . Cl_2O_5 Peróxido de cloro. Cl_2O_4

Los dos anhidridos reaccionando con el agua originan los ácidos respectivos á los que hay que agregar otros dos, cuyos anhidridos aún no se conocen. Estos cuatro ácidos forman una série hetérologa (10%) cuyo eje es el ácido clorhídrico del que se derivan por adición de uno ó más átomos de oxígeno:

 Acido clorhídrico.
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .
 .

245. Anhidrido hipocloroso.—Cl₂O.—Peso molecular.—87. Fué descubierto por Balard. Es gaseoso à la temperatura y presión ordinaria, de color amarillo rojizo poco intenso, de olor fuerte é irritante que recuerda el del cloro y el del yodo; su densidad es 2,977 y con relación al hidrógeno 43,5; sometido à una temperatura de pocos grados bajo cero, se condensa en un líquido de color amarillo rojizo fuerte, más denso que el agua y que hierve á + 20°; en cambio si se le somete à una pequeña elevación de temperatura se descompone

con facilidad y à veces detonando y con desprendimiento de calor (7,6 calorías) y de luz, produciéndose una mezcla de dos volúmenes de cloro y uno de oxígeno; la luz tambien le descompone pero lentamente y sin detonación.

Corresponde (92) al tipo agua (H₂O) en el que los dos átomos de hidrógeno están sustituidos por dos de cloro (Cl₂O). Su principal carácter es ser un oxidante enérgico por la facilidad con que se desdobla en oxígeno y cloro en presencia de ciertos cuerpos, así es que todos los que son fácilmente oxidables como el azufre, arsénico, potasio, etc., se queman en él produciendo una detonación. Mezclado con hidrógeno y haciendo llegar á la mezcla los rayos solares detona fuertemente; el agua disuelve 200 volúmenes de este gás transformándole en ácido hipocloroso:

Cl20+H20=2ClOH.

Preparación.—Se prepara sometiendo el óxido mercúrico, obtenido por precipitación y desecado á una temperatura de 300°, á la acción de una corriente de cloro bien seco: se forma cloruro mercúrico que queda unido al óxido no descompuesto formando un oxicloruro, y se desprende el anhidrido hipocloroso. Esta preparación está fundada en que las 7,6 calorías que necesita absorber este anhidrido para formarse, las toma de las 31,4 que se producen por la combinación del cloro con el mercurio para formar el cloruro mercúrico:

 $\begin{array}{c} 2\mathrm{HgO} + \mathrm{Cl_4} = \mathrm{Cl_2Hg_2O} + \mathrm{Cl_2O} \\ \mathrm{oxido} \\ \mathrm{mercurico.} \end{array}$

La operación se practica en un tubo de vidrio D, E (fig. 49) en el que se coloca el óxido mercúrico y por uno de cuyos estremos D se hace llegar gás cloro producido en un matraz A, lavado en un frasco B y desecado en un tubo C; el gás anhidrido hipocloroso se recoge en cuba de mercurio ó mejor en seco, porque muy pronto comienza á descomponerse en contacto con el mercurio; si se le quiere tener líquido se le hace pasar por un tubo F en U rodeado de una mezcla frigorífica G, desde el cual pasa á un frasco H en el que se le recoge. Es cuerpo que debe manejarse con precaucion por la facilidad con que detona, muchas veces sin causa conocida.

Se le analiza descomponiendole por la acción de la luz ó por la del calor y absorbiendo el cloro por una lejía de potasa.

246. Acido hipocloroso. — ClOH. — Peso molecular = 52,5. — Es líquido amarillo, de olor característico que recuerda el del cloro,

sabor picante; se descompone con gran facilidad cuando está concentrado, aún á la temperatura de 0°, por lo cual conviene tenerle siempre diluido en agua; los rayos solares le transforman en los ácidos clorhídrico y perclórico. Es un oxidante muy enérgico que convierte á algunos cuerpos como el bromo, el yodo, el azufre, el selenio, el teluro, el fósforo, el arsénico, el boro, el silicio y á muchos metales, en sus compuestos mas oxigenados; descolora rápidamente las mate-

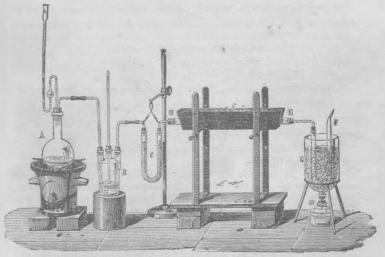


Fig. 49.—Preparación del anhidrido hipocloroso líquido.

rias colorantes, como el añil, el tornasol, etc.; su acción en este caso es doble que la del cloro puesto que obra por este y por el oxígeno. El ácido clorhídrico reaccionando sobre él produce agua y cloro libre:

CIOH+CIH=H,O+CI,

Corresponde al tipo agua sencillo en el que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por uno de cloro.

Se prepara haciendo llegar una corríente de cloro sobre agua que tenga en suspensión óxido mercúrico ó carbonato cálcico (Wiliamson). También puede prepararse oxidando el ácido clorhídrico por el permanganato potásico:

CIH+0=CIOH.

Tiene muchas aplicaciones, pero casi siempre se emplean sus derivados los hipocloritos. 247. Hipocloritos (ClOM').—Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno delácido hipocloroso por los metales. Todos son solublesen el agua; el calor les descompone transformándoles en cloruro y clorato; los ácidos clorhídrico, sulfúrico y otros, los descomponen también dejando el ácido hipocloroso en libertad, si los hipocloritos son puros, pero si contienen, como generalmente sucede, algo de cloruro, con el ácido sulfúrico desprenden cloro en vez de ácido hipocloroso. Son oxidantes muy poderosos.

Se preparan tratando los hidratos metálicos por una corriente de cloro y cuidando de que la témperatura no se eleve mucho para que no se transformen en cloratos:

2M'OH+2Cl=ClM'+H2O+ClOM' hipoclorito.

Otros se preparan por doble descomposición.

Se caracterizan por su olor debido á la descomposición que continuamente están experimentando; por la propiedad que tienen sus disoluciones de descolorar las tinturas vegetales como la de índigo y la de tornasol; porque tratados por ácido clorhídrico diluido en agua, desprenden cloro, etc.

Muchos hipocloritos tienen importantes aplicaciones en la industria.

248. Anhidrido cloroso.—Cl₂O₅—Peso molecular=119,—Este cuerpo, descubierto por Millon, es un gás que se liquida á una baja temperatura, de color verde amarillento, de olor muy intenso análogo al del cloro; tiene por densidad 2,646 y 59,5 respecto al hidrógeno; á +57° se descompone en cloro y oxígeno con detonación; es también muy oxidante; el agua disuelve seis volúmenes de este gás, reaccionando sobre él para transformarle en ácido cloroso: Cl₂O₅+H₂O=2ClO₂H.

Se forma por la acción del anhidrido ó del ácido nitroso sobre el ácido clórico; aquel pasa á ácido nítrico y este á anhidrido cloroso; pero la dificultad de emplear el ácido nitroso ya formado y para evitar además el empleo del ácido clórico libre, en la práctica se hace esta preparación valiéndose de una mezcla de ácido nítrico, de anhidrido arsenioso y de clorato potásico; los dos primeros cuerpos producen ácido nítroso y este reacciona sobre el ácido clórico del clorato, transformandose nuevamente en ácido nítrico; la reacción debe comenzarse con poco calor y el gás se recoje en seco, como el cloro:

 $\begin{array}{c} {\rm As_2O_5} + {\rm 2NO_3H} + {\rm 2H_2O} + {\rm 2ClO_3K} = {\rm 2NO_5H} + {\rm 2AsO_4H_2K} + {\rm Cl_2O_5} \\ {\rm anhidrido} \ \ {\rm ac.\ mtrico.} \end{array}$

Acido cloroso.—ClO₂H.—Peso molecular =68,50.—Es líquido de color amarillo verdoso, lo mismo que su disolución acuosa; oxidante muy enérgico; descolora rápidamente las sustancias vegetales. Es un ácido muy débil y monobásico.

Se prepara disolviendo en agua su anhidrido ó tratando el clorito

de plomo por el ácido sulfúrico:

 $(ClO_2)_2$ Pb"+ SO_4 H $_2$ = SO_4 Pb"+ $2ClO_2$ H ác, cloroso.

249. Cloritos.—Clo M'—Son sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido cloroso por los metales. Sólidos, cristalizables, solubles todos en el agua, siéndolo poco el de plata y el de plomo; tratados por los ácidos aún los más debiles, dejan en libertad el ácido cloroso; son muy inestables y descolorantes. Se preparan combinando directamente el ácido cloroso con las bases y algunos por doble descomposición.

250. Peróxido de cloro. -Cl. 04 ó Cl0. -Peso molecular.. 135. -Este cuerpo descubierto por Davy, se le conoce además con los

nombres de ácido hipoclórico y de hipoclórido.

Es un gás que se liquida á—20° y se solidifica á—70°; de color amarillo claro, olor aromático y sabor dulce; su densidad es 2,313 y referida al hidrógeno 33,75, siendo anormal pues corresponde à cuatro volúmenes, por lo cual, y para incluir á este cuerpo en la regla general, algunos representan su molécula por ClO₂ que corresponde à 2 volúmenes y su peso molecular seria entonces 67,5; es bastante soluble en el agua con la que forma à 0° un hidrato sólido; la disolución tiene las propiedades del gás pero es muy poco estable, desdoblándose en ácido cloroso y ácido clórico; el calor y la luz le descomponen con detonación en cloro y oxígeno. Tiene un poder oxidante y descolorante muy enérgico; tratado por las bases forma cloratos y cloritos.

Se prepara formando una pasta con clorato potásico fundido y en polvo que se vá echando poco á poco sobre ácido sulfúrico concentrado; se coloca esta mezcla en un tubo cerrado por un estremo y á cuya estremidad abierta se adapta otro de desprendimiento para recoger el gás en seco ó dirigirle á un matraz colocado en una mezcla frigorifica donde se condensa en estado liquido; se calienta con precaución y en baño maría el tubo que contiene la mezcla para evitar una

explosión:

$$\begin{array}{l} 3\text{ClO}_3\text{K} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{SO}_4\text{H}\,\text{K} + \text{ClO}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_4 \\ \text{clorato potasio.} & \text{de potasio.} \end{array}$$

También puede prepararse sustituyendo en la reación anterior en acido sulfúrico por el oxálico.

Se emplea como oxidante enérgico que es, para peroxidar algunos compuestos orgánicos y para destruir los materiales con los que pueden estar mezcladas las sustancias venenosas en algunas investigaciones de la Toxicología. Para estos usos se valen los químicos del gás que se desprende cuando se trata el clorato potásico por el ácido clorhídrico, que ha recibido el nombre de cuclorina, y cuyas propiedades son muy parecidas á las del peróxido de cloro; está constituido por una mezcla de este cuerpo y de gás cloro (3ClO₂+9Cl) y no es una especie química como creyeron algunos.

Q251. Acido clórico.—ClO₅H.—Peso molecular = 84,5.—Este acido, cuyo anhidrido no ha sido aislado aún, fué descubierto por Gay-Lussac, si bien antes ya había Berthollet conocido y estudiado algunos cloratos. Es liquido de consistencia de jarabe, incoloro cuando está puro, pero adinariamente es algo amarillento, de olor penetrante

à cloro y sabor muy ácido; se disuelve en el agua en todas proporciones; es poco estable à la temperatura ordinaria; à 40° comienza à descomponerse bastante y à 100° se transforma rápidamente en agua, cloro, oxígeno y ácido perclórico (4ClO $_3$ H = H $_2$ O+2Cl+O $_5$ +2ClO $_4$ H). Es un ácido monobásico bastante enérgico, que enrojece fuertemente la tintura de tornasol y de un poder oxidante y descolorante muy considerable; reacciona sobre los hidracidos quedando cloro libre.

Se prepara tratando el clorato potásico por el ácido hidrofluosilicico y mejor por el clorato de bario en disolución y el ácido sulfúrico, separando por filtración el sulfato bárico y concentrando el líquido en el vacio:

 $(ClO_3)_2$ Ba"+ SO_4 H $_2$ = SO_4 Ba"+ $2ClO_5$ H clorato bárico. sulfato bárico. ác. clórico.

252. Cloratos.—Clo₃M'—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido clórico por los metales. Son sólidos, cristalinos, solubles todos en el agua; se descomponen por el calor transformándose en cloruros y desprendiendo oxígeno. Son muy oxidantes por la facilidad con que ceden el oxígeno á los cuerpos ávidos de él, ya por el calor, ya por un choque ó por la acción de un ácido enérgico, como el sulfúrico; en muchos de estos casos se producen fuertes detonaciones y siempre combustiones rápidas.

Pueden prepararse por la acción directa del ácido clórico sobre los metales ó sobre sus óxidos ó carbonatos; pero generalmente se obtienen actuando el cloro sobre los hidratos metálicos á una temperatura superior á la ordinaria:

$$\begin{array}{ll} {\rm 6Cl+6M'OH=5ClM'+3H_2O+ClO_5M'} \\ {\rm hidrato\ me-} & {\rm cloruro\ me-} \\ {\rm tálico} & {\rm tálico.} \end{array}$$

También se preparan algunos por doble descomposición.

Se reconocen porque echados sobre carbones encendidos avivan la combustión (deflagran); mezclados con un poco de azufre, de carbón ó de cualquiera otra sustancia ávida de oxígeno y golpeando la mezcla con un martillo, se produce una detonación; mezclados con azúcar ó con almidón y haciendo caer sobre la mezcla una gota de ácido sulfúrico, entra en combustión toda la masa. Se diferencian de los cloritos é hipocloritos en que no descoloran directamente como estos las materias colorantes, siendo necesario ponerles préviamente en contacto con un ácido.

Son cuerpos de muchas aplicaciones como se verá al estudiarles

Descubierto por F. Stadión en 1814. Es líquido, incoloro, si está puro, su densidad 1,782 à 15°,5; muy ávido de agua produciendo al echarle

sobre ella un ruido como el de un hierro enrojecido; sometido a un descenso de temperatura se transforma en una masa blanca y cristalina; es muy poco estable, no se le puede conservar durante mucho tiempo, pues aún dentro de un tubo cerrado herméticamente á la lámpara y conservado en la oscuridad, se descompone á los pocos dias con explosión; unido al agua es mucho mas estable; á 110º hierve sin experimentar ninguna alteración, siendo bajo este concepto el mas estable de los ácidos del cloro; á una temperatura más elevada se descompone y puede detonar.

Es monobásico y bastante enérgico, ataca á la piel y produce la combustión del papel y de la madera, cuando se le calienta á poca temperatura en contacto de dichas sustancias. Se combina con el agua con la que forma varios hidratos; uno de la fórmula ${\rm ClO_4H,H_2O}$ que se produce cuando al ácido perclórico se le añade una molecula de agua, y es sólido, cristalino, fusible á 50° y fumante al aire. Destilando el ácido perclórico á 208° se descompone, formándose un hidrato (${\rm ClO_4H,2H_2O}$) que es líquido oleaginoso, incoloro é inodoro y su densidad 1,65.

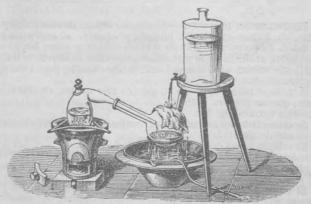


Fig. 50. — Preparación del ácido perclórico.

Se prepara tratando una disolución concentrada de perclorato potásico por el ácido hidrofluosilícico y mejor por el sulfúrico ó el fosfórico y sometiendo la mezcla á la destilación, en el aparato fig. 50.

ClO₄K + SO₄H₂ = SO₄HK + ClO₄H

perclorato
de potasio.

sulfato ácido
de potasio.

Puede reemplazarse la disolución del perclorato por otra de clorato potásico.

Alguna vez se emplea como reactivo en análisis química la disolución de ácido perclórico.

254. Percloratos.—ClO₄M'— Son las sales resultantes de sustituir el hidrógeno del ácido perclórico por los metales. Sólidos, cristalizan y se disuelven todos en el agua, siendo el menos soluble el potásico; echados sobre carbones encendidos avivan menos la combustión que los cloratos y necesitan más temperatura que estos para descomponerse en cloruro y oxígeno; tratados por ácidos enérgicos, como el sulfúrico ó el fosfórico, dejan libre el ácido perclórico; los demás ácidos no les descomponen si no forman compuestos insolubles con el metal del perclorato.

Se preparan tratando algunos metales, ó sus hidratos ó carbonatos, por el ácido perclórico; también pueden prepararse por la acción del calor sobre los cloratos y por doble descomposición.

255. Cloruros de azufre, de selenio y de teluro.—El cloro forma con el azufre dos cloruros que corresponden á los compuestos que forma con el hidrógeno:

al SH_2 corresponde el SCl_2 (bicloruro de azufre) » S_2H_2 » S_2Cl_2 (protocloruro de azufre).

PROTOCLORURO DE AZUFRE.—Es líquido rojizo, de olor fétido y picante, dá humos en el aire húmedo y disuelve al azufre en gran cantidad. Se prepara dirigiendo el cloro bién seco sobre flor de azufre ó sobre azufre fundido y en esceso, colocado en la retorta D (figura 51) Se emplea en unión del sulfuro de carbono para vulcanizar la goma elástica.

BICLORURO DE AZUFRE.—Es un líquido rojo oscuro, de olor repugnante, que se prepara haciendo actuar el cloro sobre el anterior en

el mismo aparato (fig. 51).

Se cree exista un tetracloruro de azufre (ClaS) pero no se le conoce

en estado de libertad.

El selenio forma dos cloruros el protocloruro de selenio (Cl₂Se₂) y el tetracloruro (Cl₄Se); el primero es líquido, pardo y volátil y el segundo sólido, cristalino y volátil; ambos se preparan por la unión directa del cloro con el selenio.

El teluro forma también dos cloruros; un bicloruro (Cl₂Te) y un tetracloruro (Cl₄Te) ambos volátiles y descomponibles por un esceso

de agua.

Combinaciones del oxígeno, azufre, selenio y teluro con el bromo.

256. Oxácidos que forma el bromo.—No se conoce ninguno de los anhidridos de los oxácidos del bromo y la série de estos está bas-

tante incompleta, puesto que no se conocen más que el hipobromoso (BrOH), el brómico (BrO₃H) y el perbrómico (BrO₄H). Las fórmulas de estos ácidos son iguales á las de los correspondientes del cloro y así como estos se suponenderivados del ácido clorhídrico por oxidación, los del bromo puede suponérseles derivados del ácido bromhídrico,

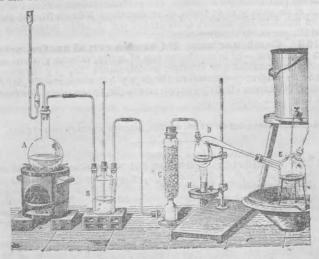


Fig. 51.-Aparato para la preparación de los cloruros de azufre.

257. Acido hipobromoso.—BrOH.—Este acido no se le conoce mas que en disolución acuosa pues cuando se intenta deshidratarle se descompone; su disolución es descolorante como la del
ácido hipocloroso y se descompone por el calor separándose bromo y
produciendose ácido brómico. Se prepara agitando el bromo con óxido
de mercurio ó de plati en presencia del agua.

258. Hipobromitos. —BrOM'.—Los hipobromitos resultan de sustituir el hidrógeno del ácido hipobromoso por los metales. Se producen, á la par que un bromuro, cuando se agrega bromo poco á poco á las disoluciones de los hidratos alcalinos, cuidando de que no se eleve la temperatura. Son descolorantes como los hipocloritos á los que reemplazan en algunas aplicaciones.

259 Acido brómico.—Bros II—No se le conoce tampoco más que en disolución concentrada que es incolora, oleaginosa y muy ácida; posee como el ácido clórico un gran poder oxidante y descolorante; el calor le descompone en bromo, oxígeno y agua. Se prepara tratando el bromato de bario por el ácido sulfúrico, filtrando para separar el precipitado de sulfato bárico y concentrando el líquido.

260. Bromatos.—Bro₃M'.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido brómico por los metales. Son insolubles en el agua los de plata, plomo y mercurioso y solubles los demás; el calor los descompone dando unos, oxígeno y un bromuro y otros, como los de magnesio, zinc, y aluminio, dan bromo, oxígeno y óxido metálico; detonan como los cloratos. Se preparan añadien-

do bromo á la disolución concentrada de un álcali, formándose bromuro y bromato que se separan por cristalización; pueden prepararse por medio del pen-

tacloruro de bromo y un álcali y también por doble descomposición.

261. Acido perbrómico. -BrO4H - Perbromatos. -BrO4M-El ácido es un líquido oleaginoso é incoloro, que se prepara tratando el ácido perclórico por el bromo. Los perbromatos son solubles en el agua; el de plata y el de bario no se disuelven bién en frio; se preparan tratando los metales ó los óxidos por el ácido perbrómico y también por doble descomposición.

262. Combinaciones del bromo con el azufre, selenio y teluro .- El bromo forma con el azufre, selenio y teluro los mismos compuestos que el cloro; protobromuro (Bross) y bibromuro (Br.S) de azufre; prolobromuro (Br.Se.) y tretrabromuro (Br.Se) de selenio; bibromuro (Br. Te) y tetrabromuro (Br. Te) de teluro. Son cuer-

pos muy poco importantes.

Combinaciones del oxigeno, azufre, selenio y teluro con el yodo.

263. Anhidridos y ácidos del yodo -Se conocen dos anhidridos, el yódico (I2Og) y el peryódico (I2O7) y los ácidos hipoyodoso (IOH) yódico (IO,H) y peryódico (IO,H) que de la misma manera que sus análogos del cloro y del bromo puede suponérseles derivados del ácido yodhídrico por oxidación. Trabajos modernos hacen suponer que sometiendo á la acción de una corriente eléctrica el vapor de vodo mezclado con oxígeno, se llegarán á producir todos sus anhidridos.

264. Acido hipoyodoso. -IOH. -Hipoyoditos. -IOM'-Tanto el ácido como sus sales no se conocen bién y únicamente se admite que se forman cuando se tratan las disoluciones alcalinas por el yodo, pero queda siempre un esceso de este que enmascara las propiedades de aquellos y cuando se intenta separarlos se descomponen.

265. Anhidrido yódico.-I203-Es sólido, cristalino, blanco, se descompone por la acción del calor en yodo y oxígeno y tratado por el agua se transforma en ácido yódico. Se prepara sometiendo este ácido á la temperatura de 170° para que se separe una molécula de agua.

Acido yódico. -103H. -Es sólido, cristaliza en tablas exagonales trasparentes é incoloras ó con una ligera coloración amarillenta; su densidad 4,809; soluble en el agua; el calor le descompone primero en agua y anhidrido yódico y despues en agua, yodo y oxigeno; es oxidante enérgico que cede con facilidad su oxígeno cuando se le calienta con sustancias ávidas de este, pero sin producir detonación; los cuerpos reductores le descomponen dejando el yodo libre: esta misma acción ejercen sobre él ciertas sustancias orgánicas como la morfina, por lo que se emplea como reactivo para el reconocimiento de algunos alcaloides; el ácido yodhídrico reacciona sobre el yódico como el clorhidrico sobre el clórico, formándose agua y yodo libre.

Se prepara oxidando el yodo por el cloro ó el ácido nítrico; tratando el ácido clórico por el yodo, ó precipitando una disolución de yodato bárico por el ácido sulfúrico.

267. Yodatos.—IO₃M'.—Sales análogas á los cloratos y bromatos. Son pocos solubles y se descomponen por el calor, unos desprendiendo oxígeno y transformándose en yoduros y otros desprendiendo oxígeno y yodo y dejando como resíduo el óxido metálico; mezclados con sustancias combustibles detonan por el calor ó la percusión. Se preparan por la acción del yodo sobre las disoluciones de los álcalis, ya directamente, ya haciendo actuar al mismo tiempo el cloro; también se preparan añadiendo yodo á la disolución de un clorato y adicionando una gota de ácido nítrico para provocar la reacción.

268. Anhidrido peryódico.—I₂O₇.—Es sólido, cristalino, blanco, descomponible por el calor en oxígeno y anhidrido yódico y por último en oxígeno y yodo; el agua le transforma en ácido peryódico. Se prepara sometiendo éste á la temperatura de 160º para

separar el agua: (IO4H)2-H2O=I2O7.

269. Acido peryódico.—104H.—Es también sólido, cristaliza en prismas romboidales, incoloro, muy soluble en el agua y delicuescente; à 136° se funde y à 160° se desdobla en anhidrido y agua; es un oxidante bastante enérgico porque cede el oxígeno, dejando el yodo libre. Se prepara tratando el peryodato de plomo por el ácido sulfúrico, ó el ácido perclórico por el yodo. Se emplea alguna vez como reactivo de las sales de sodio.

270. Peryodatos —IO₄M'.—Se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido peryódico por los metales. Sólidos, insolubles ó muy poco solubles en el agua la mayor parte de ellos; el calor los descompone unos en oxígeno y yoduro y otros en oxígeno, yodo y óxido metálico; detonan con los cuerpos combustibles. Se preparan uniendo directamexte el ácido peryódico con las bases ú oxidando los yodatos por el cloro ó por doble descomposición.

271. Combinaciones del yodo con el azufre, selenio y teluro.—Se conocen un protoyoduro de azufre (I₂S₂) y un biyoduro (I₂S) correspondientes à los cloruros y bromuros de azufre y ademàs otro yoduro de la fórmula (I₆S). Un protoyoduro (I₂Se₂) y un tetrayoduro (I₄Se) de selenio y un biyoduro (I₂Te) y un tetrayoduro (I₄Te) de teluro, correspondientes à los cloruros y bromuros de teluro.

El fluor se combina con el azufre y con el teluro; no es conocida la fórmula del fluoruro de azufre, pero sí la del tetrafluoruro de te-

luro (Fl₄Te).

Combinaciones de los metaloides didinamos entre sí.

272. Combinaciones del oxígeno con el azufre.—
Estos dos cuerpos forman los compuestos siguientes:



Estos anhidridos reaccionando con el agua forman los ácidos respectivos; se conocen además otros ácidos cuyos anhidridos no han sido aislados aúntos oxácidos del azufre se han dividido en dos séries llamadas sulfúrica y thiónica, según que en ellos sea constante la cantidad de azufre ó la de oxígeno:

Série sulfúrica.	* Série thiónica.			
Acido hidrosulfuroso SO ₂ H ₂	Acido dithiónico S ₂ O ₆ H ₉			
sulfuroso SO ₃ H ₂	» trithiónico S ₃ O ₆ H ₉			
sulfúrico SO ₄ H ₂	» tetrathiónico S ₄ O ₆ H ₂			
» persulfúrico. S ₂ O ₈ H ₂ o SO ₄ H	pentathiónico S ₃ O ₆ H ₂			
Apéndice.				

sulfosulfúrico ó hiposulfuroso. S2O3H2

Los de la série sulfúrica se derivan del ácido sulfhídrico por adición de átomos de oxígeno.

273. Combinaciones del oxigeno con el selenio y el teluro.—Estos cuerpos forman los anhidridos y ácidos siguientes:

Anhidrido	selenioso.		SeO ₂	Acido	selenioso.	iorda (SeO ₃ H ₂
				20	selénico		SeO ₄ H ₉
1 10	teluroso.		TeO2	18.7	teluroso		TeO,H,
	telúrico		TeO ₅	35	telúrico		TeO,H,
Estos ácid	os se deriv	an	respectiva	mente	del selenhíd	lrico y	telurhídrico.

ÁCIDO HIDROSULFUROSO, -SO, H,.

Peso molecular. . . . 66,

274. HISTORIA Y SINONIMIA. — Descubierto por Schútzenberger en 1869;

se llama también ácido hidrosulfúrico y bihidruro de sulfurilo.

275. Circunstancias en que se forma.—Es muy inestable y se forma al mismo tiempo que el sulfito correspondiente cuando se añade zinc á una disolución de ácido sulfuroso; el líquido toma color amarillo y adquiere propiedades reductoras más enérgicas que las de aquella disolución, descolorando rápidamente el añil y el tornasol. En este líquido fué donde Schútzenberger descubrió el ácido hidrosulfuroso; tratado por ácido sulfúrico muy diluido en agua toma color anaranjado intenso y aumenta su poder descolorante, se pone opalino al poco tiempo y deja sedimentar azufre.

Su formación se explica por las dos reacciones siguientes:

1.a
$$SO_5H_2$$
, aq + Zn" = SO_5Zn " + aq + H_2 sulfito de zinc.
2.a SO_5H_2 + H_2 = H_2O + SO_2H_2 deido hidroson sulfuroso,

Se conoce la sal de sodio de este àcido ó sea el hidrosulfito de sodio (SO₂HNa) que es algo más estable que él; absorbe con facilidad el oxígeno y se transforma en sulfito àcido de sodio (SO₃HNa); reduce las sales de cobre, de plomo y de mercurio, precipitando los metales respectivos. Se obtiene sometiendo á la electrolisis el sulfito àcido de sodio; el hidrógeno reduce al sulfito y le transforma en hidrosulfito.

ANHIDRIDO (SO2) y ACIDO (SO3H2) SULFUROSOS.

Peso molecular del anhidrido... 64. Peso molecular del ácido... 82.

- 276. HISTORIA.—Conocido el anhidrido desde muy antiguo, no se le distinguió de otros gases hasta el siglo XVIII en que le estudiaron Priestley, Lavoisier y Berthollet, Gay-Lussac y Berzelius fijaron su composición. Se le conoce con los nombres de ácido sulfuroso anhidro, sulfurilo y con el vulgar de tufo de pajuelas.
- . 277. Estado en la naturaleza.—Es uno de los gases que se exhalan en las erupciones de los volcanes y en las solfataras.
- 278 Propiedades físicas Gás diáfano, que sometido á la temperatura de —10° ó á la presión de 3 atmosferas, se transforma en un líquido muy movible que se solidifica á —79° por medio del ácido carbónico sólido y el éter, ó por evaporación rápida de una parte de él, en una masa cristalina parecida á los copos de nieve. En los tres estados es incoloro, de olor sofocante á pajuelas, de sabor ácido; su densidad 2,234 y con relación al hidrógeno 32; la del líquido es 1,45; muy soluble en el agua; un volúmen de esta á 0° disuelve 79,79 volúmenes de dicho gás y á 20° solo 39,37; también se disuelve en el alcohol; estas disoluciones tienen el mismo olor que el gás.

A la temperatura de -79° se funde el anhidrido sulfuroso sólido y à la de-10° hierve el líquido; si à este se le echa sobre una lámina de platino al rojo, toma el estado esferoidal y haciendo caer entonces sobre él unas gotas de agua se congelan rápidamente, produciendose el fenómeno curioso de formarse hielo sobre una lámina metálica enrogecida El anhidrido sulfuroso líquido se evapora rápidamente produciendo un descenso de temperatura tan considerable que pueden solidificarse el mercurio y líquidarse algunos gases como el cloro, el cianógeno y el amoniaco. El anhidrido sulfuroso se disocia à la temperatura de 1200°; para conseguirlo no hay mas que hacerle atravesar por un tubo de porcelana PP (fig. 52) por cuyo eje atraviesa otro más delgado L L de latón plateado; el primero se calienta á 1200°

y el segundo se mantiene á 10º próximamente por un chorro de agua fria que pasa por su interior; en el espacio intertubular se hace re-

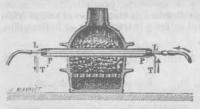


Fig. 52.—Disociación del anhidrido sulfuroso

netrar gás sulfuroso que seguirá la dirección TT'; éste se descompone en parte, en azufre que forma sulfuro de plata negro en la superfice del tubo L L plateado y oxigeno que oxida al gás sulfuroso no descompuesto formando anhidrido sulfúrico

que se deposita sobre la misma superficie del tubo de latón y que puede reconocerse por sus caractéres. También descomponen á este cuerpo los rayos violetas del espectro. Sometido á la acción de la electricidad se transforma en anhidrido sulfúrico, azufre y oxígeno:

 $2S0_2 = S0_5 + S + 0.$

279. Propiedades químicas.—Cuando está completamente seco no enrogece el papel azul de tornasol; es muy reductor por la tendencia que tiene á formar ácido sulfúrico; descolora muchas materias colorantes formando primero con ellas un compuesto blanco y terminando por destruirlas; introduciendo en una probeta llena de dicho gás una flor encarnada, se vuelve blanca al poco rato, recobrando su color si se la introduce en ácido sulfúrico diluido en agua. No sirve para la combustión ni él arde; una cerilla encendida se apaga dentro de una campana llena de este gás; tampoco sirve para la respiración; cuando se le respira aunque sea por poco tiempo, produce sofocación y hace toser y estornudar con violencia.

La molécula del anhidrido sulfuroso es abierta ó incompleta (-0"-S"-0"-) teniendo dos dinamicidades por saturar; es por lo tanto un radical diatómico que ha recibido el nombre de sulfurilo; su molécula puede completarse por dos átomos monodinamos ó por un didinamo; funciona en las reacciones respondiendo á esta constitución.

Los cuerpos que se combinan con su oxígeno produciendo más calor que el que se produce en su formación, le reducen.

El hidrógeno actua sobre él de diversas maneras; unas veces le descompone à una temperatura elevada, formándose agua y azufre que queda libre $(SO_2+H_4=2H_2O+S)$; otras veces produce agua y gás sulfhidrico $(SO_2+H_6=2H_2O+SH_9)$ y otras por último satura á la mo-

lécula del gás sulfuroso formando el ácido hidrosulfuroso, de que ya se ha tratado.

El cloro se combina directamente con el anhidrido sulfuroso; exponiendo á los rayos solares una mezcla de volúmenes iguales de ambos cuerpos se forma el compuesto SO_2Cl_2 llamado cloruro de sulfurilo, ácido cloro-sulfúrico ó cloraldehido sulfúrico. El yodo forma un compuesto análogo (SO_2l_2) .

El oxígeno á una temperatura elevada y en presencia de la esponja de platino, se combina con el gás sulfuroso formándose anhidrido sulfúrico ($SO_2+O=SO_3$) y si la mezcla de ambos cuerpos se somete à la acción de corrientes eléctricas, se forma el anhidrido persulfúrico ($2SO_2+O_3=S_2O_7$).

En presencia del agua se unen á la temperatura ordinaria el oxígeno y el gás sulfuroso formándose ácido sulfúrico:

El agua forma con el anhidrido sulfuroso el ácido sulfuroso

se admite que este ácido bibásico es el que existe en las disoluciones acuosas de aquel por lo cual enrojecen el tornasol.

Sometiendo á descensos de temperatura las disoluciones acuosas concentradas de gás sulfuroso, se han obtenido unos cristales cúbicos que Doeping supone tienen la composición del ácido sulfuroso (SO₃H₂). Pierre ha obtenido un hidrato de este ácido (SO₃H₂, 8H₂O) en cristales parecidos á los del nitro, haciendo pasar una corriente de gas sulfuroso por una disolución acuosa de este gas á—6°.

La disolución del ácido sulfuroso marca una densidad de 1,04 y sometida á 250º en tubos cerrados á la lámpara, se desdobla en azufre y ácido sulfúrico

El agua oxigenada transforma á este anhidrido en ácido sulfúrico (SO₂+H₂O₂=SO₄H₂). Los gases sulfhídrico, selenhídrico y telurhidrico en presencia de la humedad actuan sobre él formándose agua y quedando libres el azufre, el selenio ó el teluro:

Los ácidos del cloro, bromo y yodo y muchas de sus sales son reducidos por él.

280 Preparación.—Se puede preparar el gás sulfuroso por medios sintéticos y por medios analíticos. Como ejemplo de los pri-

meros puede citarse la combustión del azufre libre, ó el de los sulfuros metálicos, en el oxígeno puro ó en el aire: $S+O_{\bullet}=SO_{\bullet}$

Los segundos están fundados en la desoxidación del ácido sulfúrico por cuerpos reductores que pueden ser los metales, algunos metaloides como el azufre y el carbon, ciertas sustancias orgánicas, etc. Los metales que generalmente se emplean para esta preparación son el cobre ó el mercurio:

 $2SO_4H_2+Cu$ " = SO_4Cu " + $2H_2O+SO_2$ sulfato cúprico.

El aparato consiste (fig. 53) en un matraz A ó retorta de vidrio

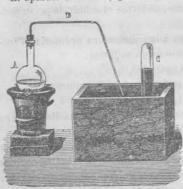


Fig. 53.—Preparación del anhidrido sulfuroso.

en el que se colocan el cobre y el ácido sulfúrico; á su boca se ajusta un tubo de desprendimiento B para recoger el gás en probetas C en la cuba de mercurio; la reacción hay que favorecerla por el calor, cuidando de regular este porque la masa colocada en el matraz puede aumentar de volúmen y llegar á obstruir el tubo de desprendimiento; con el mercurio la operación marcha con más regularidad.

LIQUEFACCIÓN DEL GÁS SULFUROSO.—Si se quiere liquidar el gás se le dirige desde el matraz a de donde se desprende à un tubo de desecación BD (fig. 54) que contenga fragmentos de cloruro cálcico, y por último à un tubo en U rodeado de una mezcla e de hielo y sal comun; el líquido resultante desciende à un frasco f; se le conserva en un tubo de vidrio resistente provisto de dos llaves tambien de vidrio y que le cierran herméticamente ó en un matraz pequeño cuyo cuello se cierra por medio de la lámpara de esmallar,

Para tener la disolución acuosa de gás sulfuroso se hace uso del aparato de Woulf (fig. 55). Generalmente en este caso se emplea para obtenerle el carbón en vez del cobre ó el mercurio; el anhidrido carbónico que se desprende al mismo tiempo que el gás sulfuroso no es obstáculo para las aplicaciones de este cuerpo:

 $2SO_4H_4 + C = 2H_2O + CO_2 + 2SO_3$

El agua en que se disuelve el anhidrido sulfuroso debe hervirse de antemano para desalojar el aire, cuyo oxígeno actuaría sobre aquél

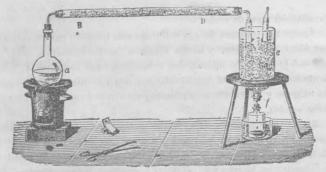


Fig. 54.-Liquefacción del gás sulfuroso.

y formaria ácido sulfúrico y por la misma razón debe conservarse en frascos bién cerrados y en lo posible completamente llenos.

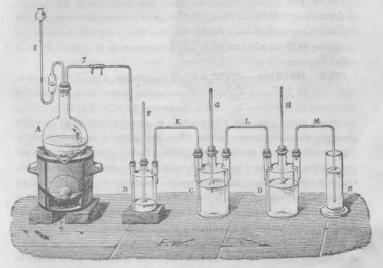


Fig. 55.—Preparación del ácido sulfuroso disuelto en agua.

281. Síntesis del gás sulfuroso.—Se hace quemando azufre en un volúmen conocido de gás oxígeno puro que se transforma en gás sulfuroso sin que su volúmen varie sensiblemente; ahora bién

densidad del vapor de azufre

Luego un volúmen de gás sulfuroso está formado por un volúmen (un átomo) de oxígeno y medio volúmen (medio átomo) de vapor de azufre ó lo que es lo mismo, dos volúmenes (una molécula) de anhidrido sulfuroso estarán constituidos por dos volúmenes (dos átomos) de oxígeno y un volúmen (un átomo) de vapor de azufre; su fórmula débe ser SO₂.

282. APLICACIONES.—En Química se emplea como reductor ya en estado gaseoso, ya en disolución en el agua y también para preparar los sulfitos; en Medicina se usa muchas veces para combatir ciertas enfermedades de la piel; en la industria y en las artes para blanquear los tejidos de origen animal como la seda y la lana, que no deben blanquearse por el cloro; para la fabricación del ácido sulfúrico; para el azufrado de las vasijas donde se vá á conservar el vino; alguna vez para la estinción de los incendios; para la fabricación del hielo por el procedimiento de Raoult Pictet, fundado en el descenso de temperatura que produce la evaporación del anhidrido sulfuroso líquido; el hielo fabricado con el aparato de Pictet sale á un precio muy bajo, menos de un céntimo de peseta cada kilógramo.

283. Sulfitos.—SO₃M'₂ ó SO₃M'H.—Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido sulfuroso por los metales. Si se sustituyen los dos átomos de hidrógeno, los sulfitos son neutros (SO₃M'₂), si uno solo resultan los sulfitos ácidos ó bisulfitos (SO₃M'H); si se sustituye cada átomo de hidrógeno por un metal distinto resultan los sulfitos ácidos huelen á gás sulfuroso; son solubles y cristalizan los neutros y ácidos de los metales alcalinos y los ácidos de bario, estroncio, calcio y magnesio; insolubles y amorfos los demás; el calor los descompone, unos en sulfuros y sulfatos y otros en gás sulfuroso y óxido metálico; los reductores como el hidrógeno, el carbón, las materias orgánicas, etc., les transforman en sulfuros y los oxidantes como el cloro, el oxígeno, etc., los hacen pasan á sulfatos, siendo por lo tanto reductores; el azufre y el hidrógeno sulfurado ó los sulfhidratos alcalinos, les transforman en hiposulfitos; los ácidos más enérgicos que el sulfuroso descomponen los sulfitos desprendiendo gás sulfuroso sin precipitar azufre.

Los solubles se preparan dirigiendo una corriente de gás sulfuroso sobre los hidratos ó los carbonatos metálicos correspondientes, ya disueltos, ya en suspensión en el agua, hasta que se forme un sulfito ácido y añadiendo á éste una cantidad del hidrato ó del carbonato igual á la que se sometió á la acción del gás sulfuroso. Los insolubles por precipitación.

Se caracterizan por la propiedad de desprender gás sulfuroso, cuyo olor es característico, cuando se les trata por el ácido sulfúrico, sin precipitar azufre. También pueden servir para caracterizarlos varias de las acciones reductoras que ejercen sobre determinados cuerpos.

Algunos tienen mucho uso como reactivos, y en la industria y las artes.

Como derivados del ambidrido y del ácido sulfuroso deben darse á conocer tres cuerpos cuyo conocimiento ofrece interés bajo el punto de vista teórico, y son los siguientes:

284. Cloruro de thionilo. - Cl₂(SO)". - El thionilo es el radical hipotético del acido sulfuroso y estará formado por el residuo

de separar un átomo de oxigeno del anhidrido sulfuroso:

 $S0_2 - 0 = -S - 0 - = (S0)$ ".

Se conoce un compuesto de este radical y de cloro, el cloruro de thionilo, líquido incoloro descomponible por el agua; se prepara, entre otros medios, por la acción del pentacloruro de fósforo sobre el gás sulfuroso:

Cl₅Ph + SO₂ = Cl₅OPh + Cl₂(SO)" pentacloruro de fósforo. cloruro de thionilo.

También puede prepararse el cloruro de thionilo por la acción del oxicloruro de fósforo sobre el sulfito de cálcio:

2Cl₃OPh + 3SO₃Ca = (PhO₄)₂Ca₅ + 3Cl₂(SO)" oxicloruro de fósforo. cico. de fósforo. cico. de thionilo.

285. Cloruro de sulfarilo.—Cl₂(SO₂)".—El sulfurilo es el radical del ácido sulfúrico y resulta de rebajar un átomo de oxigeno al anhidrido sulfúrico

 $SO_3 - O = -O - S - O - = (SO_2)$ ".

Es también líquido, más denso que el agua, fumante al aire y se prepara uniendo directamente el cloro con el gás sulfuroso (279) ó tratando el ácido sulfúrico por el pentacloruro de fósforo:

 $Cl_5Ph + SO_4H_2 = 2Cl_5OPh + 2ClH + Cl_9(SO_9)$ ".

286. Acido clorhidro-sulfuroso.— (SO_5^2CIH) .—Es el ácido sulfuroso (SO_5H_2) en el que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por el cloro; es líquido, incoloro, y se prepara haciendo actuar el cloro sobre el gás sulfuroso en presencia del agua $Cl_2 + SO_2 + H_2O = SO_5CIH + CIH$

y también tratando el anhidrido sulfúrico por el ácido clorhídrico

 $SO_3 + CIH = SO_3CIH$.

287. Acido clorodisulfárico.—S₂O₂Cl₂=Cl₂SO₂, SO₃.—Es liquido, incoloro, de 1,819 densidad, hierve à 145° y el agua le transforma en los ácidos sulfárico y clorhídrico:

 $S_{2}O_{5}CI_{2} + 3H_{2}O = 2SO_{4}H_{2} + 2CIH$

Se produce por la acción del pentacloruro de fósforo sobre el anhidrido sulfúrico:

 $Cl_5Ph + 2SO_5 = Cl_5OPh = S_2O_5Cl_2$.

ANHIDRIDO SULFÚRICO-SOs.

Peso molecular 80.

24

- 288. HISTORIA Y SINONIMIA —Este cuerpo estudiado por Doebereiner y por Bussy, se le conoce con los nombres de ácido sulfúrico anhidro y de óxi. do de sulfurilo.
- 289. Propiedades físicas.—Es sólido, cristaliza en agujas prismáticas muy delgadas y de aspecto sedoso, que se asemejan á las hebras del amianto ó á los hilos de cristal; blanco é inodoro; su densidad 1,95; se funde á +18° en un líquido oleaginoso cuya densidad es 1,97;/á +46° hierve dando un vapor cuya desidad es 2,763 y 40 referida al hidrógeno; se disnelve en el ácido sulfúrico ordinario; á la temperatura del rojo se descompone en anhidrido sulfuroso y oxígeno.
- 290. Propiedades químicas Cuando está completamente seco no enrojece el papel azul de tornasol, necesitando unirse al agua para que adquiera los caractéres de ácido, como les sucede à los anhidridos; sin embargo puede combinarse con el óxido de bario para formar sulfato bárico; à este hecho y á algún otro se debe que los químicos no estén acordes acerca de si los anhidridos son ó no verdaderos ácidos. El yodo se combina con él y forma un compuesto verde, cristalino; también disuelve al azufre formando combinaciones más ó menos definidas y coloreadas; tiene mucha afinidad para el agua produciendo al echarle en ella, un ruido como el que produciría un hierro al rojo; esta es la causa de que en contacto del aire húmedo produzca vapores blancos y opacos; de su combinación con el agua pueden resultar dos ácidos diferentes según la cantidad de aquella:

el ácido sulfúrico ordinario, $SO_3+H_2O=SO_4H_2$ ó el » fumante ó de Nordhausen. $2SO_5+H_2O=S_2O_7H_2$

El anhidrido sulfúrico es un cuerpo muy corrosivo por su gran afinidad para el agua y aunque dicen algunos químicos que sele puede apretar entre los dedos siempre que estén bien secos, es un experimento que puede ocasionar una quemadura intensa.

291. Preparación.—Se prepara por varios medios: haciendo atravesar una mezcla de gás sulfuroso y oxígeno por un tubo que contenga esponja de platino ú óxido cúprico ó crómico á una femperatura algo elevada, se combinan ambos cuerpos $(SO_2+0=SO_3)$.

Deshidratando el ácido sulfúrico ordinario por medio del anhidrido fosfórico ($SO_4H_2-H_2O=SO_5$).

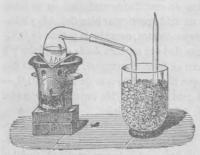


Fig. 56.—Preparación del anhidrido sulfúrico. mas de 300° para hervir:

Por la acción del calor sobre el ácido sulfúrico de Nordhausen; se volatiliza el anhidrido sulfúrico, que hierve á 46° y se condensa en forma de agujas sedosas en un tubo en U (fig. 56) rodeado de una mezcla frigorífica ó en un matracito que luego se cierra en la lámpara de esmaltar; queda en la retorta el ácido sulfúrico ordinario que necesita

 $S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_5$ ac. sulfúrico ac. sulfúrico anhidrido fumante. ordinario, sulfúrico sulfúrico.

En este procedimiento puede reemplazarse el ácido sulfúrico fumante por el disulfato sódico $\rm S_2O_7Na_2$, que se transforma por el calor en sulfato sódico, desprendiendo anhidrido sulfúrico.

292. Análisis.—Se determina su composición por la cantidad de oxigeno que necesita el anhidrido sulfuroso para convertirse en sulfúrico.

ÁCIDO SULFÚRICO FUMANTE. -S207H2

293. SINONIMIA.—Este cuerpo, llamado también ácido sulfúrico de Nordhausen por la localidad en que se le prepara (1), ha recibido además los nombres de ácido sulfúrico de Sajonia, ácido disulfúrico, pirosulfúrico y el de parasulfúrico.

294. Propiedades.—Es líquido, oleaginoso, incoloro cuando está puro, pero ordinariamente tiene color pardo claro; su densidad 1,9; absorbe la humedad y dá humos en contacto del aire debidos al anhidrido sulfúrico que desprende; sometido á un descenso de temperatura se transforma en una masa cristalina; por el calor se desdobla en anhidrido y ácido sulfúricos.

No están acordes los químicos acerca de la verdadera constitución

Nordhausen es una población pequeña, situada cerca de Gœttingue (Prusia).
 Bonilla.—3.* edición.

de este ácido, pues mientras unos fundándose en la acción del calor suponen que no es una especie química, sinó simplemente una disolución del anhidrido sulfúrico en cantidades variables en el ácido sulfúrico, otros creen que es un acido particular bién definido y bibásico que forma las sales correspondientes, como la de potasio ($S_2O_7K_4$) y la de sodio ($S_2O_7Na_2$) y le han dado el nombre ácido disulfúrico y á sus sales el de disufaltos. Como se le puede suponer derivado de dos moléculas de ácido sulfúrico que han perdido una de agua ($2SO_4H_2$ — $H_2O=S_2O_7H_2$) se le considera como un anhidrido imperfecto de aquel ácido y se le dá el nombre de ácido pirosulfúrico.

Dadas las condiciones en que se prepara el ácido sulfúrico fumante, es lógico suponer que no es una especie química, sinó un cuerpo que contiene el ácido disulfúrico y además una cantidad variable de anhidrido sulfúrico.

Es un cuerpo que carboniza las sustancias orgánicas apoderándose del agua que contienen y de la que se forma con el oxígeno é hidrógeno de aquellas; disuelve la materia colorante del añil sin alterarla.

295. **Preparación.**—Se prepara sometiendo á la acción del calor el sulfato ferroso ó caparrosa verde (SO₄Fe",7H₂O) préviamente desecado para que pierda el agua de cristalización y se oxide algo; se descompone en óxido férrico (cólcotar), anhidrido sulfuroso y anhidrido sulfúrico:

$$2SO_4Fe$$
" = $Fe_2O_5 + SO_2 + SO_5$. sulfato ferroso. óx, férrico.

Esta operación se practica en unas retortas de barro refractario colocadas en un horno, que comunican con recipientes también de barro situados fuera de aquél, que contienen ácido sulfúrico ordinario para que disolviendo el anhidrido sulfúrico se transforme en ácido sulfúrico fumante.

296. APLICACIONES.—Se emplea en la industria para disolver la materia colorante del añil y en la fabricación de algunas sustancias colorantes artificiales, como la alizarina y otras derivadas de la brea del carbón de piedra.

ÁCIDO SULFÚRICO. - SO4H2.

Peso molecular.... 98.

297. HISTORIA Y SINONIMIA.—En el siglo X le menciona ya Rhasés; en el siglo XIII Alberto el Magno, á quien se atribuye el descubrimiento de

este cuerpo, le designó con el nombre de azufre de los filósolos; en el siglo XV dió á conocer su preparación el benedictino Basilio Valentin; en 1570 Gerardo Dornæus estudió por primera vez sus propiedades, llamándole aceite de vitriolo; en 1720 Roebuk dió á conocer el procedimiento para obtenerle industrialmente. Lavoisier fué el primero que demostró su naturaleza y composición; después ha sido objeto de los trabajos de muchos químicos, entre los cuales debe hacerse especial, mención de Marignac.

298. Estado en la naturaleza.—Existe libre en las aguas que proceden de las proximidades de algunos volcanes, como las del río Vinagre, en la América del Sur, que nace cerca de un volcán de la cordillera de los Andes, que contienen 1,35 grm. de ácido sulfúrico por litro, y en otro manantial muy abundante procedente de las inmediaciones del volcán de Ruiz (Nueva Granada), que contiene 5,181 grms. por litro; en las aguas del Mediterráneo que bañan la isla de Santorino, etc. Se le halla en el reino animal en la secreción de las glándulas salivares y gástricas de algunos gasteropodos.

299. Propiedades físicas. - Es líquido oleaginoso, incoloro, inodoro, de sabor fuertemente acido y algo astringente; muy diluido en agua su sabor es agradable; su densidad es 1,842; aunque es muy ávido de agua no emite vapores sensibles. Sometido á un frío de -34º se congela en una masa cristalina; separando de la parte congelada la porción líquida interpuesta y fundiéndola de nuevo para volverla á someter á los descensos de temperatura, su punto de solidificación vá variando hasta que se tiene un ácido que se solidifica á +10°,5, y que es, según Marignac, el verdadero ácido sulfúrico, SO₄H₂; el ácido sulfúrico ordinario tiene una cantidad de agua algo mayor $(\frac{1}{12}$ de molécula) de la que corresponde à $SO_5+H_2O=SO_4H_2$ según ya lo había demostrado Gay-Lussac; ese pequeño exceso de agua es el que retarda la congelación del ácido sulfúrico. El mismo resultado se consigue añadiendo al ácido sulfúrico ordinario una pequeña cantidad de anhidrido sulfúrico, que se transforma en ácido con el pequeño esceso de agua; por el contrario, Mareska añadiendo un poco de agua al ácido ordinario ha llegado á retardar su solidificación hasta -80°. A la temperatura de 260°, el ácido sulfúrico desprende abundantes vapores blancos de anhidrido y á la de 325º á 330º entra en ebullición produciendo un vapor cuya densidad es 24,5 mayor que la del hidrógeno; à la del rojo se descompone en agua, anhidrido sulfuroso y oxigeno (SO₄H₂=H₂O+SO₂+O₂; esta descomposición se ha

utilizado para obtener el oxígeno industrialmente. La electricidad en corriente también le descompone.

300. Propiedades químicas.—Es un ácido bibásico muy enérgico que á temperaturas que no pasen de su punto de ebultición desaloja á todos los demás de sus combinaciones; á temperaturas superiores puede ser desalojado por ácidos más fijos que él (44); enrojece fuertemente las tinturas azules vegetales. Se deriva del tipo agua bicondensado en el que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por el radical sulfurilo (101), es por consiguiente didínamo.

De los metaloides monodínamos el hidrógeno puede reducir al ácido sulfúrico formándose agua y ácido sulfuroso ó azufre que queda libre, ó gás sulfhidrico, según sean las condiciones en que actúan ambos cuerpos.

De los didínamos, el azufre obra como reductor á una temperatura elevada transformándole en anhidrido sulfuroso y agua

$$2SO_4H_2 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$
.

El selenio y el teluro se disuelven en el ácido sulfúrico concentrado y son precipitados de estas disoluciones cuando se agrega agua. Los ácidos bromhídrico y yodhídrico reaccionan sobre él produciéndose gás sulfuroso y agua, quedando el bromo y el yodo libres.

ACCIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO SOBRE EL AGUA.—El agua se combina con el ácido sulfúrico, formando dos hidratos:

ácido sulfúrico monohidratado. .
$$SO_4H_2$$
, H_9O . . SO_4H_2 , $2H_2O$

que resultan de la unión de una molécula de ácido con una ó dos de agua. Alformarse estos hidratos hay una gran elevación de temperatura y contracción, siendo el volúmen de la mezcla menor que la suma de los volúmenes de los líquidos mezclados; el máximuni de aquella corresponde á la formación del bihidratado. Por esta producción de calor es necesario tomar algunas precauciones para mezclar ambos cuerpos, pues de lo contrario podrá ocurrir alguna proyección del líquido; debe verterse el ácido poco á poco sobre el agua, no el agua sobre el ácido, removiendo continuamente con un agitador; si la mezcla se efectúa con agua sólida puede suceder que en vez de elevación haya descenso de temperatura si la cantidad de hielo es tal que necesita absorber para fundirse más calor que el producido por la combinación del agua con el ácido; tal sucede con cuatro partes de hielo y una de ácido sulfúrico. Añadiendo á éste grandes cantidades de agua

resulta lo que se llama ácido sulfúrico diluido ó mejor agua acidulada.

A medida que se vá hidratando el ácido sulfúrico, disminuye su densidad, así es que el $\rm SO_4H_2$ de 1,842 densidad, marca 66° en el areómetro de Baumé; el monohidratado tiene 1,785 de densidad y marca 63°,5 y el bihidratado 1,652 de densidad y 57° (1).

La afinidad del ácido sulfúrico para el agua es tan grande, que carboniza las materias orgánicas porque se apodera del agua que contienen y de la que se forma por la unión de su oxígeno y de su hidrógeno, dejando parte del carbono libre; por eso se ennegrecen dichas sustancias, como el papel, la madera, el azúcar, etc., cuando se les introduce durante algun tiempo en dicho ácido tomando éste, color oscuro. Si esta diluido en agua, su accion sobre las materias orgánicas se modifica; esto es lo que sucede, por ejemplo, con el papel que introducido durante un corto tiempo en ácido sulfúrico diluido en su volúmen de agua, en vez de carbonizarse sufre una modificacion particular que le transforma en papel pergamino ó pergamino vegetal.

Este ácido es un veneno violento porque destruye rápidamente los tejidos con que se pone en contacto; una lechada de magnesia, ceniza ó jabon en agua, son medios que pueden neutralizar pronto sus efectos corrosivos.

301. Preparación del ácido sulfúrico.—Este cuerpo nunca se prepara en los laboratorios porque la industria le suministra en condiciones que es difícil reunirlas en aquellos, así es que lo único que se hace es purificarle.

Aunque la fabricación del ácido sulfúrico debe ser objeto de los tratados de Química industrial, bay en ella una parte teórica que debe exponerse en los de Química pura, que es la relativa al conocimiento de las reacciones en que se funda dicha fabricación.

Asi como el ácido sulfuroso procede generalmente de la reducción del ácido sulfúrico, (280) este á su vez se forma por la oxidacción del sulfuroso; luego lo primero que se necesita para fabricar el ácido sulfúrico es gás sulfuroso, que se obtiene quemando azufre ya libre, ya de las piritas y aún alguna vez del hidrógeno sulfurado. El agente oxi-

⁽¹⁾ Con el objeto de poder conocer la cantidad real de ácido sulfurico que hay en un ácido diluido, por medio del areómetro, ha formado J. Kolb una tabla bastante estensa en la que se hallan las densidades de las diversas mezclas de ácido y agua, á la temperatura de 15°.

Son+ 2 was Hidow Hat Hrou

PREPARACIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO.

dante que se emplea en esta fabricación, es el ácido nítrico, que produce la siguiente reacción:

1.2
$$3SO_2 + 4NO_5H + H_2O + aq = 3SO_4H_2$$
, $aq + N_2O_4 + N_2O_5$
ác. nítrico. ác. sulfúrico peróxido anhidrido de nitrógeno, nitroso.

El gás sulfuroso se transforma en ácido sulfúrico á espensas de parte del oxígeno del ácido nitrico y del agua, quedando reducido aquél á peróxido de nitrógeno (anhídrido hiponítrico) y á anhidrido nitroso, cuyos cuerpos actúan como oxidantes sobre más anhidrido sulfuroso, tránsformándole en ácido sulfúrico, con el concurso del agua y quedando ellos reducidos á óxido nítrico:

2.a
$$3SO_2 + N_2O_4 + N_2O_5 + 3H_2O + aq = 3SO_4H_2$$
, $aq + 2N_2O_2$ oxido within

El gás óxido nítrico tiene la propiedad de absorber el oxígeno del aire transformándose nuevamente en vapores nitrosos:

$$3.a \quad 2N_2O_2 + O_3 = N_2O_4 + N_2O_5 \\ \text{vapores nitrosos.}$$

los cuales en presencia de nueva cantidad de gás sulfuroso y de agua reproducirán la segunda reacción y como es consiguiente con mas oxígeno del aire se volverá á verificar la tercera y así sucesivamente.

Según lo expuesto anteriormente, los cuerpos necesarios para fabricar el ácido sulfúrico son, gás sulfuroso, ácido nítrico ó vapores nítrosos, agua en vapor y aire; teóricamente debería bastar la cantidad primitiva de vapores nitrosos para transformar en ácido sulfúrico una cantidad indefinida de gás sulfuroso, síempre que no falten agua y aire, pero en la práctica se observa que no es así, porque existen pérdidas de vapores nítrosos debidas, entre otras causas, á que una parte de ellos se reduce por el gás sulfuroso á protóxido de nitrógeno, en vez del bióxido que indica la teoría, y á que dichos vapores se disuelven en parte en el ácido sulfúrico formado, y aunque se ha perfeccionado mucho la fabricación no se ha conseguido evitar del todo dichas pérdidas.

Cuando no se hace intervenir toda el agua necesaria para que se verifique la segunda reacción, se forma un compuesto cristalino, llamado cristales de las cámaras de plomo y también ácido nitro-sulfónico, que se le representa por la fórmula $S_2O_{10}N_2H_2$: este cuerpo se descompone con gran facilidad por el agua desdoblándose en ácido sulfúrico y vapores nítrosos. La formación de estos cristales debe evitarse

en la industria del ácido sulfúrico porque ocasionan una pérdida de

vapores nitrosos.

En los cursos de Quimica puede darse una idea de la fabricación del ácido sulfúrico con el experimento siguiente: á un matraz de vidrio A (fig. 57) de unos seis litros de cabida se hacen llegar por medio de tubos doblados en ángulo recto que atraviesan un tapon ajustado á la boca de aquel, gás sulfuroso producido en el aparato B y vapores nitrosos producidos en el frasco C por la acción del ácido nitrico sobre el cobre; por otro de los tubos se inyecta aire valiéndose de un fuelle ordinario; el agua necesaria se coloca en el fondo del matraz ó se la hace entrar en vapor por un cuarto tubo, en cuyo caso habrá que añadir otro recto que haga las veces de chimenea para dar salida á los gases escedentes. Si estando en marcha esta pequeña fábrica se interrumpe la entrada del vapor de agua, se forman al poco rato en las paredes del matraz los cristales de las cámaras de plomo que desaparecen en cuanto vuelve á entrar agua en vapor. En el fondo de aquel, terminado el experimento, se halla un líquido que contiene acido sulfúrico muy diluido en agua.

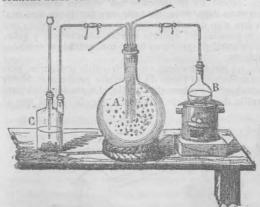


Fig. 57.—Reacciones en que se funda la fabricación del ácido sulfúrico.

En la industria se verifican las reacciones que dan origen al ácido sulfúrico, en grandes camaras cuvas paredes están formadas por láminas de plomo que comunican entre si convenientemente. A estas se hacen llegar el gás sulfuroso, los vapores nitrosos v el vapor de agua, que con la gran masa de aire que

ellas contienen, son los cuerpos necesarios para esta fabricación. El ácido sulfúrico tal como sale de las cámaras, es muy diluido y para concentrarle se le calienta en grandes calderas de plomo, hasta un grado (51º á 52º) que no debe pasarse porque atacaria á aquellas. Se termina la concentración destilándole en retortas de vidrio ó en alambiques de platino, separando las primeras porciones que destilan y recogiendo las que marcan 66º.

302. Purificación del àcido sulfúrico.—El ácido preparado en la industria no es puro y no puede servir como reactivo en los laboratorios; contiene ordinariamente sulfato de plomo, procedente de las cámaras en que se le fabrica y de las calderas en que se hace la primera concentración; compuestos arsenicales procedentes de las piritas que se emplean para producir el gás sulfuroso; vapores nitrosos de los que intervienen en la fabricación del ácido; materias orgánicas carbonízadas que le dan el color pardo que generalmente tiene el ácido del comercio; puede contener además otras varias sustancias, como por ejemplo algun compuesto de selenio.

Se conocen varios procedimientos para purificarle, pero el más empleado consiste en diluir el ácido en tres ó cuatro veces su peso de agua, el líquido se enturbia porque el sulfato de plomo se insoluble; se pasa por él, calentándole de 80° á 90°, gás sulfhídrico para precipitar el plomo, el arsénico y todos los cuerpos que en esas condiciones forman sulfuros insolubles; se deja sedimentar el precipitado, el líquido se filtra por papel y se le concentra hasta que empieza à dar vapores ácidos, que vuelvan rojo un papel azul de tornasol; se le destila en una retorta de vidrio, añadiéndole préviamente tres gramos de sulfato amónico por kilógramo de ácido sometido à la purificación, con objeto de transformar los vapores nitrosos en agua y nitrógeno que se desprende; las primeras porciones que destilan son de agua con algo de ácido sulfúrico; cuando el líquido que destila forme en las paredes del aparato estrías oleaginosas y gotas como perdigones, es señal de que ya es ácido concentrado y entonces se cambia el recipiente.

Esta destilación no puede hacerse en un hornillo ordinario, porque el líquido calentado por el fondo de la retorta produce al hervir sobresaltos que ocasionan la rotura de aquella. Lemercier ideó para efectuarla un hornillo de rejilla de alambre g (fig. 58) en el que el

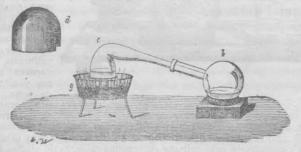


Fig. 58.—Destilación del ácido sulfúrico.

líquido se calienta primero por las capas superiores; es necesario cubrir la parte superior de la retorta con una cubierta d de chapa de hierro para evitar que los vapores se condensen antes de entrar en el cuello de aquella: entre éste y el recipiente debe colocarse un tubo ancho de vidrio que haga las veces de alargadera y aquel debe estar algo caliente para que no se rompa al llegar á él el ácido sulfúrico á temperatura elevada (1).

El ácido sulfúrico puro no tiene color, no deja residuo alguno por la evaporación y no dá ninguna de las reacciones que sirven para caracterizar á los cuerpos que suelen impurificarle.

- te cuerpo de la unión del anhidrido sulfúrico.—Resultando este cuerpo de la unión del anhidrido sulfúrico con el agua (290) y conocida ya la composición del anhidrido, resta solo averiguar la cantidad de agua unida á él. Para ello se toma un peso conocido del ácido sulfúrico y con las precauciones convenientes se le hace reaccionar sobre una cantidad conocida y en esceso, de óxido plúmbico (SO₄H₂+PbO=5O₄Pb+H₂O); se calienta en un crisol de porcelana el cuerpo resultante, para desalojar el agua formada y la pérdida de peso sera el peso de aquella, comprobándose de esta manera que corresponde una molécula para cada una de anhidrido y por lo tanto que la fórmula del ácido es SO₄H₂.
- **304.** APLICACIONES.—Las tiene muy numerosas é importantes; en Química se le emplea como reacctivo y para la preparación de muchos cuerpos; en Medicina se usa concentrado para destruir algunos tegidos, y diluido constituyendo la llamada limonada sulfúrica; un gran número de industrias le necesitan como primera materia; tal sucede en la fabricación del ácido clorhídrico y del sulfato sódico, en la del ácido nítrico, etc.; tambien tiene usos en algunas artes. Se calcula que actualmente se producen solo en Europa 800.000 toneladas de ácido sulfúrico cada año.
- 305. Sulfatos.—SO₄M'₂— Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido sulfúrico por los radicales metálicos simples ó compuestos. Siendo bibásico este ácido, podrá formar-sulfatos ácidos ó bisulfatos (SO₄M'H) neutros (SO₄M'₂) y dobles ó mixtos (SO₄M'R') segun que sea reemplazado un solo átomo de hidrógeno ó los dos, por un mismo metal ó por dos metales diferentes. Tambien resultan los sulfatos de la acción del ácido sulfúrico sobre las bases:

⁽¹⁾ Blondlot quita todo el arsénico al ácido sulfúrico del comercio, calentándole en una cápsula de porcelana hasta que esté próximo á hervir y añade entonces virutas de cobre hasta que el líquido no descolore la disolución de añil; dejándolo en reposo y decantando para separar el sedimento pardo negruzco que se ha formado, se añaden 8 á 10 gramos de manganesa por kilógramo de ácido y se destila.

Si la dinamicidad del metal es superior á dos, se formarán los respectivos sulfatos interviniendo en la reacción el número necesario de moléculas de ácido.

Hay muchos sulfatos naturales, como el de sodio, el de calcio (yeso) el bárico (baritina), el de magnesio (epsomita) etc.; en el reino orgánico existen tambien sulfatos metálicos y alguno de base orgánica.

Son todos solubles en el agua, escepto los de bário y plomo, y muy poco los de estroncio y calcio; insolubles en el alcohol; se descomponen por el calor escepto los alcalinos, alcalino-térreos y el de plomo; por regla general se transforman en óxido metálico, y algunos dejan el metal libre, gás sulfuroso y oxígeno y á veces algo de anhidrido sulfúrico; los cuerpos reductores como el hidrógeno, el carbón, las materias orgánicas, etc. les transforman en sulfuros.

Se preparan haciendo actuar el ácido sulfúrico sobre los metales ó sus óxidos, carbonatos, nitratos, cloruros, etc.; algunos se forman por la acción del oxigeno sobre los sulfuros correspondientes.

Se caracterizan los solubles porque con las sales solubles de bario dan un precipitado de sulfato de bario, blanco, pulverulento, insoluble en los ácidos; con las de plomo, dan precipitado de sulfato plúmbico, blanco, pulverulento y soluble en el tartrato amónico; con las de estroncio, precipitado de sulfato de estroncio, blanco, pulverulento, soluble en una gran cantidad de agua; con las de calcio, precipitado de sulfato de calcio, blanco, que por ser algo soluble en agua no aparece si las disoluciones están diluidas, pero que se le hace aparecer inmediatamente añadiendo un poco de alcohol. Los insolubles se caracterizan porque calentados con carbón ó con materias orgánicas se transforman en sulfuros que se reconocen despues por sus caractéres.

Las sales de bario, plomo, estroncio y calcio sirven también para reconocer el ácido sulfúrico libre ya esté concentrado, ya muy diluido; el ácido se reconoce tambien porque concentrándole, si no lo está, carboniza un terron de azúcar que se caliente con él en una capsulita de porcelana.

306. Acido sulfosulfárico ó hiposulfaroso.—S₂O₅H₃.

—Peso molecular=114.—Este ácido, llamado también sulfothiónico, dice Rose que puede conservarse sin alteración durante muchas semanas siempre que esté muy diluido en agua, pero es tan inestable que se descompone en ácido sulfuroso y azufre en el momento de quedar libre, por lo que puede decirse que no se le conoce en este estado. Tampoco es conocido su anhidrido.

Se ha intentado aislarle tratando el sulfosulfato (hiposulfito) de plomo, por el hidrógeno sulfurado (Persoz) ó por el sulfosulfato de bario y el àcido sulfúrico, pero en ambos procedimientos, más en el primero, se descompone enseguida, por lo cual no es posible dar á conocer sus propiedades.

307. Hiposulfitos o sulfosulfatos. (S2O5M'2).—Son mas es-

tables que el ácido y se forman siempre que se hierve la disolución de un sulfito con azufre

SO3M'2+S=S2O3M'2

ó que se oxidan algunos polisulfuros

Son insolubles, escepto los alcalinos, alcalino-térreos, el de magnesio y el de zinc; se descomponen por el calor generalmente en sulfato y sulfuro; tratados por los ácidos desprenden gas sulfuroso y además dejan en libretad azufre, en lo que se diferencian de los sulfitos.

Algunos tienen bastantes aplicaciones por ser muy reductores.

308. Anhidrido persulfárico.— S₂O₇— Este cuerpo y su ácido correspondiente fueron descubiertos en 1878 por Berthelot. Es sólido, cristaliza en cristales granugientos ó en agujas delgadas, flexibles y trasparentes de algunos centímetros de longitud; algunas veces permanece líquido, espeso y adherente; se sublima á +10° y la tensión de su vapor es bastante considerable; el calor le descompone en anhidrido sulfúrico y oxígeno

tiene mucha afinidad para el agua que le transforma en ácido persulfúrico; en contacto del aire húmedo dá humos y es muy poco estable. Se forma haciendo obrar el efluvio eléctrico á una tensión fuerte sobre una mezcla de volúmenes iguales de anhidrido sulfuroso y gas oxígeno perfectamente secos

$$2S0_9 + 0_4 = S_90_7 + 0$$
.

309. Acido persulfárico.—S₂O₈H₂.—Se forma durante la electrolisis del ácido sulfúrico muy concentrado; mezclando con precaución este acido con agua oxigenada

ó bien añadiendo agua á su anhidrido

$$S_2O_7 + H_2O = S_2O_8H_2$$

que produce una viva efervescencia debida á que una parte se descompone desprendiendo oxígeno. Es poco estable: algo más lo son algunos persulfatos y de ellos el de bario (S_{*}O₈Ba") es soluble en el agua.

Acidos de la série thiónica.

125

310. Estos ácidos, llamados tambien *polithiónicos*, cuyos anhidridos no se conocen, tienen todos la misma cantidad de oxígeno é hidrógeno, pero varía la de azufre, (272). Ofrecen poco interés, lo mismo que las sales que forman; el mas importante es el primero.

311. Acido dithiónico ó hiposulfúrico.—S₂0₈H₂.—Descubierto en 1819 por Gay-Lussac y Welter. No se ha conseguido tenerle mas que en disolución concentrada, incolora, cuya densidad es 1,347; el calor le descompone en anhidrido sulfuroso y ácido sulfúrico

Es bastante ácido y como todos los de la série, bibásico.

Se prepara tratando el bióxido de manganeso pulverizado y puesto en suspensión en el agua, por una corriente de gas sulfuroso, formándose dithionato manganoso:

Se trata la disolución de esta sal por otra de sulfuro de bario ó por el hidrato bárico, precipitándose en el primer caso sulfuro manganoso y en el segundo, hidrato manganoso, y quedando en disolución dithionato de bario:

$$S_2O_6Mn$$
" + SBa = SMn + S_2O_6Ba " dithionato sulfuro sulfuro dithionato de bario. manganoso.

Separado por filtración el precipitado, se vierte en el líquido, poco á poco, ácido sulfúrico, para precipitar el bario en estado de sulfato, quedando en disolución el ácido hiposulfúrico:

$$S_2O_6Ba'' + SO_4H_2 = SO_4Ba'' + S_2O_6H_2$$

Separado por filtración el sulfato de bario, se concentra en el vacio la disolución del ácido hasta que marque la densidad mencionada, no debiendo ir mas alla porque se descompone.

312. Dithionatos. – $S_9O_6M'_9$. —Son todos solubles en el agua y se descomponen por el calor en sulfato y anhidrido sulfuroso

$$S_2O_6M'_2 = SO_4M'_2 + SO_2$$

313. Acido trithiónico ó hiposulfúrico monosulfarado. -S₃O₆H₂ -Se le conoce solo en disolución concentrada como el anterior; se descompone con gran facilidad. Se forma poniendo en digestión á +20°, azufre en polvo en una disolución de sulfito ácido de potasio; cuando el líquido pierde el color amarillo que adquiere al principio, se ha formado el trithionato potásico, que se trata por el ácido perclórico, precipitándose perclorato de potasio y quedando en disolución el ácido trithiónico. Los trithionatos (S3O6M's) son sales muy poco importantes.

314. Acido tetrathiónico ó hiposulfárico bisulfarado -S.O.H2. -Este ácido, más estable que el anterior, se prepara tratando el sulfothionato (hiposulfito) de bario por el yodo; se forma yoduro bárico y tetrathionato de bario poco soluble, el cual se descompone por el ácido sulfúrico, precipitándose sulfato bárico y quedando en disolución elácido tetrathiónico. Los tetrathionatos (S406M2),

son muy poco importantes.

315. Acido pentathiónico ó hiposulfurico trisulfarado. - S₅O₆H₄ - No se le conoce más que en disolución concentrada. Se forma haciendo llegar alternativamente sobre agua destilada, los gases sulfuroso y sulfhidrico, hasta que se tenga un abundante precipitado de azufre, que se separa por filtración; al líquido se le añade carbonato de bario para precipitar el ácido sulfúrico que se haya formado y filtrado nuevamente, se le concentra primero en baño de maria y después en el vacio. Los pentathionatos S.O.M., son muy poco importantes.

Anhidrido y ácidos del selenio.

316. Anhidrido selenioso.—SeO_e.—Se presenta bajo la forma de una masa blanca ó en agujas prismáticas cuadrangulares también blancas; el calor le volatiliza dando vapores amarillos que se condensan en las agujas mencionadas; es infusible; tiene mucha afinidad con el agua, que le transforma en ácido selenioso. Se prepara quemando el selenio en oxígeno ó deshidratando el ácido selenioso por el calor.

317. Ácido selenioso. – SeO₃H₂. — Sólido, cristaliza en prismas parecidos á los del nitro, de sabor acido y quemante, soluble en el agua, más en la caliente; el calor le descompone en anhidrido y agua. Es un ácido bibásico bastante enérgico, que tratado por algunos cuerpos reductores, como el gás sulfuroso, deja selenio en libertad;

los oxidantes le transforman en ácido selénico.

Se prepara tratando el selenio por el ácido nítrico ó el agua régia; debe practicarse la operación á un calor suave y en una retorta para evitar pérdidas. También puede prepararse hidratando el anhidrido.

318. Selenitos —SeO₅M'₂. — Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido por los metales y pueden ser neutros (SeO₅M'₂) ó ácidos (SeO₅M'H). Son insolubles en el agua, escepto los de los metales alcalinos. Los oxidantes les transforman en seleniatos y los reductores en metal ú óxido metálico y en selenio. Se preparan combinando directamente el ácido con los óxidos metáli-

cos y por doble descomposición,

319. Acido selémico.—SeO₄H₂.—Este cuerpo se conoce solo en disolución concentrada, que es incolora cuando está pura, de sabor muy ácido, de una densidad de 2,6; absorbe el vapor acuoso de la atmósfera; el calor le descompone cuando se intenta deshidratarle, en oxígeno, anhidrido selenioso y agua; el ácido clorhidrico le transforma en ácido selenioso, desprendiéndose cloro; los ácidos sulfhidrico y sulfuroso no le descomponen.

Se prepara tratando el seleniato de plomo ó el de cadmio, por el gás sulfhidrico; se forma sulfuro de plomo ó de cadmio, insolubles, y el ácido queda en disolución que se concentra después de separar

el precipitado.

320. Seleniatos.—SeO₄M'₂.—Muy análogos é isomorfos con los sulfatos. Se derivan del ácido selénico, sustituyendo su hidrógeno por los metales, y pueden ser, neutros, ácidos y dobles. Son solubles en el agua escepto los de bario, plomo y estroncio y poco el de calcio; resisten sin descomponerse temperaturas bastante elevadas; los cuerpos reductores les transforman en selenitos primero y en seleniuros después; con el ácido clorhídrico pasan á selenitos, desprendiéndose cloro.

Se preparan tratando los metales ó sus óxidos ó carbonatos, por el ácido selénico; los insolubles por precipitación y los alcalinos fundiendo el selenio,

los seleniuros ó los selenitos, con nitrato de potasió ó de sodio.

321. El selenio forma además el ácido selenio-sulfúrico (SeSO₃H₂) correspondiente al sulfo-sulfúrico ó sulfothiónico y el selenio-trithiónico (SeS₄O₆H₂) que corresponde al trithiónico, en el que un átomo de azufre está reemplazado por el selenio.

Anhidridos y ácidos del teluro.

Anhidrido teluroso.-TeO.-Es sólido, blanco, cristaliza en octaedros muy pequeños, por lo que aparece de aspecto granujiento; poco soluble en el agua; sometido á la acción del calor se funde en un líquido amarillento oscuro; á mayor temperatura se volatiliza. Se prepara quemando el teluro en oxígeno ó deshidratando

el ácido teluroso por el calor: (TeO₃H₂-H₂O=TeO₂.) **323. Acido teluroso.**-TeO₃H₂.-Es también sólido y se presenta bajo la forma de una masa terrosa blanca muy ligera, de sabor amargo y metálico; recién obtenido es algo soluble en agua, pero después se hace casi insoluble; los ácidos clorhidrico, sulfúrico y otros, le disuelven; los cuerpos reductores, como el gás sulfuroso, le descomponen dejando el teluro libre; los oxidantes le transforman en ácido telúrico; es muy poco enérgico y en algunos casos tiene tendencias básicas. Se prepara disolviendo el teluro en ácido nítrico y agregando después agua para precipitar el ácido teluroso; también puede prepararse tratando el tetracloruro de teluro por agua;

$$Cl_4Te + 3H_2O = 4ClH + TeO_3H_2$$
.

324. Teluritos.—TeO₅M'2.—Los alcalinos son solubles en el agua, los alcalino-térreos poco solubles y los demás insolubles. Se preparan los solubles tratando el ácido teluroso por los hidratos metálicos y los insolubles por precipitación.

325. Anhidrido telúrico.—TeO_s.—Sólido, de color anaranjado, insoluble en el agua, en los ácidos nítrico y clorhídrico y aún en las lejías alcalinas; á la temperatura del rojo se descompone en oxigeno y anhidrido teluroso. Se prepara deshidratando por el calor

el ácido telúrico.

326. Acido telúrico.—TeO, He. - Sólido, cristaliza en prismas exagonales, de sabor metálico y algo ácido; es poco soluble en agua fría: el calor le hace perder las dos moléculas de agua de crislalización; es un ácido bibásico bastante enérgico y apenas enrojece la tintura de tornasol. Se prepara tratando el telurato bárico por el acido sulfúrico.

327. Teluratos.—TeO,M', -Los hay neutros, ácidos y dobles; son poco solubles en el agua y se disuelven mejor en la acidulada por el clorhídrico. Se preparan tratando los óxidos metálicos por el ácido telúrico y otros por pre-

cipitación,

Combinaciones del azufre con el selenio y el teluro.

328. Sulfuros de selenio. - Se conocen dos: un bisulfuro (S.Se) que corresponde al anhídrido selenioso y que es sólido, amarillo, más oscuro en caliente, y volátil; y un trisulfuro (S_zSe) correspondiente al anhidrido selénico, que también es sólido, de color rojo de ladrillo, fusible y volátil. Ambos son electro negativos ó súlfidos y se preparan calentando el selenio con la cantidad correspondiente de azufre y el bisulfuro además, precipitando una disolución de ácido selenioso por el sulfhidrico.

329. Sulfaros de teluro.—Se conocen también los dos sulfuros correspondientes de teluro; el bisulfuro (S₃Te) y el trisulfuro (S₃Te); ambos sólidos y parecidos á los sulfuros metálicos. Se preparan precipitando las disoluciones de ácido teluroso ó de ácido telúrico por el bidrógeno sulfurado.

TERCERA FAMILIA.

Metaloides tridinamos.

330. Caractéres generales. Los cuerpos comprendidos en esta familia se dividen en dos grupos; forman el primero el nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, á los que se podrían agregar el vanc lio y algún otro metal peco importante y el segundo el boro. Hecha excepción del carácter de tridínamos que todos ellos tienen, no hay analogías entre los cuerpos del primer grupo y el boro, siendo este elemento algo análogo al silicio, del que se diferencia por su dinamicidad.

Los cuerpos del primer grupo tienen por carácter el que todos ellos, hecha escepción del bismuto, se combinan con tres atomos de hidrógeno para formar compuestos análogos cuales son la amina ó amoniaco (NH₃) la fosfamina (PhH₃), la arsenamina (AsH₃) y la estibamina (SbH₃). También existen analogías de composición y de carácter químico entre los compuestos que forman con otros cuerpos_{*}

No están conformes los químicos acerca de la dinamicidad de estos elementos, pues mientras unos les consideran como tridinamos, fijándose en sus combinaciones con el hidrógeno y en la que forma el bismuto con el cloro (Cl₃Bi), otros creen son pentadinamos, fundándose en que forman compuestos como el cloruro amónico (ClNH₄), el pentacloruro de fósforo (Cl₃Ph) y otros, en los que cada átomo de ellos está unido á cinco átomos monodínamos; ya se verá más adelante que estos compuestos se les considera como resultado de la unión de dos moléculas (ClH+NH₃), (Cl₂+Cl₃Ph) etc., y por lo tanto que admitido esto funcionan en ellos también como trivalentes.

PRIMER GRUPO.

(NITRÓGENO-N'') Ó AZOE-Az'')

Peso atómico.... 14.

Peso molecular 28.

331. HISTORIA Y SINONIMIA.—Se le confundió con el ácido carbónico hasta 1772 en que Rutherford le distinguió de aquél, recibiendo el nombre de

gás mefítico porque no servía para la respiración; en 1777 Scheelle y Lavoisier le obtuvieron completamente puro; los autores de la nomenclatura le denominaron azoe, palabra derivada del griego, que quiere decir que no sirve para la vida. Después se han propuesto para él algunos otros nombres como los de alcalígeno y septono; Chaptal propuso el de nitrógeno (engendrador del nitro) que fué adoptado por los químicos de casi todas las naciones.

332. Estado en la naturaleza.—Se halla libre formando los proximamente del are atmosférico: se desprende de algunas aguas que reciben el nombre de nitrogenadas; existe en combinación formando algunas especies minerales como los nitratos naturales y las sales amónicas. Gran número de sustancias orgánicas vegetales y animales le contienen entre sus elementos y si bien es cierto que abunda más en el reino animal que en el vegetal, no es bastante este caracter para diferenciar unas de otras, puesto que muchos de los principios inmediatos nitrogenados que se hallan en los animales, como la albúmina, la fibrina, la gelatina etc. se encuentran tambien en los vegetales y además existen en estos, otros que no hay en aquellos, como la quinina, la morfina, etc.

333. Propiedades físicas. Gás considerado como permanente hasta que Cailletet logró liquidarle en 1877, bajo la forma de gotitas como las de los liquidos pulverizados, sometiéndole à 200 atmósferas de presión y produciendo de pronto la espansión del gás comprimido; no tiene color, ni olor, ni sabor, siendo su densidad 0,9714 y 14 respecto al hidrógeno; el agua à 0º disuelve 0,02035 de nitrógeno, siendo mas soluble en el alcohol.

334. Propiedades químicas.—Es de carácter químico indiferente así es que no se combina directamente sino con muy pocos cuerpos, siendo notable por esta circunstancia su combinación con el boro, el magnesio y el titano. No sirve para la combustión, ni es combustible; una cerilla encendida se apaga al introducirla en una campana llena de gas nitrógeno y este no arde; tampoco sirve para la respiración; los animales que le respiran puro mueren asfixiados muy pronto; sin embargo, no ejerce ninguna acción deletérea puesto que penetra en la economía animal mezclado con el oxígeno.

No se combina con ninguno de los cuerpos anteriormente estudiados á no ser que se hallen en el llamado estado naciente ó merced á la acción de una série muy continuada de chispas eléctricas.

335. Obtención. - Son varios los procedimientos que pueden





seguirse para obtener el nitrógeno y se pueden clasificar como indica el siguiente cuadro:

Por la respiración animal. rápida. 1.ª clase. Por la combustión del fósforo lenta. Absorbiendo el Por el cobre enrojecido. Para obtener el oxígeno del aire. Por los polisulfuros alcalinos. Por el cloruro cuproso amoniacal. nitrógeno se co-Por el àcido piro-agallico y la potasa, etc. nocen dos clases de procedimien-Del nitrito amónico. 2. clase. Del nitrito potásico más el cloruro amónico.

De las especies Del amoniaco más cloro.
químicas que lo Del cloruro amónico por el bicromato potásico. Del nitrato amónico por el bióxido de manganeso.

El procedimiento fundado en la absorción del oxígeno por la respiración animal se cita solo como histórico.



Fig. 59 .- Obtención del nitró-

Absorbiendo el oxígeno del aire por el fósforo.-La absorción del oxigeno por el fósforo puede hacerse rápida ó lentamente. En el primer caso se coloca en la cuba hidroneumática, sobre un corcho (figura 59) una capsulita con un fragmento de fósforo que se hace arder debajo de una campana de cristal; el fósforo se combina con el oxigeno para formar anhidrido fosfórico que se disuelve en el agua y el nitrógeno queda libre. Puede hacerse la absorción lentamen-

te poniendo el fósforo debajo de una campana con aire para que se transforme poco á poco en ácido fosforoso.

Esta misma absorción se efectúa también por el cobre al rojo que se une al oxígeno para formar óxido cúprico; por los polisulfuros alcalinos que se transforman en sulfatos á espensas del oxígeno del aire; por el cloruro cuproso amoniacal que va adquiriendo color azul porque absorbe el oxígeno que le transforma en cloruro cúprico, etc.

Por el nitrito amónico. - El nitrito amónico se desdobla en agua y nitrógeno calentado en una retorta A (fig. 60) ó matraz, con tubo de desprendimiento C para recoger el gás en la cuba hidro-neumática E, en probetas F; la reacción es la siguiente:

$$NO_2^{\dagger}(NH_4) = 2H_2O + N_2$$

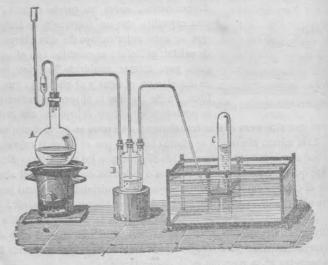
Por el nitrito potásico y el cloruro amónico. - Siendo el nitrito amó-

nico una sal de difícil preparación, se la reemplaza por una mezcla de nitrito de potasio y cloruro amónico:



Fig. 60.—Obtención del nitrógeno por el nitrito amónico.

El aparato que se emplea, consta (fig. 61) de un matraz A en el que se calienta una disolución que contenga nitrito potásico y cloru-



. Fig. 61.—Obtención del nitrógeno por el nitrito potásico. ro amónico; el gás que se desprende se lava en ácido sulfúrico, en un frasco B de tres bocas y se recoge en probetas C en la cuba hídro-

neumálica.

Por la acción del cloro sobre el amoniaco.—Este procedimiento está fundado en la gran afinidad que tiene el cloro para el hidrógeno, en virtud de la cual se apodera de el del amoniaco, dejando el nitrógeno libre:

NH₃+3Cl=3ClH+N

es preciso cuidar de que no haya cloro en esceso, pues de lo contrario puede formarse cloruro de nitrógeno, que es muy detonante:

NH₃+6Cl=3ClH+Cl₃N.

En este procedimiento pueden reemplazarse el amoniaco por algunos compuestos amoniacales y el cloro por los hipocloritos ó los hipobromitos y precisamente en esto se fundan algunos métodos de los que se emplean para determinar la cantidad de urea en la orina.

336. APLICACIONES.—El nitrógeno es un cuerpo de pocas aplicaciones en estado libre y sin embargo es uno de los elementos químicos mas importantes por el papel que desempeña en el aire, siendo el gás en que está diluido el oxígeno atmosférico para atenuar su acción tan enérgica. Se mide el poder alimenticio de las sustancias vegetales y animales por la cantidad de nitrógeno que contienen, de donde se deduce cuanto interesará el empleo de abonos muy ricos en principios nitrogenados asimilables, en el cultivo de muchos vegetales; por esta razón se busca hace algun tiempo un medio fácil y económico de conseguir que el nitrógeno atmosférico éntre á formar parte de compuestos asimilables por las plantas. Se ha conseguido formar cianuros á espensas del nitrógeno del aire, con lo que podrá evitarse el empleo de sustancias ricas en nitrógeno para formar estos cianuros, pudiendo aplicarlas como abonos.

Apéndice á la monografía del nitrógeno.

AIRE ATMOSFÉRICO. (1)

337. HISTORIA DEL ESTUDIO QUÍMICO DEL AIRE.—Anaxímenes en el siglo VI antes de la era cristiana, consideró al aire como el principio de todos los cuerpos; un siglo después Heráclito le consideró como uno de los cuatro elementos (212) admitidos por la escuela aristotélica. Después de los filósofos griegos se ocuparon de este cuerpo algunos escritores notables, como por ejemplo Lucrecio en su poema «De rerum natura». En el siglo IX de nuestra era, el árabe Geber observó ya que calentando algunos metales en con-

⁽¹⁾ No siendo este cuerpo una especie química sino una mezcla, no debería estudiarse en obras de esta clase, pero tiene tal importancia por intervenir en casi todas las acciones químicas, que no es posible dejar de estudiarle, creyendo es el lugar mas oportuno para ello, después del nitrógeno y como un apéndice á la monografía de este cuerpo.

tacto del aire, aumentaban de peso porque fijaban ciertas partículas aereas; igual observación hicieron Rogerio Bacon, Eck de Sulzbach, Juan Rey médico de Perigord, Roberto Hook, John Mayow y otros, desde el siglo XIII hasta los primeros años del XVIII, expresándose algunos de ellos en sus escritos de tal manera que se vé no faltaba mas que un paso para descubrir el principio comburente del aire, el oxígeno. Este descubrimiento no se hizo sin embargo hasta 1774 (181) contribuyendo á este retraso el aleman Becker (1703) que para explicar el aumento de peso que experimentan los metales cuando se les calcina en el aire, y en general la combustión, admitió que era debido á una sustancia volátil, á un azufre ó tierra inflamable como él decia, que se separa de los cuerpos combustibles cuando se queman. Su discípulo Jorge Ernesto Federico Sthal desarrolló esta idea y dió á dicha sustancia el nombre de flogístico ó flogisto, estableciendo lo que se conoce en la ciencia con el nombre de hipótesis del flogisto.

Segun esta, todo cuerpo que se quema deja desprender flogisto, es decir, se desflogistica, pero puede volver á unirse con él, es decir, á flogisticarse, si se le calienta con cuerpos muy ricos en flogisto, como el carbón, los aceites, etc. Esta hipótesis explicaba de la misma manera la modificación que experimentan los metales cuando se les calienta en contacto del aire; estos cuerpos eran considerados como formados por la unión de las cales (óxidos) metálicas con el flogisto; cuando se les calcina se desprende este y queda la cal metálica respectiva, es decir, se desflogisticaban; por el contrario, si las cales se calentaban con cuerpos que las cedieran flogisto, volvían á convertirse en metales. No teniendo en cuenta para nada los cambios de peso que tienen lugar en estas acciones, esta hipótesis daba, al parecer, una explicación racional de los hechos y nada debe estrañar que tuviera tantos partidarios entusiastas, entre los que se contaban químicos muy eminentes; pero teniendo en cuenta que los metales al calcinarse aumentan de peso en vez de disminuir, como debería suceder porque pierden el flogisto, fué necesario admitir que este no solo no pesaba nada sino que tenía un peso negativo y este absurdo fué admitido por Sthal y sus partidarios, que dominaron en la ciencia hasta que Lavoisier dió á conocer la composición del aire y explicó con hechos irrecusables deducidos del empleo de la balanza, la combustión y el aumento de peso que experimentan los metales cuando se les calcina (oxida) en contacto del aire uniéndose en uno y otro caso el oxígeno de este con el cuerpo combustible ó con el metal, que aumentan de peso, tanto como pesa el oxígeno con quien se han combinado; siendo la reducción de los óxidos ó cales metálicas el resultado de la combinación de su oxígeno con cuerpos reductores como el carbón, las grasas etc., dejando como es consiguiente el meta! en libertad.

Desde la época de Lavoisier hasta nuestros dias, los trabajos de los químicos que se han ocupado del aire, han tenido por objeto ya el perfeccionar los medios de determinar su composición, ya el de fijar la constancia de esta en cuanto á sus principales componentes, ya en fin el de demostrar en él algunos cuerpos que existen en cantidades pequeñas.

338. Estado natural.—Se encuentra el aire formando la atmósfera que envuelve á nuestro globo en una estensión de 50 á 60 kilómetros; ocupa los intersticios de los cuerpos á quienes rodea; se halla disuelto en el agua, aunque con una composición algo distinta de la del aire atmosférico, como se verá mas adelante.

objeto de las obras de Física, conviene recordar sucintamente algunas de ellas. Es un gás diáfano, no permanente, pues se liquida à 200 atmósferas y se supone que à 310 y enfriado al mismo tiempo, llega à solidificarse; incoloro visto en pequeña cantidad, pero de color azulado cuando se mira la atmósfera estando despejada; no tiene olor ni sabor y cuando se percibe en él alguno, es debido à sustancias estrañas à su composición; se toma como unidad para referir à él las densidades de los cuerpos gaseosos; referida su densidad à la del hidrógeno es 14,44; un litro de aire pesa 1,2931 gramos à 0° y 760mm; se disuelve en el agua, pero siendo más soluble el oxígeno que el nitrógeno, el aire disuelto en ella contiene más cantidad de aquél que de éste.

340. Propiedades químicas.—Las propiedades químicas de la reson una consecuencia de las que tienen los cuerpos que le forman y sobre todo de las del oxígeno y del nitrógeno. Ahora bien, como el primero de estos dos cuerpos es un elemento muy activo, mientras que el segundo es un cuerpo indiferente y que en la mayor parte de los casos hace un papel completamente pasivo, siendo el moderador de la acción del oxígeno, resultará que el aire actuará como este, pero muy disminuida su intensidad. En algunas acciones químicas importantes del aire es necesario tener en cuenta la existencia en él del vapor acuoso y del anhidrido carbónico.

El aire es un cuerpo comburente por el oxigeno que contiene; en su seno se verifican casi todas las combustiones y oxidaciones; luego el estudio químico del aire se reduce casi por completo al de dichas combustiones y oxidaciones.

341. Combustión.—Ya se dijo (184) lo que debe entenderse por combustión y la división de esta en rápida y lenta.

198 LLAMA.

Las combustiones van acompañadas de ciertas manifestaciones que las caracterizan, cuales son el desarrollo de calor y en muchas de ellas la producción de llama. En las Nociones de Termoquimica (24) se expusieron las ideas admitidas hoy para explicar la causa de dicho desarrollo de calor, por lo cual no hay necesidad de repetirlo aquí.



Fig. 62.—Llama heterogénea.

LLAMA.—Es el resultado de la combustión de una sustancia gaseosa ó que pueda tomar dicho estado; el hierro y todos aquellos cuerpos que no se volatilizan á la temperatura en que se ponen incandescentes, se queman sin llama; en cambio los gases combustibles como el hidrógeno, el gás sulfhídrico, etc. y el azufre, el fósforo, el zinc, etc. que son volátiles, arden con llamas más ó menos brillantes. Si el cuerpo que arde es simple, la llama que produce es homogénea, como la del hidrógeno, fósforo y zinc, pero si es compuesto y fácilmente descomponible, su llama es heterogénea, como la del gás del alumbrado y la de las bujias ordinarias.

Observando con cuidado una llama heterogénea como la de una bujía, se perciben en ella las siguientes partes: una cubierta esterior muy ténue (fig. 62) apenas coloreada, ligeramente amarillenta en su parte superior cc' y azul en la inferior dd'; su temperatura es muy alta pudiéndose fundir en ella un alambre muy delgado de platino: otra parte intermedia bb' brillante,

pero de temperatura menos elevada, y por último otra interna a que rodea el estremo de la torcida ó mecha de la bujía, que se prolonga por cima de aquel y que está formada por un espacio oscuro cuya temperatura es tan poco elevada que introduciendo rápidamente en él la cabeza de una cerilla fosfórica ó una cucharilla con un poco de fulminato, tardan un tiempo muy apreciable en arder aquella ó detonar este.

Es fàcil darse cuenta de esta manera de ser de la llama; por la acción del calor el ácido esteárico ó la sustancia cualquiera que ella sea de que está constituida la bujía, se funde y asciende por la mecha por la capilaridad de esta, descomponiéndose por la temperatura à que se halla sometido; el resultado de esta descomposición sou gases combustibles (carburos de hidrógeno, óxido de carbono) que no ardem por falta de oxigeno y constituyen la parte oscura a de la llama; en la parte bb' comienza la combustión de dichos gases quemándose

primero el hidrógeno y poniéndose incandescente el carbono que es el que dá brillo á dicha parte de la llama; por último en la cubierta esterior, como el carbono y el hidrógeno están inmediatamente en contacto con el oxígeno del aire, la combustión se completa quemán-

dose todo el carbono por lo cual esta cubierta es menos brillante pero su temperatura es mayor, siendo azul su parte inferior dd' porque en ella se queman el óxido carbónico y el carburo tetrahidrico, primeros productos de la descomposición de la sustancia combustible que consti-

tuye la bujia.

Fundándose en estos hechos se construyen las diversas clases de lámparas en las que se trata de aumentar la parte mas iluminante de las Ilamas suministradas por sustancias diversas, (aceite, petróleo, gás del alumbrado etc.) disminuyendo la zona oscura de las mismas por medio de corrientes de aire convenientemente reguladas por tubos que hacen las veces de chimenea.

TELAS METALICAS Y LAMPARAS DE SEGURIDAD. Todo cuerpo que enfrie la mezcla gaseosa que forma una llama, impedirá que esta se produzca; tal sucede con las telas metálicas y para demostrarlo basta cortar la de una bujía, por ejemplo, con una de aquellas y se observa que por la parte superior marchan los gases bajo la forma de humo pero sin arder. En este hecho están fundadas las lámparas de seguridad ideadas por Davy para impedir la combustión de las mezclas detonantes de oxígeno del aire y de los carburos de hidrógeno que se desprenden en las minas de carbón de piedra, cuyas consecuencias son siempre muy desastrosas. La lámpara de Davy ha sido modificada para evitar algunos de sus inconvenientes; el modelo ideado por Combes (fig. 63) consta de un depósito c para la sustancia combustible, del que parte la mecha; la llama está rodeada de un tubo grueso de cristal a y encima de él otro de tela metálica, cerrado por su parte superior; eu-

das de tela metálica.

Fig. 63.—Lúmpara de segu-cima de la llama hay una chimenea de cobre E que favorece la corriente de aire y activa la combustión por aberturas que hay debajo de la llama provistas to-

Soplete —Las propiedades químicas de las diversas partes de la llama son diferentes; unas producen fenómenos de oxidación y otras de reducción. Estas propiedades se manifiestan mejor dirigiendo sobre ella una corriente de aire por medio del aparato conocido con el nom· bre de soplete (fig. 64) que inclina la llama y modifica su constitución, formando el dardo del soplete que está formado por una porción interior en la que hay carbono en esceso y por lo tanto será reductora (fuego de reducción) y otra situada en el vértice del cono, donde la

temperatura es muy elevada y en la que hay esceso de aire siendo por lo tanto oxidante (fuego de oxídacción).



El soplete está constituido por un tubo a B de metal, ligeramente cónico, á cuyo estremo a, se ajusta una boquilla F, de marfil ó de hueso, que sirve para dar entrada al aire; el otro estremo enchufa en un receptáculo cilindrico c, en el que se condensa la humedad del aire insuflado con la boca; en uno de los lados de aquel enchufa otro tubo t, en cuyo estremo lleva una punta d, de platino, de la que hay representado un corte longitudinal e al lado de la figura, que sirve para darsalida á la corriente de aire y es la que se introduce en la llama.

Del soplete se saca gran utilidad en la análisis química para producir fusiones, reducciones ú oxidaciones, por medio de las cuales se caracterizan muchas sustancias.

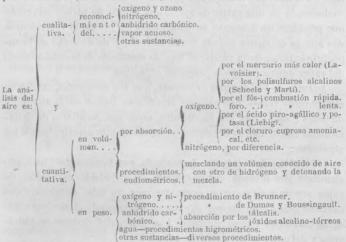
Respiración. — Es un fenómeno de combustión lenta; la efectuan los animales inspirando el aire

Fig. 64.—Soplete. atmosférico ó el disuelto en las aguas; introducen por ella en su economía oxígeno, nitrógeno, anhidrido carbónico y vapor acuoso en corta cantidad y espiran nitrógeno, mucho anhidrido carbónico y vapor acuoso, y un pequeño sobrante de oxígeno.

La sangre venosa absorbe el oxígeno del aire con el que se pone en contacto en los pulmones, abandonando ácido carbónico y vapor acuoso y transformándose en sangre arterial. En la profundidad de los tejidos el oxígeno absorbido quema ciertos principios carbonados é hidrogenados de la sangre, produciendo anhidrido carbónico y agua. En los vegetáles por el contrario la respiración se verifica absorbiendo agua y anhidrido carbónico, para apropiarse su hidrógeno y su carbono y devolver el oxígeno. De esta manera se produce una compensación que impide que se altere la composición normal del aire atmosférico.

342. Análisis del aire.—Es la parte del estudio de este cuerpo que tiene por objeto enseñar á determinar cuales son sus componentes y en que cantidades entran en él, cuestión muy importante
por las aplicaciones que de estos datos se hacen en varias ciencias,
sobre todo en la Fisiología.

Las partes de que consta y los procedimientos que pueden seguirse para efectuarlo, se hallan consignados en el siguiente cuadro:



343. Análisis cualitativa.—Tiene por objeto demostrar la existencia en el aire de los cuerpos que le forman, que son los siguientes:

Oxigeno; su presencia la demuestran las combustiones que se efectuan en el aire, de las que resultan compuestos formados por la unión del oxígeno con los cuerpos que se queman ó con sus elementos, así es que el hidrógeno se transforma en agua, el azufre en anhidrido sulfuroso, el fósforo en anhidrido fosfórico, el carbono en anhidrido carbónico, el zinc en óxido zíncico etc.

Ozono; su existencia se demuestra por los medios que se indicaron en la monografía de este cuerpo (194).

Nilrógeno; queda como residuo por la absorción del oxígeno en las combustiones rápidas ó lentas.

Anhidrido carbónico; por medio del agua de barita ó de cal, cuyas disoluciones se enturbian en contacto del aire porque se forman los carbonatos bárico ó cálcico con aquel anhidrido; estas mismas disoluciones sirven para demostrar la gran cantidad de ácido carbónico que contiene el aire espirado en la respiración, bastando dirigir este por medio de un tubo sobre agua de barita ó de cal, que se enturbian rápidamente.

Vapor acuoso; por medio de cuerpos delicuescentes, como el cloruro de calcio, que le absorben para disolverse en él, y tambien introduciendo en una vasija de vidrio una mezcla de hielo y sal común que producen un descenso de temperatura por el cual el vapor acuoso del aire se condensa bajo la forma de rocio y de escarcha en la superficie exterior de la vasija; el líquido resultante de la condensación del vapor acuoso contiene gérmenes orgánicos.

Además de los cuerpos anteriores, que son constantes, existen en el aire otros varios, que si bién algunos se hallan en la atmósfera de todas ó casi todas las localidades, otros son peculiares de determinados sitios; entre ellos deben mencionarse más principalmente los siguientes:

Un carburo de hidrógeno, demostrado por Boussingault haciendo atravesar aire privado completamente de anhidrido carbónico, de vapor acuoso y de materias orgánicas, por un tubo enrojecido que contiene óxido cúprico; por el extremo opuesto sale el aire con anhidrido carbónico y agua, formados á espensas del carburo de hidrógeno y del oxígeno del óxido de cobre.

Amoniaco; su existencia se demuestra haciendo atravesar por un frasco que contenga ácido clorhídrico puro, diluido en agua destilada, de 10 á 12.000 litros de aire; añadiendo después cloruro platínico, evaporando hasta sequedad en baño de vapor y tratando el residuo por alcohol, queda como insoluble un polvo amarillo que es cloruro doble de platino y de amonio, de cuya composición se deduce no solo la existencia del amoniaco en el aire, sinó también su cantidad; parte del amoniaco existente en la atmósfera puede éstar en estado de nitrato y de carbonato amónicos, que se pueden demostrar en las primeras cantidades del agua que cae durante las tormentas.

Existen también en el aire partículas sólidas en suspensión que se hacen visibles cuando penetra un haz de rayos solares en un recinto oscuro. Estas partículas son unas inorgánicas (sales, sílice etc.) y otras orgánicas; de estas algunas son gérmenes de séres vegetales y animales, á los que tanta importancia se dá para explicar las fermentaciones; otras proceden de materiales orgánicos en descomposición (miasmas). Unas y otras se hacen visibles observando al microscopio una gota del agua procedente de la condensación del vapor acupso atmosférico por medio de un descenso de temperatura.

344. Análisis cuantitativa. - Su objeto es determinar las

cantidades de oxígeno, nitrógeno, anhidrido carbónico y vapor acuoso que hay en el aire; también pueden pueden determinarse cuantitativamente algunas de las demás sustancias, pero esto es más bién objeto de análisis especiales.

PROCEDIMIENTOS VOLUMETRICOS. — La determinación del oxígeno y la del nitrógeno se hacen siempre al mismo tiempo ya se empleen los procedimientos volumétricos, ya los que dan su cantidad en peso. Se conocen varios de aquellos fundados en la absorción del oxígeno, dejando el nitrógeno libre, y debe mencionarse en primer término el de Lavoisier por la importancia histórica que tiene.

El aparato de que se valió fué un matraz A (fig. 65) de cuello muy

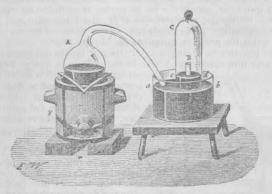


Fig. 65,—Aparato de Lavoisier para el análisis del aire.

largo y doblado dos veces de tal manera, que podía poner en comunicación el matraz con una campana c colocada en una cuba de mercurio ab, aspiró un poco del aire de la campana graduada para que esta se sostuviera bién sobre el mercurio cuyo nivel cd ascendió en su interior pero sin llegar à cubrir el estremo B del cuello del matraz: en este colocó mercurio (120 gramos) y midió exactamente el volúmen del aire encerrado en el aparato, y su presión; por medio de un hor-nillo F calentó durante doce dias el mercurio del matraz hasta su punto de ebullición, observando al segundo dia que en la superficie iban apareciendo unas partículas rojas que fueron aumentando hasta el octavo dia y que el volúmen del aire del aparato disminuía; cuando ni aquellas aumentaron ni este disminuyó más, dejó enfriar el aparato, midió el volúmen gaseoso contenido en él y examinado el gás vió que tenia todas las propiedades del nitrógeno; recogió las partículas rojas que se habían formado en la superficie del mercurio, las calentó en una retorta pequeña y observó que se convertían en mercurio y que se desprendía un gás que recogido convenientemente pudo demostrar que tenía las propiedades del oxígeno. Calculó las proporciones en que se encontraban ambos gases, que resultaron algo diferentes de las verdaderas porque no se absorbe completamente el oxígeno en este experimento, y reunidos los dos gases en aquellas proporciones, obtuvo una mezcla de las mismas cualidades que el aire atmosferico.

Por la misma época demostraba Scheele en Suecia la composición del aire, absorbiendo su oxígeno por un sulfuro alcalino que se transformó en sulfato, quedando el nitrógeno libre; las proporciones obtenidas por el químico sueco diferian algo de las de Lavoisier, porque si bién es cierto que conseguía la absorción completa del oxígeno, también lo es que se disolvía una pequeña cantidad de nitrógeno.

Más exactos fueron los resultados obtenidos (Mayo de 1790) por el español Sr. Martí y Franqués que empleando el método de absorción del oxígeno por los sulfuros hidrogenados corrigió los resultados del análisis del aire hecho por Lavoisier, adoptado generalmente por todos los químicos, que fijaba en 28 partes la cantidad de oxígeno y en 72 la de nitrógeno, mientras que el Sr. Martí demostró que debían ser 21 de oxígeno y 79 de nitrógeno, cuyos números fueron adoptados por todos los grandes químicos de Europa (1).

Puede practicarse el análisis del aire por medio del fósforo; para ello se toma una campana encorbada (fig. 66) en la que se introduce



Fig. 66.—Análisis del aire por el fósforo.

un volúmen conocido de aire y un trocito de fósforo que se hace arder, calentándole con una lámpara de alcohol, á expensas del oxígeno del aire, quedando como residuo el nitrógeno. Pero es preferible, por haber menos causas de error, valerse de la combustión lenta del fósforo; al efecto se introduce en una probeta graduada un volúmen conocido de aire y después una bolita ó un cilindro de fósforo húmedo, sujeto á un alambre de platino; poco á poco el fósforo vá absorbiendo el oxígeno para formar ácido fosforo-

so; cuando ya no disminuya más el volúmen del gás, se extrae el fósforo, se mide aquél y se fendrá el nitrógeno y por diferencia el oxigeno absorbido.

Liebig fundándose en la propiedad que tiene el ácido piro-agállico en presencia de la potasa de absorber el oxígeno del aire, ideó un procedimiento muy práctico para analizar éste. Se coloca en la cuba

Estos datos están tomados del discurso leido por el Ilmo, Sr. D. Magin Bonet y Bonfillen la Real Academia de Ciencias exactas, físicas y naturales, el dia 20 de Mayo de 1883.

⁽¹⁾ Don Antonio Martí y Franqués, natural de Altafulla, provincia de Tarragona, se dedicó con predilección al estudio de la Fisiología vegetal y muy particularmente á lo que se refiere á la llamada respiración de las plantas. Sus trabajos citados por varios químicos como Chaptal y Thenard, pueden verse en estracto en las «Memorias para ayudar á formar un Diccionario crítico de los escritores catalanes, por el Ilmo. Sr. D. Félix Torres Amat.—Barcelona, 1836.»

hidrargiro-neumática una probeta graduada llena de mercurio en la que se hace entrar un volúmen conocido de aire, después un poco de disolución de potasa y por último una pequeña cantidad de ácido pi-



Fig. 67.-Eudiómetro.

ro-agállico; en cuanto éste se pone en contacto con la lejía de potasa comienza la absorción del oxígeno del aire encerrado en la probeta oscureciéndose el líquido y el mercurio vá ascendiendo en ésta; terminada la absorción se mide el volúmen gaseoso restante, que es el nitrógeno.

De una manera análoga puede utilizarse la propiedad que tienen el cloruro cuproso amoniacal y otros cuerpos de absorber el oxígeno del aire.

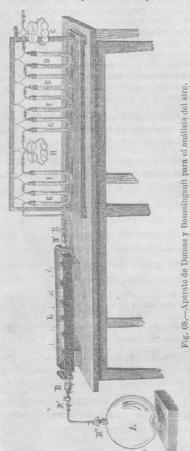
Procedimientos eudiométricos.—Están fundados en la propiedad que tiene el oxígeno del aire de combinarse con el hidrógeno para formar agua; se practican estos procedimientos en los eudiómetros, haciendo saltar una chispa eléctrica en una mezcla de volúmenes conocidos de aire é hidrógeno.

Supongase que en un eudiómetro (fig. 67) se introducen 100° c. de aire y otros 100° c. de hidrógeno y que por estos 200° c. se hace saltar una chispa eléctrica; medido el volúmen gaseoso después de la detonación, ocupa 137° c. habiéndose transformado los 63° c. restantes en agua; pero estando formada esta por dos volúmenes de hidrógeno y uno de oxígeno (201) resultará que de los 63° c. que han desaparecido, 42° c. serán de hidrógeno y 21° c. de oxígeno; restando se tendrá 100° c. —21° c. —79° c. de nitrógeno; de donde se deduce que los 100° c. de aire están compuestos de 79 partes de nitrógeno y 21 de oxígeno.

Puede hacerse una comprobación del resultado anterior si se tiene en cuenta que de los 100°.c. de hidrógeno, 42°.c se han empleado en formar agua con el oxígeno, deberá haber un sobrante de 58°.c. que con los 79°.c. de nitrógeno, forman los 137°.c excedentes; agregando otros 29°.c. (mitad de 58) de oxígeno

puro, y haciendo saltar en la mezcla otra chispa eléctrica, desaparecerán 87^{e.e.} (584-29=87) y quedará un resíduo de 79^{e.e.} de nitrógeno.

PROCEDIMIENTOS QUE DÁN LA COMPOSICIÓN DEL AIRE EN PESO -Son también varios y se idearon para evitar los errores inherentes á la



medición de volúmenes, aunque se tomen las precauciones que aconseja la ciencia. Son más seguros los datos suministrados por la balanza de precisión, por lo cual los químicos han sustituido los procedimientos volumétricos por los ponderales que tienen sin embargo el inconveniente de ser más complicados y por consiguiente más largos que aquellos.

Brunner ideó un procedimiento en el que el oxigeno se determinaba en peso, absorbiéndole por fósforo colocado entre algodón en rama en un tubo, pesado de antemano, por el que hacía pasar el aire con gran lentitud, merced á un aspirador Ileno de aceite; el nitrógeno le determinaba en volúmen estando

éste representado por el del gás que pasaba al aspirador.

Dumas y Boussingault determinaron con gran exactitud la composición del aire pesando el oxígeno y el nitrógeno. El aparato de que se valieron se componia de un globo de vidrio (fig. 68) de unos 20 litros de cabida, con una armadura metálica R" con llave de cuadrante en su boca, á fin de ponerle en comunicación con una máquina neumática para hacer el vacío en él v regular después la entrada del aire en su interior; comunica dicho globo con un

tubo de vidrio poco fusible BB' lleno de cobre metálico, que tiene en sus estremos dos llaves R'R que pueden cerrarle herméticamente después de hacer el vacío; este tubo se coloca en un hornillo de combustió n y comunica á su vez con una série de seis tubos en U, K, I, G, F, E, D, en los cuales hay fragmentos de potasa cáustica en unos y ple-

dra pomez impregnada de ácido sulfúrico en otros; además, entre el segundo y tercer tubo en U hay uno de bolas de Liebig H con ácido sulfúrico y después del último de aquellos otro de estos c, con una disolución de potasa cáustica La potasa y el ácido sulfúrico tienen por objeto privar al aire que se vá á analizar del anhidrido carbónico, del vapor acuoso y de otras sustancias, de tal manera que al llegar al tubo que tiene el cobre no contenga más que oxigeno y nitrógeno; el tubo de bolas con que termina el aparato se pone en comunicación con el aire que se quiere analizar por medio de un tubo

largo de vidrio.

Para efectuar el análisis se comienza por hacer el vacío en el globo de vidrio y en el tubo que contiene el cobre y se les pesa; colocados en sus respectivos sitios se calienta este último hasta el rojo y abriendo las llaves, el aire tiende á lleuar el vacío del tubo y del globo de vidrio, pero al atravesar por los tubos de bolas y los en U son absorbidos el vapor de agua y el anhidrido carbónico llegando al tubo que contiene el cobre al rojo, una mezcla de oxígeno y de nitrógeno; el oxígeno se une con él para formar óxido cúprico y el nitrógeno se recoge en el globo de vidrio; el aumento de peso del tubo que contiene el cobre, será el peso del oxígeno, el del globo será el peso del nitrógeno y la cautidad de aire analizado será lo que pese el volúmen que puede contener el referido globo de vidrio.

Como resultado de los numerosos análisis que se han practicado del aire, tanto en volúmen como en peso, se ha hallado para dicho cuerpo la composición siguiente, respecto al oxígeno y al nitrógeno:

EN VOLÚMEN.	EN PESO.
Oxígeno 20,93 Nitrógeno 79,07	Oxígeno 23,13 Nitrógeno 76,87
Aire 100,00	Aire 100,00

345. Determinación del anhidrido carbónico y del vapor acuoso.—Thénard fué el primero que dió à conocer un procedimiento bastante exacto para determinar la cantidad de anbidrido carbónico que existe en el aire, fijándole por medio del agua de barita à fin de formar carbonato bárico insoluble. Este procedimiento adolecía de algunas causas de error y de dificultades en la manipulación que se han evitado con el que ha ideado Boussingault, que tiene además la ventaja de poder determinar, al mismo tiempo, si se quiere el vapor acuoso.

El aparato de Boussingault consiste en un aspirador de bastante cabida, provisto en su parte inferior de una llave, y cuya boca comunica con cuatro ó seis tubos en U, que contienen piedra pomez impregnada de ácido sulfúrico uno y tragmentos de potasa cáustica otros: el más inmediato al aspirador contiene pomez sulfúrica y está destinado para absorber el vapor acuoso procedente del agua de aquél; el último comunica con otro de bolas que tiene ácido sulfúrico, que á la par que deseca el aire que vá á pasar por los que contienen la potasa, sirve para regular la entrada de aquél en el aparato; el aspirador lleva un termómetro largo para marcar la temperatura de su interior.

Pesados de antemano los tubos en U con potasa cáustica y colocados en el aparato, se abre la llave del aspirador para que se vierta poco á poco el agua que contiene volviéndole á llenar cuantas veces se crean necesarias; el vacío que ésta deja le llena el aire, que tiene que atravesar los tubos en U, en los que es absorbido por la potasa cáustica el anhidrido carbónico, para formar carbonato de potasio; después se pesan nuevamente los tubos y el aumento de peso que hayan experimentado será el del anhidrido carbónico procedente de un volúmen de aire igual al del agua que se haya derramado del aspirador.

Como resultado de las determinaciones hechas del auhidrido carbónico del aire, se ha hallado que su cantidad en volúmen varía de dos à tres diezmilésimas y en peso de cuatro á seis.

Según los experimentos de Th. Saussure la proporción de este cuerpo varía en algunas circunstancias; es mayor en los lugares habitados que en los que no lo están, debido á que por la respiración los animales exhalan mucho anhidrido carbónico; la cantidad de éste es mayor también durante la noche que por el dia, lo que se explica por la propiedad que tienen los vegetales de absorberle por sus partes verdes, bajo la influencia de los rayos solares; el frio parece que aumenta la proporción de dicho cuerpo, mientras que las lluvias le hacen desaparecer siquiera sea momentáneamente, porque es soluble en el agua; también parece que las regiones mas altas de la atmósfera son más ricas en ácido carbónico que las inferiores.

En cuanto al vapor acuoso sabido es que su proporción varía à cada instante y que en Física se estudian los medios de apreciar estas variaciones de la humedad de la atmósfera.

Suponiendo saturado el aire de vapor acuoso, puede fijarse su composición centesimal en peso, en cuanto al oxígeno, nitrógeno anhidrido carbónico y vapor de agua, de la siguiente manera:

Oxígeno						20,63
Nitrógeno.						78,49
Vapor acuo	so					0,84
Anhidrido o	carbó	ni	со			0,04
						100,00

Habiéndose observado que la composición del aire no varía sensiblemente respecto al oxígeno y el nitrógeno, ya se analice el de las capas próximas á la superficie de la tierra, el de las regiones á que

ha podido llegarse en las ascensiones aereonáuticas, el de los lugares separados de las grandes poblaciones, etc. (1), creyeron algunos que era una combinación y no una mezcla, pero semejante opinión no es admisible por las razones siguientes:

- 1.ª Al reunir oxígeno y nitrógeno en las proporciones que están en el aire, no se observa ninguno de los fenómenos que caracterizan á la combinación química, resultando una mezcla cuyas propiedades son intermedias de las de sus componentes.
- 2.ª Los volúmenes de oxígeno y de nitrógeno que forman el aire no guardan entre sí la relación sencilla que indica la ley de Gay-Lussac, puesto que la pequeña diferencia que hay para que las cantidades de oxígeno y nitrógeno puedan expresarse por los números 20 y 80 respectivamente, no puede atribuirse á error de análisis, pues repetidos estos por procedimientos muy diferentes, en épocas muy distintas y por operadores muy hábiles, constantemente se han hallado aquellas diferencias.
- 3.ª Si fuera una combinación química se disolvería integralmente en el agua, como lo hacen todos los gases compuestos, y no sucede así, sino que en el aire disuelto en aquella se encuentran el oxígeno y el nitrógeno en la proporción que marcan sus coeficientes de solubilidad y la presión que á cada uno corresponde por la cantidad relativa en que se hallan en la atmósfera (próximamente 33 de oxígeno y 67 de nitrógeno en cada 400 partes de aire disuelto en el agua).
- 4.ª El poder refringente del aire es igual à la suma de los poderes refringentes del oxígeno y del nitrógeno, mientras que el de los gases compuestos de elementos también gaseosos, siempre es diferente de la suma de los poderes refringentes de sus elementos.
- 5.ª El óxido nítrico pasa á peróxido de nitrógeno en cuanto se le pone en contacto del aire y nunca se ha observado que un compuesto oxigenado de un elemento cualquiera se peroxide á espensas de otro menos oxigenado que él, del mismo elemento, como lo sería el aire si fuera una combinación, respecto al óxido nítrico.

⁽¹⁾ Unicamente se ha hallado una cantidad de oxígeno algo menor que la ordinaria en el aire recogido en alta mar; no debe llamar la atención que así sea recordando que dicho gás es más soluble en el agua que el nitrógeno y siendo consumido constantemente por la respiración de los séres que viven en el agua del mar, ésta tiene que estar absorbiendo contínuamente el de la atmósfera que la rodea.

FÓSFORO .- Ph" o P".

Peso atóm co.... 31.

347. HISTORIA Y SINONIMIA.—Descubierto por Brand en 1669, que lo estrajo de la orina. En 1679 consiguió extraerle Kunckel, sospechando el medio empleado por Brand, y por el mismo tiempo le aisló Boyle por indicaciones de Kraff, que poseia el secreto de su descubrimiento. En 1768 Gahn descubrió su existencia en los huesos y poco tiempo después Scheele, Fourcroy y Vauquelin dieron á conocer un procedimiento para extraerle de aquel, que es el mismo que hoy se sigue. Posteriormente se han ocupado de su estudio vários químicos dando como resultado el conocimiento del fósforo rojo ó amorfo debido á Berzelius, Kopp, Schræter y Brodie; el del fósforo negro debido á Paul Thenard (1865) y el del fósforo metálico á Hittorf (1866).

La palabra fósforo se deriva del griego y quiere decir portador de luz.

- 348. Estado en la naturaleza.—No existe libre; en combinación se le halla en el reino mineral formando los fosfatos metálicos, de los que el más importante es el fosfato cálcico (fosforita, apatita, esparraguina, cropolitos etc.); en los vegetales se halla el fósforo procedente de los fosfatos metálicos que las plantas toman de los terrenos en que viven; de ellos, por la alimentación, pasa el fósforo á los animales en los que forma el fosfato cálcico de los huesos, los fosfatos potásico, sódico, magnésico, férrico, sodo-amónico y amónico-magnésico, de ciertos líquidos y tejidos, y además ciertas sustancias fosforadas, como la lecithina y el ácido fosfo-glicérico, que se encuentran en el cerebro, en los nervios, en los glóbulos sanguineos, en la bilis y en la yema del huevo. El fósforo es restituido al reino mineral cuando mueren los séres animales.
- 349. Propiedades l'isicas.—Es sólido, de aspecto córneo, incoloro ó de un ligero color amarillo pálido, de olor aliaceo, es decir parecido al de los ajos; su densidad 1,82 à 1,84; es insoluble en el agua, á la que comunica la propiedad de fosforecer en la oscuridad; se disuelve algo en el alcohol, más en el éter, en los áceites fijos, en las esencias, en el petróleo, en la benzina, en el cloruro de azufre, en el tricloruro de fósforo, etc.; pero su mejor disolvente es el sulfuro de carbono, que evaporado lentamente le deja depositar en cristales octaédricos, mientras que de los otros disolventes se deposita en cristales dodecaédricos Si las disoluciones de fósforo en el sulfuro de carbono se evaporan rápidamente estendiéndolas sobre grandes superfi-

cies, queda el fósforo tan dividido que se inflama al poco tiempo, originando fuegos muy difíciles de contrarestar. A la temperatura ordinaria es blando como la cera; à 0° es quebradizo y también lo es cuando le impurifica una cantidad de azufre que no pase de 1/600; conduce mal el calor y la electricidad.

Fosforescencia.—Su propiedad más notable y á la cual debe su nombre, es la de emitir luz en la oscuridad; unos la han atribuido á la combustión lenta del fósforo y otros, como Berzelius, á su evaporación. Hoy está demostrado que la fosforescencia no tiene lugar sin la presencia del oxígeno, impidiéndola los gases y vapores que mezclados con aquel puedan evitar la oxidación del fósforo. Para que la fosforescencia se produzca es necesario que el oxígeno actúe á una presión menor que la ordinaria de la atmósfera, así es que no se produce en el oxígeno puro que esté á la presión y temperatura ordinaria.

ACCIÓN DEL CALOR Y DE LA LUZ.—Es notable la acción del calor sobre el fósforo, por las modificaciones que produce en este cuerpo; à là temperatura de 44º à 45º se funde transformándose en un líquido de aspecto oleaginoso, trasparente, muy refringente de 1,88 densidad; puede permanecer en dicho estado hasta una temperatura muy inferior à su punto de fusión (sobrefusión); este fenómeno se observa muy bién en el fósforo fundido dentro de una lejía de potasa, que no se solidifica hasta 3º,3 ó bien tocando la masa líquida con un alambre metálico ó con un agitador de vidrio; entónces lo hace rápidamente, con elevación de temperatura, en una masa de aspecto cristalino y semiopaca; el fósforo que se mantiene líquido en estas condiciones no brilla, ni se oxida por el contacto del aire.

Calentado el tósforo durante bastante tiempo de 230° á 250°, en una atmósfera de nitrógeno ó de anhidrido carbónico, una pequeña parte se volatiliza y la mayor parte se transforma en una masa amorfa de fractura concoidea, brillante, de color oscuro parecido al del chocolate que tratada por el sulfuro de carbono deja como insoluble un polvo violaceo, si la temperatura no pasó mucho de los 230°, ó rojo intensosi fué más elevada; esta sustancia constituye un estado alotrópico, que se conoce con el nombre de fósforo rojo ó amorfo, cuyas propiedades difieren bastante de las del ordinario; su densidad es 2,14, se funde entre 250° y 260° transformándose en fósforo ordinario; hasta esa misma lemperatura no fosforece y es insoluble en el sulfuro de carbono

Si el fósforo sometido á unos 290º se le enfria de repente vertién-

dole sobre agua á 0°, se transforma en una masa negra y elástica con propiedades diferentes de las del fósforo ordinario, que se conoce con el nombre de fósforo negro. Calentado este á 290° se volatiliza volviendo al estado de fósforo ordinario.

Por último, calentado el fósforo en un tubo sin aire y en presencia del plomo fundido, este disuelve al fósforo y enfriando el tubo para que se solidifique el metal, queda cubierta su superficie de cristales romboédricos de fósforo, isomorfos con los de arsénico y antimonio, con brillo metálico mirados por reflexión y trasparentes y rojos, vistos por refracción, de una densidad de 2,34; este nuevo estado ha recibido la denominación de fósforo metálico.

A 290° se volatiliza el fósforo dando un vapor incoloro cuya densidad es 4,32 referida al aire y 62 con relación al hidrógeno; esta densidad es la misma aunque se tome à 1000°; de ella se deduce que una molécula de fósforo, ó sean dos volúmenes de su vapor, no contiene dos átomos como la mayor parte de los cuerpos simples, sino cuatro (Ph₄), y por lo tanto que cada átomo ocupa la mitad de su volúmen. Es posible que determinando la densidad de su vapor á una temperatura superior á 1000° desaparezca esta anomalía, como ha sucedido con otros cuerpos.

La luz hace experimentar al fósforo una modificación tanto más rápida cuanto más directamente obra sobre él. Si el fósforo ordinario conservado debajo de agua, como es necesario, se expone á la luz, se va cubriendo poco á poco, y de fuera adentro, de una costra blanca, con tinte rojizo, si su acción es muy directa, opaca, de aspecto semicristalino, que termina por transformar á toda la masa en dicha modificación, constituyendo el que sellama fósforo blanco, que es frágil, de una densidad de 1,5 y calentado á 50° se transforma en fósforo ordinario.

350. Propiedades químicas.—El fósforo es un reductor muy enérgico por la gran afinidad que tiene para algunos cuerpos electro-negativos, como el oxigeno, el cloro, etc; es muy inflamable; entra en combustión à 60°, bastando para ello una acción cualquiera física, como un pequeño roce, ó química, como la de algun cuerpo con el que tenga mucha afinidad, para que se produzca su combustión y arda con llama muy brillante; el fósforo amorfo necesita 260° para arder.

Es muy venenoso, produce la muerte en poco tiempo, siendo dificil por eso contrarestar sus efectos; se debe emplear en primer término un vomitivo para que la persona intoxicada arroje las particulas de fósforo; después debe administrarse una sustancia que neutralice el ácido fosfórico que se haya formado, que es muy corrosivo y deletéreo (1); se usa con este objeto la magnesia desleida en agua y puede emplearse en un caso muy urgente agua con ceniza; la esencia de trementina es un buen antidoto contra el envenenamiento por el fósforo, porque impide que absorba el oxígeno de la sangre. El fósforo rojo no es venenoso.

El fósforo no se combina directamente con el hidrógeno á no ser que ambos cuerpos se encuentren en el llamado estado naciente; sí lo hace con el cloro, el bromo y el yodo, con desarrollo de calor y de luz; ya se dijo al tratar de estos cuerpos que introduciendo en una atmósfera de gás cloro (fig. 69) ó de vapor de bromo ó de yodo, un



fragmento de fósforo, arde este porque se combina con aquellos para formar los compuestos correspondientes; el fósforo rojo se combina con los cuerpos halógenos pero sin inflamarse. Brodie ha demostrado que una pequeña cantidad de yodo puede dar lugar à la transformación de una cantidad casi indefinida de fósforo ordinario en rojo.

También se combina el fósforo directamente con el oxígeno: esta combinación pueforo en el cloro. de hacerse lentamente á la temperatura ordinaria sin arder, formándose anhidrido fosforoso, ó rápidamente ardiendo aun debajo del agua (fig. 70) con una llama muy brillante, for-



Fig. 70.—Combustión del fósforo debajo del agua.

mándose anhidrido fosfórico (29); si á la par que el oxígeno actúa la humedad, como sucede cuando se expone el fósforo á la acción del aire, se producen los ácidos fosforoso y fosfórico. El azufre, selenio y teluro se unen al

⁽¹⁾ A la formación de este ácido fosfórico se deben las consecuencias que traen consigo las quemaduras producidas por el fósforo, que deben lavarse con agua amoniacal para neutralizarle.

fósforo y alguno de ellos, como el azufre, con detonación; forma también un compuesto con el nitrógeno, el nitruro de fósforo.

Obra como reductor enérgico sobre los oxácidos apoderándose de su oxígeno, así es que transforma el ácido sulfúrico en sulfuroso y á este en sulfhidrico; de una manera análoga actúa sobre las sales de estos ácidos, cubriéndose á veces de una capa metálica. Descompone el agua muy lentamente bajo la influencia de la luz, produciéndose ácido hipofosforoso é lidrógeno fosforado.

351. Extracción del fósforo.—Se extrae este cuerpo de los huesos; para ello se calcinan estos con el objeto de destruir toda su materia orgánica y aislar la parte mineral, formada casi esclusivamente de fosfato y carbonato cálcicos; pulverizados después, se obtiene la ceniza de huesos, que se trata en vasijas apropósito por agna y ácido sulfúrico, que transforma al carbonato en sulfato cálcico y anhidrido carbónico que se desprende produciendo mucha efervescencia, y al fosfato tricálcico en fosfato monocálcico soluble y más cantidad de sulfato de calcio, como expresa la reacción siguiente: (PhO₄)₄Ca"₅+CO₅Ca"+3SO₄H₂=3SO₄Ca"+(PhO₄)₅H₄Ca"+H₅O+CO₅

Cuando la reacción ha terminado se deja sedimentar el sulfato cálcico, quedando en disolución el fosfato monocálcico, que se separa por decantación lavando sobre un lienzo el sedimento; se evaporan los líquidos, filtrándoles de cuando en cuando para separar algo del sulfato cálcico que se vá depositando, hasta que toman consistencia de jarabe. Entonces se mezcla la masa obtenida, con carbón formando una pasta que se deseca en unas vasijas de hierro removiéndola continuamente y calentándola por último hasta el rojo; por la acción del calor el fosfato monocálcico pierde dos moléculas de agua transformándose en metafosfato de calcio, que queda mezclado con el carbón:

$$\begin{array}{ll} ({\rm PhO_4})_2{\rm H_4Ca''} = ({\rm PhO_5})_2{\rm Ca''} + 2{\rm H_2O}. \\ {\rm fosfato\ monocal-cico.} & {\rm metafosfato\ de\ calcio.} \end{array}$$

Se introduce la mezcla en retortas de barro enlodadas cc (fig. 71) que comunican con unos recipientes A A que contienen agua, en los que se condensa el vapor de fósforo. Calentadas las retortas en un horno, se produce la reacción siguiente:

 $3(\mathrm{PhO_3})_2\mathrm{Ca''} + 10\mathrm{C} = (\mathrm{PhO_4})_2\mathrm{Ca''}_5 + 10\mathrm{CO} + 4\mathrm{Ph}.$ metafosfato cálcarbón. fosfato tricálcico óxido de fósforocico.

En la práctica no se llega á obtener toda la cantidad de fósforo que la teoría indica, debido á que no desecándose completamente la mezcla de fosfato y carbón, se producen entre otros cuerpos, hidrógeno carbonado y fosfuro de hidrógeno, que se desprenden al mismo tiempo que el óxido de carbono.

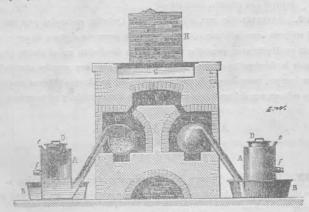


Fig. 71.-Extracción del fósforo.

El fósforo que se condensa en los recipientes no es puro; tiene un color oscuro, casi negro; se le purifica fundiéndole en agua caliente, filtrándole, siempre dentro del agua, por una piel de gamuza y lavándole con amoniaco y con una disolución de bicromato potásico y ácido sulfúrico; alguna vez, aunque rara, se termina la purificación destilándole en una atmósfera de hidrógeno ó de nitrógeno. Se le dá la forma de cilindros introduciéndole cuando está fundido, en moldes de dicha forma, ligeramente cónicos; se conserva siempre dentro de agua y evitando en lo posible la acción de la luz. Se le puede conservar también introduciendo los cilindros en una disolución de sulfato cúprico para que se cubran de una capa de cobre metálico que preserve al fósforo del contacto del aire que produciría su inflamación. También se le puede dar la forma de arenillas echándole en un frasco que contenga orina ó una disolución de urea, á la temperatura de 50.º y agitando aquel contínuamente hasta que se enfria.

Obtención del Fósforo Rojo ó Amorfo.—Por el procedimento de Schrætter se obtienen grandes cantidades; para ello se calienta durante muchas horas el fósforo ordinario á una temperatura de 230° á 250° en un aparato lleno de gás nitrógeno ó de anhidrido carbónico; 216

una pequeña parte no experimenta la transformación y se la separa tratándole por sulfuro de carbono que disuelve al fósforo ordinario y

nó al rojo.

Puede también emplearse el procedimiento de Brodie fundado en la acción del yodo; éste forma yoduro de fósforo que le contiene en estado amorfo y que se descompone inmediatamente después de formado, dejando el fósforo rojo libre.

352. APLICACIONES DEL FÓSFORO.—En Química se emplea para absorber el oxígeno mezclado con otros gases y para preparar algunos de sus compuestos; en Medicina se prescribe alguna vez en disolución en el aceite; la industria de la fabricación de las cerillas fosfóricas consume grandes cantidades de este cuerpo, para formar la pasta de aquellas; en algunas fábricas emplean fósforo rojo en vez del ordinario por ser menos combustible y no venenoso.

ARSÉNICO .- As" o Ar".

Peso atómico. . . . 75.

353. HISTORIA,—Algunos compuestos arsenicales eran conocidos ya en tiempo de Dioscórides Anazarveo; fué extraido por primera vez en 1694 por Schræder.

354. Estado natural.—Se le encuentra algunas veces libre en masas laminares ó en concreciones (arsénico nativo) pero más frecuentemente en combinación con el oxígeno ó con el azufre, formando bisulfuros, como el rejalgar y el oropimente y sulfoarseniuros, como el de hierro (mispickel); se halla también bajo la forma de arseniatos metálicos cristalizados; algunas aguas minerales ferruginosas contienen arsénico, aunque en muy pequeña cantidad. Orfila creyó que el arsénico existía normalmente en la economía animal, pero esta

opinión no ha sido comprobada

355. Propiedades físicas.- Es sólido, cristaliza en romboedros agudos, siendo isomorfo con el teluro y el antimonio; tiene brillo metálico; unas veces es gris parecido al acero y otras más claro y se asemeja al estaño; les frágil pudiéndosele pulverizar con facilidad; su densidad varía entre 5,63 y 5,9; insoluble en el agua y en los vehicules neutros y buen conductor de la electricidad; á 180º comienza á emitir vapores y al rojo oscuro se volatiliza sin fundirse; se consigue tenerle fundido á una presión superior á la ordinaria, calentándole en un tubo de vidrio cerrado herméticamente, y entonces se presenta en el estado líquido, incoloro y trasparente; el vapor de arsénico es incoloro, de olor aliáceo característico, de una densidad 10,37 mayor que la del aire y 150 mayor que la del hidrógeno, siendo anormal como la del fósforo; se condensa por enfriamiento en cristales, aunque según algunos el arsénico sublimado presenta la forma mamelonar; cuando se le calienta durante algún tiempo de 400º á 500º se modifica apareciendo de color claro parecido al estaño que Berzelius consideró como un estado alotrópico del arsénico.

356. Propiedades químicas.-El arsénico es reductor y



combustible; arde à la temperatura del rojo con llama azulada, desprendiendo humos blancos de anhidrido arsenioso, si la combustión tiene lugar en el oxigeno ó en el aire; no es venenoso sinó se oxida. Se combina con el hidrógeno cuando ambos se hallan en estado naciente; haciendo caer arsénico en polvo muy ténue en una atmósfera de gás cloro (fig. 72) ó de vapor de bromo arde; se oxida en contacto del aire húmedo, perdiendo el brillo metálico, lo que no sucede en el aire ó en el oxígeno secos sinó á la temperatura de 70°; el producto de esta oxidación es el anhidrido arsenioso; se combina con el azufre à una temperatura elevada, produciéndose rejalgar ú oropimente; los hidrácidos apenas reaccionan sobre él: los oxácidos le oxidan transformándole en ácido arsenioso Fig. 72.-Combustión del arsénico en el ó en ácido arsénico y lo mismo suce-

de con todos los cuerpos oxidantes. Extracción.-Se extrae generalmente del mispickel, caentándole al rojo; se volatiliza el arsénico y queda transformado en sulfuro de hierro:

SAsFe = SFe + As.

sulfo-arseniuro sulfuro arsénico. ferroso.

Puede obtenerse también reduciendo el anhidrido arsenioso por el carbón:

 $As_2O_5 + C_5 = 3CO + As_6$

anhidrido carbono. óxido de arsénico. arsenioso.

En uno y otro caso se efectúa la operacion en una retorta de barro à la que se ajusta una alargadera de vidrio y à esta un recipiente, que se mantiene frio para que se condensen los vapores de arsénico. Se purifica destilandole nuevamente.

358. APLICACIONES. - Se emplea en la fabricación de los perdigones y para producir la luz conocida con el nombre de fuego indiano.

ANTIMONIO. - Sh".

Peso atómico.... 120.

359. HISTORIA. - Descubierto á mediados del siglo XV por Basilio Valentin, El nombre latino Stibium se aplicó al sulfuro de este metal; la palabra

218 BISMUTO.

antimonio creen unos proviene de anti-moine (contra monge) y otros de antimonias, nombre que se daba á las gangas de algunos minerales de plata.

360. Estado en la naturaleza.—Se encuentra formando un trióxido (valentinita) y un tetraóxido (cervantita); el mineral más abundante es el sulfuro (estibina, antimonio gris); unido á la plata y

al niquel formando los antimoniuros correspondientes.

361. Propiedades.— Es sólido, con brillo metálico, blanco azulado, cristaliza en romboedros que se agrupan bajo la forma de estrellas ó de hojas de helecho, de estructura cristalina y laminosa; es bastante duro y frágil por lo que se le puede pulverizar; también se presenta amorfo y entonces tiene color gris de acero y es más blando; su densidad es 6,75 y la del amorfo 5,8; es insoluble en el agua y conduce algo el calor y la electricidad; à 450° se funde y al rojo se se volatiliza, pudiendo destilarle en una atmósfera de hidrógeno.

Tiene caractéres de metal y algunos autores le incluyen entre ellos; es electro negativo y forma antimoniuros, pero también forma sales sustituyendo al hidrógeno de los ácidos; arde con llama muy brillante en el oxigeno puro y en el aire; tambiénarde en el cloro (133). Se combina directamente con el cloro, bromo y yodo con desprendimiento de calor y de luz; à la temperatura ordinaria no se oxida en contacto con el oxígeno puro ó del aire, esté seco ó húmedo, pero si à una temperatura elevada desprendiendo humos blancos de trióxido de antimonio; también se une al azufre, selenio, teluro y fósforo á una temperatura elevada; el ácido clorhídrico le ataca, sobre todo en caliente, formando cloruro de antimonio y desprendiendo hidrógeno; el sulfúrico no le ataca en frío pero si por la acción del calor, desprendiendo gás sulfuroso y formándose sulfato de antimonio; descompone el agua á la temperatura del rojo.

362. Obtención del antimonio. — Puede obtenerse reduciendo su óxido por el flujo negro (mezcla de carbón y de carbonato potásico); el carbón se une al oxígeno y el antimonio queda libre, formando en el fondo del crisol una masa metálica (régulo de antimonio). Generalmente se le extrae del sulfuro por medio del hierro:

Se purifica el antimonio obtenido por el procedimiento anterior, reduciéndole á polvo ténue que se mezcla con carbonato sódico y con un poco de nitro y se funde la mezcla en un crisól.

363. APLICACIONES.—El antimonio se emplea para preparar ciertas aleaciones metálicas, entre otras la de los caractéres de imprenta.

BISMUTO .- Bi."

Peso atómico.... 210.

364. HISTORIA, - Descubierto por Jorge Agrícola á principios del siglo XV.

365. Estado en la naturaleza. Sé le encuentra nativo y también en el estado de óxido, de sulfuro y de telururo.

366. Propiedades.-Es sólido, cristaliza en romboedros cu-

boides, que se reunen formando tolvas; su color es blanco con un viso amarillo rojizo y otras veces presenta hermosos reflejos irisados; su densidad 9,8; se funde à 264º y en el estado líquido es más denso que en el sólido, por lo que al solidificarse aumenta de volúmen como el agua; al rojo blanco hierve y su vapor se condensa en pequeñas láminas si se evita el contacto del aire; antes de su punto de ebullición ya comienza à volatilizarse.

Es más electro-positivo que el antimonio; arde en una atmósfera de cloro y también se une al bromo y al yodo directamente; se oxida à la temperatura del rojo; se combina también con el azufre, selenio, teluro y fósforo; el acido clorhídrico le ataca con dificultad y el sulfúrico en caliente le transforma en sulfato de bismuto, despren-

diendo gás sulfuroso.

367. Obtencion.—Generalmente se le exfrae de los minerales que contienen el bismuto nativo, para lo cual se les calienta en tubos de hierro dispuestos en plano inclinado en un horno largo; el metalse funde y se reune en la parte inferior de aquellos de donde se le extrae por unos orificios. Se le purifica fundiéndole con carbonato sódico y nitro y mejor aún disolviéndole en ácido nítrico, para formar nitrato, que tratado por un esceso de agua deja precipitar el subnitrato de bismulo; se lava éste y deseca, reduciendole después á una temperatura moderada, por medio del flujo negro.

Se le cristaliza fundiéndole en una cápsula ó en un crisól, dejándole enfriar lentamente, rompiendo la costra sólida con un hierro enrojecido y vertiendo el metal que aún permanece líquido, queda una geoda de bismuto cristalizado en romboedros cuboides con hermosos

reflejos irisados.

368. APLICACIONES,—Se emplea unido al plomo, estaño y cadmio para formar aleaciones fusibles, como las de Newton, Arcet y Wood, por la propiedad que tiene de aumentar la fusibilidad de aquellos.

Combinaciones de los metaloides tridinamos con los monodinamos.

369. Los compuestos que forman el nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, con el hidrógeno, cloro, bromo, yodo y fluor, son los que se expresan en el siguiente cuadro:

		Compuestos	del nitrógeno.		
	NH	NH_{\bullet}	NH _z	NH_{Λ}	
20	20	20 1	NCI,		*
2	25	3	NBr _z	3	20
	D	20	NHI ₂	>	
		Compuesto	os del fósforo.		
Ph ₂ H		PhH.	PhH.	PhH_{Λ}	20
.0.	25	,,,	PhCl _z	*	PhCl _s
2)	- 25	33	PhBr ₃	25	PhBr _s
25	20	PhI	PhI	20	20
2	D	3	PhF1 ₅	20,	PhFlg

11

٩	 		3-7	
ä	pues	ROJ	der	arsénico.

AsyH?	20	AsH ₂ ?	AsH ₅	AsH_{Λ}	35
7	.35	3	AsCl.	25	35
>		35	AsBr ₃	2	3)
3	20	25	AsI ₅	2	25
3	>		AsFl ₅	D	*
		Compuestos	del antimonio.		
3	2	3	SbH _x	3	
*		3	SbCl ₂	2	SbCl.
2	2	39	SbBr ₅	>	2)
, 3	.55	25	SbI	20	>
. 2	25	2	SbFl ₃	2	3
		Compuesto	s del bismuto.		
*		>	BiCl ₃	3)	20
2	20	3	BiBr ₅	20	25
2	20	20	Bil,		20
2		3	BiFL	35	39

De estos cuerpos el imido NH, amido NH_9 , amonio NH_4 , fosfonio PhH_4 , y arsonio AsH_4 , son hipotéticos, pero admitiéndoles, se interpreta con facilidad la constitución de algunos compuestos, sobre todo de la Química orgánica, Cualquiera que sea la dinamicidad que se suponga á los cuerpos de este grupo, las moléculas de dichos compuestos hipotéticos son incompletas y por lo tanto son radicales.

En cuanto á los arseniuros de hidrógeno sólido y líquido, se coloca á su [ado el signo (?) para expresar que son cuerpos cuya existencia se ha indicado por algunos químicos, pero que aún no se ha comprobado.

A poco que se fije la atención en el cuadro anterior se observa que el mayor número de los cuerpos comprendidos en él corresponde á la columna que encabeza el amoniaco (NH₃), de donde se deduce que las fórmulas de todos ellos pueden referirse á la de aquel cuerpo, con solo cambiar en ella el nitrógeno por el fósforo, arsénico, antimonio ó bismuto y el hidrógeno por el cloro, bromo, yodo ó fluor.

El único del que hasta ahora no se conoce ninguna combinación con el hidrógeno es el bismuto.

AMONIACO.—NH₃ (Amina).

Peso molecular.... 17.

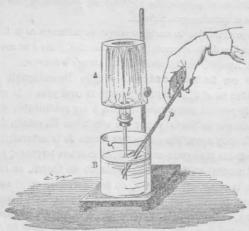
370. HISTORIA Y SINONIMIA.—Kunckel y Boyle en el siglo XVII conocieron ya la existencia del amoniaco. En 1756 Black distinguió el amoniaco del

carbonato amónico. Priestley descubrió el gás amoniaco en 1774 y once años después Bertollet determinó su composición y estudió sus propiedades, de lo cual se ocupó también el químico sueco Scheele.

Se dió á este cuerpo el nombre de amoniaco porque los habitantes de la Libia extraian la sal amoniaco de los escrementos de los camellos, junto á un templo dedicado á Júpiter Ammon. Recibe además el de nitruro trihídrico.

- 371. Estado en la naturaleza.—Según Boussingault y Schlæsing existe libre en el agua del mar, desde la cual pasa á la atmósfera y es llevado por las corrientes del aire á los continentes en los que es absorbido por la tierra y por los vegetales. En estado de sales amónicas está muy repartido en los tres reinos de la naturaleza; en el aire y en casi todas las aguas naturales, en muchos terrenos, en la herrumbre y en muchas variedades de peróxido de hierro, en los jugos vegetales, en la orina, en la saliva, en las lágrimas, en el sudor, etc.; se encuentran compuestos amoniacales, como el carbonato, el nitrato, el cloruro, el sulfuro, etc. Parece que se encuentra el amoniaco libre en la sangre y en otros líquidos serosos, procedente de la descomposición de las sales amónicas.
- 372. Propiedades físicas. Es un gás diáfano que se transforma en un líquido incoloro, muy móvil y refringente á -40º ó á la presión de 7 atmósferas; á 75º se convierte en una masa sólida cristalina parecida à la nieve; es incoloro, de olor fuerte y sofocante que produce lagrimeo y una sensación especial en la mucosa de la nariz y que es característico; sabor muy cáustico; tiene por densidad 0,591 y 8,5 referida al hidrógeno; en el estado líquido su densidad es 0,73. es muy soluble en el agua y algo en el alcohol; un volúmen de aquella á 15°, disuelve 783 volúmenes de gás amoniaco y á 0° hasta 1,147 volúmenes; por esta razón si se introduce en agua la boca de una probeta llena de gás amoniaco, aquella penetra en su interior con tanta velocidad que chocando contra la parte superior puede romperla; si se tiene un frasco (fig. 73) lleno del referido gás, cuya boca esté cerrada con un corcho por el que atraviesa un tubo de vidrio que termina interiormente en agujero capilar y se introduce el otro estremo en agua, ésta penetra dentro del frasco en forma de surtidor hasta llenarle completamente; si se la tiñe de color azúl con tintura de violetas, adquiere al penetrar en el frasco color verde y si se la tiñe con la misma tintura, ó mejor con la de tornasol, enrojecida por un ácido, vuelve à adquirir color azúl al penetrar en aquél.

La disolución acuosa de amoniaco tiene el olor y muchas de las



propiedades del gás; es menos densa que el agua y cuando está saturada á +100 su densidades 0,875; comunmente s'e la conoce con los nombres de amoniaco liquido ó cáustico y deálcali volátil y suele marcar 22º B.e. hervida despreude todo el amoniaco v sometida á - 40°

Fig. 73.—Solubilidad del gás amoniaco en el agua. y sometida á — 40° se depositan cristales prismáticos incoloros cuya composición es NH₃—H₄O.

Sometido á una temperatura elevada se descompone en sus dos elementos; cuando se le hace atravesar por un tubo de porcelana al rojo blanco, A B'(fig. 74) se obtiene una mezcla de hidrógeno y de ni-

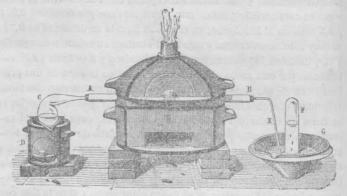


Fig. 74.—Descomposición del gás amoniaco por el calor.

trógeno; para ello se calienta en una retorta C la disolución acuosa de este gás; la mezcla gaseosa se recoge en probetas F en la cuba hidroneumática G. Esta descomposición se favorece colocando en el interior del tubo trozos de hierro ó de platino. La luz no ejerce ninguna acción sobre el amoniaco; no así la electricidad, puesto que se descompone sometido á una série de chispas eléctricas.

373. Propiedades químicas.—Es un cuerpo electro-positivo, sobre todo cuando está disuelto en el agua, que funciona como una base enérgica, saturando á los ácidos para formar las sales amónicas. Más adelante se verá que se explica este hecho admitiendo que en dicha disolución existe el hidrato de un radical (amonio) análogo á los hidratos de ciertos metales (1); por esto enverdece las tinturas vegetales y vuelve el color azul á las enrojecidas por los ácidos. Introduciendo una cerilla encendida en una probeta llena de gás amoniaco aquella se apaga y éste no arde; sin embargo, puede arder en presencia de ciertos cuerpos comburentes como el oxigeno y el cloro. No sirve para la respiración, siendo un cuerpo muy venenoso cuando se le respira ó cuando se bebe su disolución acuosa; deben emplearse sustancias ácidas como las limonadas, el vinagre, etc., para contrarestar sus efectos.

AMINAS Y AMIDAS.—El amoniaco es uno de los tipos químicos y á su molecula se refieren las de muchos compuestos, ya se suponga sustituido en ella el nitrógeno por el fósforo, arsénico ó antimonio ó ya el hidrógeno por distintos radicales. En este caso si el radical que sustituye al hidrógeno es electro-positivo (R+) los compuestos resultantes se llaman aminas, pero si es electro-negativo (R-) reciben el nombre de amidos ó amidos.

Las aminas pueden ser mono-aminas, diaminas, triaminas, etc., según que se las suponga derivadas del tipo amoniaco sencillo, del bicondensado, del tricondensado, etc. Las diaminas, triaminas, etc., reciben

la denominación genérica de poliaminas.

Por la misma razón las amidas pueden ser mono-amidas, diamidas, triamidas, etc., según que se deriven de una, dos, tres, etc., moléculas de amoniaco y las diamidas, triamidas, etc., se llaman también genéricamente poliamidas.

Lo mismo las aminas que las amidas, se dividen en primarias, secundarias ó terciarias según que procedan de la sustitución de uno,

de dos ó de los tres átomos de hidrógeno del tipo amoniaco.

Como existen algunos cuerpos que proceden de la sustitución del hidrógeno del fosfuro, del arseniuro ó del antimoniuro trihídricos por radicales electro-positivos, estos compuestos reciben por analogía los nombres de fosfaminas ó fosfinas, de arsenaminas ó arsinas y de estibaminas; también por analogía reciben el nombre de bismulaminas ó bismulinas, algunos compuestos que forma el bismulo.

⁽¹⁾ Los trabajos modernos de Tommasi y de Bouty parecen demostrar que no existe el hidrato de amonio en dicha disolución.

El siguiente cuadro dá una idea general de las aminas y amidas primarias, secundarias y terciarias:

El amoniaco es un cuerpo sobre el que ejercen acciones interesantes muchas especies químicas simples y compuestas. El hidrógeno no se combina con él directa ni indirectamente y aunque se admite el radical amonio (NH_A=NH₃+H) no se le ha podido aislar.

El cloro reacciona sobre el amoniaco produciendo ácido clorhídrico y nitrógeno que queda libre (335); el acido clorhídrico formado se combina con parte del amoniaco para formar cloruro amónico; si se hace actuar un esceso de cloro, se combina con el nitrógeno formándose tricloruro de nitrógeno (tricloramida); esta acción tiene lugar lo mísmo con las disoluciones acuosas de cloro y amoniaco. Debido á estas acciones el amoniaco arde con llama verdosa cuando se le dirige á un frasco lleno de gás cloro; el bromo y el yodo reaccionan sobre él lo mismo que el cloro.

También es notable la acción del oxígeno sobre este cuerpo; se combina con su hidrógeno para formar agua, quedando libre el nitrógeno y en alguna ocasión, por la influencia de ciertos agentes, es quemado además el nitrógeno, formándose ácido nitroso y hasta ácido nítrico:

$$2NH_3 + O_3 = 3H_2O + N_2$$
 $2NH_3 + O_8 = 2H_2O + 2NO_3H$

que se unen al amoniaco no descompuesto formando nitrito ó nitrato amónicos. Estas reacciones explican la combustión que se verifica cuando se hace llegar una corriente de oxígeno á un vaso que contiene disolución acuosa de amoniaco, encima de la cual se suspende á poca distancia, una espiral de alambre de platino enrojecida, que continúa roja por el calor que se produce al quemarse el amoniaco en el oxígeno. Una mezcla de amoniaco y de oxígeno detona aproximando á ella una cerilla encendida ó por una chispa eléctrica; esta combustión se puede producir también en presencia de la esponja de platino. El ozono quema directamente el amoniaco sin necesidad de agentes catalíticos. El azufre puede en algunos casos reaccionar sobre él formándose sulfuro amónico y desprendiéndose nitrógeno.

Los hidrácidos se combinan integralmente con el amoniaco formando el compuesto amónico correspondiente, que por regla general es una sal halógena, á no ser tratándose de los ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico:

$$\begin{array}{c} \text{ClH} + \text{NH}_3 = \text{ClH}, \text{NH}_3 & \text{6 ClNH}_4 \\ \text{clorhidrato} & \text{cloruro} \\ \text{de amoniaco.} & \text{amónico.} \\ \text{SH}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{S(NH}_4)_2 \\ \text{sulfuro amó-} \\ \text{sulfhidrato.} \\ \end{array}$$

nico.

Algunos anhidridos reaccionan sobre el amoniaco dando compuestos amidados.

Los oxácidos se combinan también con él, formándose con su hidrógeno básico y el amoniaco, el radical amonio, resultando por lo tanto las sales amónicas correspondientes:

$$\begin{array}{c} \text{CIO}_4\text{H} + \text{NH}_5 = \text{CIO}_4(\text{NH}_4) \\ \text{ácido per-} \\ \text{clórico.} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NH}_5 = \text{SO}_4\text{H}(\text{NH}_4) \\ \text{ác. sul-} \\ \text{fúrico.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NH}_5 = \text{SO}_4(\text{NH}_4)_6 \\ \text{sulfato ácido de amonio.} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NH}_5 = \text{SO}_4(\text{NH}_4)_6 \\ \text{ác. sulfure rico.} \\ \end{array}$$

Se supone que al disolverse el gás amoniaco en el agua, reacciona sobre esta, formando óxido de amonio hidratado y que existe en la disolución más saturada un peutahidrato de dicho óxido; á este óxido amónico se atribuyen las cualidades de base enérgica que tiene el amoniaco disuelto en agua.

Algunos cloruros, como el de plata, tienen la propiedad de absorber grandes cantidades de gás amoniaco, la que se utiliza para conseguir liquidarle.

amónico.

374. Preparación del amoniaco.—Tratando una sal amónica por un álcali fijo ó una tierra alcalina, se desprende amoniaco: De todas las sales amónicas la que comunmente se emplea es el cloruro amónico (sal amoniaco) y de los álcalis fijos y tierras alcalinas, el óxido de calcio (cal viva):

Se coloca en un matraz A (fig. 75) una mezcla de cloruro amónico

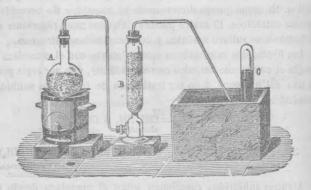


Fig. 75. - Preparación del gás amoniaco.

y de cal viva, ambos pulverizados, de manera que ocupe como unas dos terceras partes de su cabida; se ajusta á su boca un tubo que sirve para conducir el gás á la proheta B que contiene trozos de cal viva; desde esta por otro tubo marcha el gás á la cuba hidrargironeumática donde se colocan probetas c llenas de mercurio en las que se recoge.

Para preparar la disolución acuosa de gás amoniaco se hace uso del aparato de Woulf (fig. 76). En este caso en vez de la cal viva se suele emplear la cal apagada (hidrato de calcio) en esceso para que se forme, segun algunos, un oxicloruro de calcio y se la mezcla con la sal amoniaco en el mismo matraz:

Siendo la disolución del amoniaco en el agua, menos densa que esta, los tubos que conducen el gás para que se disuelva en ella de-

ben llegar hasta el fondo de los frascos, para que se encuentre primero con las capas de líquido menos saturadas que ocupan la parte inferior.

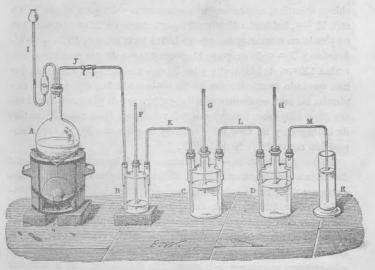


Fig. 76.—Preparación de la disolución acuosa de gas amoniaco.

LIQUEFACCIÓN DEL GÁS AMONIACO.—Para liquidar este gás se co-



Fig. 77.-Tubo de Faraday.

loca en el estremo cerrado del tubo de Faraday (fig 77) un poco de cloruro argéntico al que se haya hecho absorber gas amoniaco (puede absorber à la temperatura ordinaria 320 veces su volúmen); se calienta, despues de cerrar el tubo, à una temperatura de 110° por medio de una disolución salina y à la par se sumerge el otro estremo en una mezcla frigorifica de nieve y sal; el clo-

ruro argéntico deja desprender el gas amoniaco que efecto de la presión que experimenta, por no tener espacio en que difundirse, se liquida en el estremo enfriado.

375. Análisis del gás amoniaco.—Para determinar la composición de este cuerpo se introducen 100 c. e. en un eudiómetro

y se hacen saltar en su interior gran número de chispas eléctricas; el volúmen gaseoso va aumentando hasta llegar á 200 c. c.; entónces se introducen 100 c. c. de oxígeno y por la mezcla se hace pasar una chispa eléctrica; se produce una detonación y después el gás ocupa solo 75 c. c., habiendo disminuido por lo tanto en 225 c. c. que se han empleado en formar agua, que se habrá formado con 150 c. c. de hidrógeno y 75 c. c. de oxígeno; luego los 100 c. c. de gás amoniaco, contenian 150 c. c. de hidrógeno y los 50 c. c. restantes de nitrógeno, que han quedado mezclados con los 25 c. c. escedentes del oxígeno empleado. De aqui se deduce que dos volúmenes de gás amoniaco (2 veces 50 = 100) están formados por 3 volúmenes (tres veces 50 = 150) de hidrógeno y un volúmen de nitrógeno (una vez 50), á cuya composición responde la fórmula NH_s.

376. APLICACIONES.—En Química es uno de los reactivos más usados la disolución acuosa de gás amoniaco; en Medicina se emplea como caústico, como antiespasmódico, etc; la industria consume grandes cantidades; sirve para fabricar el hielo artificial por medio del aparato de Carré, fundándose en la gran cantidad de calor que absorbe el amoniaco liquidado al pasar al estado gaseoso; se emplea en tintorería para modificar ciertos colores y avivar otros, etc. Por esta razón se fabrican grandes cantidades de amoniaco extrayéndolo de las sales amónicas procedentes de la putrefacción de las orinas ó de la destilación seca de los huesos ó de las aguas de lavar el gas del alumbrado (1).

El amoniaco del comercio nunca es puro; contiene muchas sustancias fijas y volátiles (cloruro y carbonato amónicos, sales del agua en que está disuelto, materias orgánicas, etc); por esto deja un resíduo oscuro cuando se le evapora en una cápsula.

377. Hidroxilamina (oxiamoniaco). — NH₂(HO)' = NH₃O.— Este cuerpo descubierto por Losen, y que se puede suponer derivado del amoniaco en el que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por el oxhidrilo (HO)', no se ha conseguido hasta ahora aislarle el estado de pureza y solo se le conoce en disolución acuosa diluida ó en combinación con los ácidos.

Tiene los carácteres de las bases enérgicas, formando con los ácidos sales perfectamente definidas y cristalizables; funciona como cuerpo reductor puesto que se precipita óxido cuproso cuando se añade la hidroxilamina ó una de sus sales á una sal cúprica. Es muy inestable y cuando se le quiere aislar en estado de pureza se desdo-

⁽¹⁾ El que procede de este orígen suele contener principios pirogenados que hacentomar al líquido una coloración mas ó menos rosada cuando se le neutraliza por un ácido como el ciertidrico é el sulfúrico.

bla en nitrógeno, amoniaco y agua, con desarrollo de calor, lo que demuestra que es un compuesto endotérmico:

$$3NH_3O = N_2 + NH_3 + 3H_2O$$

Se produce cuando se hace actuar sobre el éter nítrico (nitrato de elilo) ó sobre el nitrato amónico, un agente reductor, como el estaño con ácido clorhídrico; también se forma por la acción del éstaño sobre el ácido nitrico diluido. Losen ha preparado sintéticamente la hidroxilamina haciendo pasar una corriente de óxido nitrico sobre estaño humedecido con ácido clorhídrico que origina un desprendimiento de hidrógeno:

$$N_2O_2 + 6H = 2NH_3O$$

óxido ní-
trico. hidroxila-
mina.

En estas réacciones la hidroxilamina queda combinada con parte del ácido clorhídrico, formando un clorhidrato de hidroxilamina ó cloruro de oxiamonio (CIH, $\mathrm{NH_3O} = \mathrm{Cl~NH_4O})$, y mezciada con algo de cloruro amónico; para separarlos se trata la mezcla por alcohol absoluto que no disuelve al cloruro amónico. Se ha intentado aislarla descomponiendo el sulfato de hidroxilamina por la cantidad exactamente suficiente de agua de barita.

Además del clorhi irato y del sulfato de hidroxilamina se conocen

otras sales, como el nitrato, el oxalato etc.

Compuestos del nitrógeno con los cuerpos halógenos.

378. Tricloruro de mitrógeno.—(Tricloramida) Cl₃N.—Este cuerpo, conocido también con el nombre de clórido nitroso, fué preparado por Julong en 1812; es un líquido oleaginoso muy fluido y de olor penetrante; su densidad es 1,653 insoluble en el agua y baslante volátil; destila à 71° y se descompone à 100°, produciendo una explosión muy violenta; muchos cuerpos inorgánicos, como el selenio, el fósforo, el arsénico, el amoniaco, la fosfamina, etc. y muchas sustancias orgánicas, como la esencia de trementina y las grasas, le descomponen también con explosión; algunos ácidos como el clorhidrico, el sulfúrico, el sulfúrico etc. le descomponen sin explosión, por lo que se les ha utilizado para hacer su análisis.

Se prepara haciendo actuar el gás cloro sobre una disolución acuosa de sal amoniaco al 8 0₁0; el cloro es absorbido poco á poco apareciendo en aquella unas gotitas como de aceite que van reu-

niendose en el fondo:

Puede prepararse también por la acción del cloro sobre el amoniaco (335) ó por la del ácido hipocloroso sobre la salamoniaco. Siendo un cuerpo tan detonante, su preparación no debe hacerse sin tomar algunas precauciones para evitar que detone y si tiene lugar la explosión, para que sus consecuencias no sean sensibles.

23

379. Tribromuro de nitrógeno.— Br_xN . Según Millon este cuerpo se produce siempre que se hace actuar el hromuro potásico sobre el tricloruro de nitrógeno ($3BrK + Cl_xN = 3ClK + Br_xN$).

380 Yoduro de nitrogeno.—(Diyodamida)—NHI₂—No están conformes los químicos acerca de la verdadera fórmula de este compuesto, lo que nada tiene de particular si se tiene en cuenta la dificultad que existe para determinar su composición debido á sus propiedades: alguno le ha asignado la fórmula I₂N, Bunsen la de N_aI₂H₂ = I₂N,NH₃; pero la mas admitida es la que se consigna an-

tes. Se le llama también yódido nitroso.

Es un cuerpo sólido, pulverulento, de color pardo oscuro y muy difícil de manejar cuando está bien seco, porque detona violentamente con tanta facilidad que basta para producir su explosión el roce de las barbas de una pluma ó las vibraciones, por insignificantes que sean, del pavimento ó una pequeña elevación de temperatura; dejando caer un poco de polvo de este cuerpo detona en el aire antes de llegar al suelo; desarrolla al detonar tanta fuerza expansiva que introduce en la madera los fragmentos de papel en que se le recoge para desecarle; cuando está húmedo se le maneja sin peligro alguno. Se descompone lentamente por la influencia de la luz, desprendiendo nitrógeno puro (1) Los ácidos clorhidrico, sulfúrico y sulfidrico le descomponen sin detonación.

Se prepara tratando el amoniaco por el yodo; se produce yoduro

amónico y yoduro de nitrógeno:

I₄ + 3NH₃ = 2INH₄ + NHI₂ yoduro amó- yoduro de nico. nitrógeno.

Puede también prepararse tratando por amoniaco disuelto en agua ó en alcohol la tintura alcohólica de yodo.

En esta preparación debe operarse sobre cantidades de yodo que

no escedan de uno ó dos gramos.

Se conoce otro yoduro de nitrógeno de la fórmula NH₂I que también se descompone por la luz desprendiendo nitrógeno.

Compuestos del fósforo con el hidrógeno y con los cuerpos halógenos.

381. Se conocen tres compuestos de fósforo é hidrógeno: el fosfuro gaseso, que es el mas importante, el líquido y el sólido. Forma con cada uno de los cuerpos halógenos dos compuestos, algunos bastante interesantes.

⁽¹⁾ Es tan marcada y tan notable la acción de la luz sobre el yoduro de nitrógeno que M. Guyard que ha estudiado con gran detenimiento esta propiedad, ha ideado un radiómetro mas sensible á la acción de los rayos luminosos que el de Crookes. (Véase el Moniteur scientifique-Quesneville-Noviembre de 1883).

FOSFURO TRIHÍDRICO.—PhH₃

(Fosfamina).

Peso molécular..., 34.

- 382. HISTORIA.—En 1783 descubrió Gengembre el hidrógeno fosforado expontáneamente inflamable: algunos años despues Davy descubrió un hidrógeno fosforado que no ardía expontáneamente. Los trabajos de P. Thenard han demostrado que el expontáneamente inflamable debe esta propiedad á estar mezclado con vapor del hidrógeno fosforado líquido.
- 383. Estado en la maturaleza.—El fosfuro tribídrico se produce por la descomposición de las sustancias orgánicas fosforadas, como por ejemplo, en la putrefacción de los pescados, en la de la masa encefálica y demás tegidos blandos de los cadáveres; á esto se deben los fuegos fátuos que se observan algunas veces en los cementerios.
- 384. Propiedades físicas.—Es un gas que se puede liquidar, incoloro, de olor aliaceo desagradable, su densidad 1,184 y 17 relativamente al hidrógeno, muy poco soluble en el agua y el alcohol; el calor y la electricidad le descomponen en sus elementos; los efluvios eléctricos le transforman en hidrógeno fosforado sólido é hidrógeno.
- 385. Propiedades químicas —No tiene carácter químico determinado; no altera las tinturas vegetales azules, ni los papeles reactivos; sin embargo, no es un cuerpo indiferente, puesto que forma compuestos definidos y cristalizables con algunos hidrácidos, análogos à los que forma el amoniaco; en ellos se admite también la existencia de un radical análogo al amonio, llamado fosfo-amonio ó fosfonio (PhH₄). Es muy reductor, precipita á los metales de sus disoluciones salínas formando fosfuros metálicos ó una mezcla de fosfuro y de metal; arde à 100° con una llama muy brillante; es muy venenoso.

El fosfuro trihídrico es un tipo secundario del amoniaco, cuyo hidrógeno, como el de este, puede ser reemplazado por algunos radicales, dando derivados que se llaman fosfaminas ó fosfinas análogos á los que origina aquel; cuando son los metales los que sustituyen al hidrógeno, resultan los fosfuros metálicos.

Los cuerpos halógenos reaccionan sobre él apoderándose de su hidrógeno para formar los hidrácidos correspondientes y si hay un esceso del halógeno se forma además cloruro, bromuro ó yoduro de 12

fósforo; la acción del cloro y del bromo es tan intensa que la fosfamina arde cuando se la hace llegar á una atmósfera de cloro ó de vapor de bromo; la del oxígeno puro sobre el hidrógeno fosforado es también muy enérgica, produciéndose agua y ácido fosfórico; cada burbuja de aquel gás que llega á una probeta llena de oxígeno produce una luz muy intensa parecida á un relámpago y una detonación que á veces ocasiona la rotura de aquella.

Los ácidos clorhídrico, bromhídrico y yodhidrico se combinan con el hidrógeno fosforado, formando clorhidrato (CIH,PhH₃), bromhidrato (BrH,PhH₃) y yodhidrato (IH,PhH₃) de fosfamina ó cloruro (CIPhH₄) bromuro (BrPhH₄) y yoduro (IPhH₄) de fosfonio; estos tres cuerpos son sólidos y cristalizados. El bromhidrato y el yodhidrato se conocian hace algunos años; el descubrimiento del clorhidrato debido à J. Ogier, data de los últimos meses de 1879. Los oxácidos y sus anhidridos, como el sulfuroso, el sulfúrico, etc., son reducidos por la fosfamina.

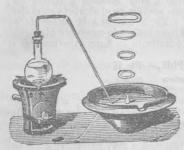
386. Preparación.—Se prepara tratando el fosfuro de calcio por el ácido clorhídrico:

La operación se hace en un frasco de dos bocas casi lleno de ácido clorhídrico; en una de ellas se ajusta un tubo de vidrio suficientemente aucho para poder introducir por él, poco á poco, cilindros de fosfuro de calcio; á la otra se ajusta un tubo para el desprendimiento del gás, que se recoge en la cuba hidroneumática. Se admite que en esta reacción se produce hidrógeno fosforado líquido, que se desdobla en fosfuro sólido y fosfamina.

Se prepara también, aunque menos puro, puesto que sale mezclado con vapor de hidrógeno fosforado líquido al que debe la propiedad de arder expontáneamente, tratando el fósforo por un álcali, como la potasa ó la sosa, ó por una tierra alcalina, como la barita ó la cal; se produce el hipofosfito correspondiente y se desprende el hidrógeno fosforado:

$$3\text{CaO}_2\text{H}_2 + \text{Ph}_8 + 6\text{H}_2\text{O} = 3((\text{PhO}_2)_2\text{H}_4\text{Ca}) + 2\text{PhH}_5$$
hidrato de calcio. fosfamina.

Generalmente se emplea en esta preparación la cal apagada y algo humedecida; se forman con ella pequeñas esferas del tamaño de las avellanas próximamente, en cuyo centro se coloca un fragmento de fósforo, y se introducen en un matracito (fig. 78) procurando llenarle



casi completamente para que quede en su interior la menor cantidad posible de aire; á su boca se ajusta un tubo de desprendimiento que va à sumergirse en la cuba hidroneumática; el matraz debe calentarse poco á poco; las burbujas gaseosas que se desprenden se inflaman al llegar al aire produciendo un humo blanco en forma de coro-

Fig. 78. - Preparación del fosfuro trihídrico.

nas que se elevan y se desvanecen al poco rato. Puede también producirse este cuerpo calentando los ácidos hi-

pofosforoso ó fosforoso, que se desdoblan en ácido fosfórico é hidrógeno fosforado:

2PhO,H3 = PhO4H3 + PhH3 ácido hipofosforoso.

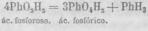




Fig. 79.-Análisis de la fosfamina.

387. Análisis.-Se determina su composición introduciendo en una probeta encorvada (fig. 79) un volúmen conocido de este gás y unos fragmentos de cobre metálico; se calienta este por medio de una lámpara y se produce fosfuro de cobre quedando libre todo el hidrógeno. De este experimento resulta que la fosfamina está compuesta de 112 volúmen de vapor de fósforo y tres

de hidrógeno, que suman 3 112 volúmenes, condensados en 2; la fórmula de este cuerpo debe ser PhH.

Este resultado es interesante porque demuestra la analogía de composición que hay entre el fosfuro trihídrico y el amoniaco y si en en este existe un átomo de nitrógeno unido á tres de hidrógeno, es lógico suponer que la cantidad de fósforo (31) que hay en aquel, unido á los tres de hidrógeno, sea un átomo de fósforo y por consiguiente que dicho número represente el peso atómico de este cuerpo, apesar de ser la mitad de la densidad de su vapor referida al hidrógeno. 388. Fosfaro dihídrico. (hidrógeno fosforado líquido)—PhH₂ ó Ph₂H₄ —Es un líquido incoloro, muy movible y refringente, de olor aliaceo, insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en el éter, muy volátil y que no se solidifica à 20°; sometido à la acción de los rayos solares se desdobla en hidrógeno fosforado gaseoso é hidrógeno fosforado sólido; el mismo desdoblamiento le hace experimentar el ácido clorhidrico:

 $5PhH_2 = 3PhH_3 + Ph_2H$ fosfuro lífosfuro gaseoso. fosfuro sólido.

Se inflama expontaneamente en contacto del aire, ardiendo con llama muy brillante, propiedad que comunica á todos los gases inflamables cuando se mezcla con ellos un poco de su vapor, como sucede con la fosfamina preparada por medio del fósforo y de los álcalis (386); es también muy reductor y sus reacciones muy parecidas á las del hidrógeno fosforado gaseoso.

Se prepara tratando el fosfuro de calcio por el ácido clorhídrico en un frasco de dos bocas completamente lleno de este ácido, como el que sirve para la preparación de la fosfamina; en la segunda boca en vez del tubo de desprendimiento se adapta uno en forma de U sumergido en una mezcla frigorifica, en el que se condeusa el

fosforo dihidrico.

No están conformes los químicos acerca de la fórmula de este compuesto; unos admiten que es PhH₂, otros Ph₂H₄ y algunos suponen

que es un compuesto ternario, PhOH,

389. Fosíuro de hidrógeno, sólido.—Ph₂H ó Ph₄H₂.—El primero que indicó la existencia de este cuerpo fué Leverrier, como resultado de la acción de la luz sobre el fosíuro gaseoso mezclado con vapor del líquido; se forma sobre las paredes de la vasija un depósito de hidrógeno fosforado sólido, amarillo, insoluble en el agua y en el alcohol, inflamable á 150° y soluble en caliente en una lejía de potas a, con desprendimiento de fosfamina. Se prepara tratando el fosfuro líquido por el ácido clorhidrico, que ya se ha dicho (388) tiene la propiedad de desdoblarle en fosfamina y fosfuro sólido; se lava este con agua hasta que no dé reaccion ácida y se deseca á 100° No se conoce tampoco exactamente su verdadera composición, pero la más admitida es la que expresa la fórmula Ph₂H.

S90 Triclerure de fésfere.—(clérido fosforoso) — Cl₃Ph—Este cuerpe, conocido también con el nombre de protocloruro de fésforo, es liquido, incoloro, fumante al aire, muy movible y muy volátil; su densidad es 1,45 y la de su vapor 4,742 con relación al aire y 58,75 referida al hidrógeno, siendo por lo tanto su peso molecular 137,50; hierve de 74° á 78°; es soluble en la benzina y en el sulfuro de carbono y él es un buen disolvente del fósforo. Absorbe el cloro aún en frio para transformarse en pentacloruro y también el oxígeno que le transforma en oxicloruro de fósforo, ClOPh. El agua reacciona sobre este cuerpo como sobre otros cloruros negativos, produciendo los ácidos clorhidrico y fosforoso, cuya reacción explica porque emite

humos blancos en el aire húmedo:

Cl₃Ph + 3H₂O = 3ClH + PhO₃H₃ acido fosforoso. Se prepara haciendo llegar sobre fósforo en esceso, colocado en una retorta bitubulada de vidrio (fig. 80) una corriente de cloro bién seco, que produce la combustión de áquel, formándose el tricloruro, cuyo vapor se condensa en un recipiente G que comunica con la retorta. Se forma también este cloruro por la acción del cloro sobre la fosfamina de la que es un derivado clorado.

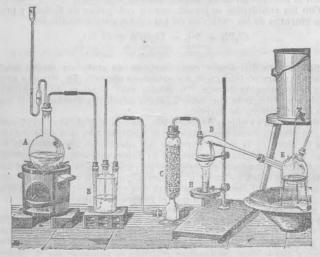


Fig. 80,-Preparación de los cloruros de fósforo.

391. Pentacloruro de fósforo.—(clórido fosfórico).—Cl₂Ph.—Se le conoce además con los nombres de deutocloruro y de percloruro de fósforo Es sólido, cristalino, blanco amarillento, de olor irritante; se puede fundir por la acción del calor siempre que esté sometido à cierta presión; à 100° se volatiliza y su vapor irrita mucho los ojos, produciendo el fenómeno de que se vean las llamas cual si estuvieran rodeadas de una aureola verde; la densidad de este vapor en 3,65 y con respecto al hidrógeno 52,1, que es la cuarta parte del peso molecular 208,8; se explica esta anomalía diciendo que este vapor se disocia à los 200° à que se determina su densidad, en dos volúmenes de tricloruro y dos de cloro. El agua en poca cantidad le trausforma en oxicloruro de fósforo y ácido clorhídrico, al que se deben los humos blancos que emite en contacto del aire húmedo:

en mayor cantidad le transforma en los ácidos fosfórico y clorhidrico:

$$Cl_8Ph + 4H_9O = 5ClH + PhO_4H_8$$
 ác. fosfórico.

De una manera análoga reacciona el ácido sulfhídrico, que produce ácido clorhídrico y sulfo-cloruro de fósforo (Cl₃SPh):

$$Cl_3Ph + SH_2 = 2ClH + Cl_3SPh.$$

Tiene la propiedad de ceder dos átomos de cloro á muchos cuerpos y clorurarles, pasando él á tricloruro de fósforo; en este caso se hallan el hidrógeno, vodo, azufre, selenio, etc

Con los anhidridos se transforma en oxicloruro de fósforo y pro-

duce cloruros de los radicales de los ácidos correspondientes:

Cl₅Ph + SO₅ = Cl₃OPh + Cl₂SO₂
anhidr. oxicloruro de cloturo de sulfurilo, fósforo sulfurilo.

Se prepara dirigiendo una corriente de cloro en esceso sobre fósforo ó sobre el tricloruro, en el mismo aparato (fig 80) que sirve para la preparación de este. Un medio más práctico de prepararle consiste en dirigir la corriente de cloro sobre una disolución de fós-

foro en el sulfuro de carbono.

Su fórmula es objeto de discusión, puesto que siendo Cl_5Ph , aparece el fósforo como pentadinamo; la facilidad con que cede dos átomos de cloro en la mayor parte de sus reacciones, conservando los otros tres y la densidad anormal de su vapor, que ocupa 4 volumenes, hacen creer á muchos que este cuerpo resulta de la adición de una molécula de cloro á otra de tricloruro $(Cl_2 + Cl_5Ph = Cl_5Ph)$ cada una de las cuales, al disociarse, ocupará dos volúmenes; de esta última opinión son los que admiten que el fósforo es tridinamo.

Se emplea para preparar los cloruros de algunos radicales.

392. Oxicloruro de fósforo.—(cloruro de fosforilo.)Cl₃OPh.—Líquido incoloro, de olor desagradable, dá humos en coutacto del aire y hierve á 410°; el agua le transforma en los ácidos fosfórico y clorhídrico. Se produce tratando el pentacloruro de fósforo por el anhidrido fosfórico. Se emplea como el anterior para prepara los cloruros de algunos radicales.

393. Bromuros de fésforo.—El tribromuro (Br₃Ph) es líquido, incoloro, de 2,85 de densidad, hierve á 175º,3 y disuelve al fósforo; se prepara añadiendo gota á gota, bromo á una disolución de

fósforo en el sulfuro de carbono.

El pentabromuro (Br_sPh) es sólido, cristalino, amarillo-anaranjado, se sublima, y dá con el agua un *oxibromuro* (Br_sOPh), líquido denso, y con el gas sulfhídrico un *sulfo-bromuro* (Br_sSPh). Se prepara como el tribromuro.

394. Yoduros de fósforo.—El biyoduro (L₂Ph) es sólido cristaliza en prismas de color anaranjado, solubles en el sulfuro de carbono y fusibles á 110°; se prepara mezclando dos disoluciones, una de yodo y otra de fósforo, en el sulfuro de carbono y enfriando la mezcla.

El triyoduro (I₅Ph) es también sólido, cristaliza en tablas exagonales de color rojo intenso, fusibles á 55° y muy soluble en el sulfuro

de carbono. Se prepara como el bivoduro.

395. Fluoruros de fósforo --Se conocen dos, el trifluoruro (Fl_sPh) y el pentafluoruro (Fl_sPh); el primero, líquido fumante, incoloro y muy volátil, se obtiene por la acción del fósforo sobre el fluoruro de plomo; el segundo es gaseoso y se produce por la acción del pentacloruro de fósforo sobre el trifluoruro de arsénico.

Combinaciones del arzénico con el hidrégene y les enerpes halégenes.

ARSENIURO TRIHÍDR!CO.-AsH.

Peso molecular. . . . 78.

396. HISTORIA Y SINONIMIA.—Fué descubierto por Scheele; se le conoce también con los nombres de hidrógeno arsenical ó arseniado y con el de arsenamina ó arsina.

397. Propiedades.—Es un gás que á—40° se condensa en un líquido trasparente y no se solidifica á—110°; es incoloro, de olor aliaceo muy desagradable; su densidad 2,69 y con relación al hidrógeno, 39; muy poco soluble en el agua; se descompone á una temperatura inferior al rojo en hidrógeno y arsénico metálico, bastando calentar con una lampara un tubo de vidrio por donde pase este gás, para que se deposite un anillo de aspecto metálico; también se descompone con lentitud por la acción directa de los rayos solares y

por la electricidad.

No tiene un carácter químico determinado y no ejerce ninguna acción sobre los papeles reactivos; es combustible y arde con llama blanca ligeramente azulada y lívida de la que se desprenden humos blancos de anhidrido arsenioso; cortando esta llama con una cápsula de porcelana, arde solo el hidrógeno y el arsénico se deposila formando sobre aquella una mancha negra brillante con reflejos pardos, de aspecto melálico y que se volatiliza por el calor; es muy venenoso, cuando se le respira en pequeña cantidad produce vértigos y bastan algunas burbujas para ocasionar la muerte; es también muy reductor se apodera del oxígeno para formar agua y anhidrido arsenioso.

Como el amoniaco y el fosfuro trihídrico, puede dar derivados sustituyendo su hidrógeno por los radicales y si estos son los metales resultan los arseniuros metálicos; en Química orgánica se estudian algunas arsenaminas muy importantes que resultan de la sustitución de su hidrógeno por los radicales alcohólicos. Algunos de los derivados de este cuerpo han conducido á admitir la existencia del radi-

cal arsenamonio o arsonio (AsH.).

El cloro actúa con energía, á veces produciendo una detonación, sobre el hidrógeno arsenical formando ácido clorhídrico y depositándose arsénico metálico ó produciéndose cloruro de arsénico; el bromo y el yodo reaccionan con menos energía que el cloro; el oxígeno forma con la arsenamina una mezcla que detona con una cerilla encendida ó con una chispa eléctrica, produciéndose agua y arsénico, ó anhidrido arsenioso si hay suficiente cantidad de oxígeno; los mismos cuerpos se producen cuando arde el hidrógeno arsenical; el azufre le transforma en ácido sulfhídrico y en sulfuro de arsénico y el fósforo en fosfuro trihídrico y fosfuro de arsénico; los oxácidos son reducidos por el hidrógeno arsenical lo mismo que sus sales respectivas.

398. Preparación. - Se prepara tratando el arseniuro de zinc por el ácido sulfurico ó el clorhidrico:

$$\begin{array}{lll} {\rm As_2Zp_5 + 3SO_4H_2, \, aq = 3SO_4Zn + aq + 2AsH_s} \\ {\rm arseniuro \, de} & {\rm sulfato} & {\rm arseniuro} \\ {\rm zinc.} & {\rm de \, zinc.} & {\rm trih \, idrico.} \\ \\ {\rm As_2Zp_5 + 6ClH, \, aq = 3Cl_9Zn + aq + 2AsH_s} \end{array}$$

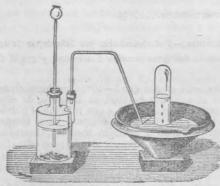


Fig. 81.-Preparación del arseniuro trihídrico.

El aparato (fig. 81) es el mismo que se emplea para la obtención del hidrógeno.

Puede prepararse también por la acción del hidrógeno naciente sobre casi todos los compuestos de arsénico; generalmente se emplea en la práctica una disolución de anhidrido arsenioso en el ácido clorhidrico, que se vierte en un frasco donde se está desprendiendo hidrógeno producido por la acción

del ácido sulfúrico ó el clorhídrico sobre el zinc; la reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$As_2O_3 + 6H_2 = 3H_2O + 2AsH_3$$

anhidrido arsenamina.

- Análisis.-Se hace como el del hidrógeno fosforado gaseoso y también descomponiendo el hidrógeno arsenical por medio del calor. Cada dos volúmenes de este cuerpo están formados por tres volúmenes de hidrógeno y medio volúmen de vapor de arsénico; su fórmula será por lo tanto AsH3.
- 400. APLICACIONES. Tiene importancia en la Química toxicológica porque el reconocimiento del arsénico en los casos de envenenamiento se verifica generalmente transformándole en hidrógeno arsenical por medio del aparato de Marsh y reconociéndole por sus caractéres (1).

⁽¹⁾ Para ello es necesario en primer término separar el compuesto arsenical que produjo el envenenamiento, de los materiales orgánicos (alimentos, materias arrojadas por el vómito, restos cadavéricos etc.) con los que suele estar mezclado y esto se consigue por diferentes medios, ya por la dialisis, ya destruyendo dichos materiales por el ácido sulfúrico, el nítrico, ó el cloro, etc. cá fin de tener líquidos en los que el compuesto arsenical esté aislado más ó menos completamente de materias orgánicas; estos líquidos se ensayan despues por diversos procedimientos, de los que el mas importante es el del aparato de Marsh; este aparato, que ha recibido diferentes modificaciones, está fundado

Se ha indicado la existencia de otros dos arseniuros de hidrógeno correspondientes á los fosfuros líquido y sólido.

401. Tricloruro de arsénico—(clórido arsenioso)—Cl₃As.
—Líquido oleaginoso, incoloro, de una densidad á 0°, de 2,205; no se solidifica á—29°, es volátil y hierve á 132°; insoluble en el agua, pero muy soluble en el ácido clorhídrico; disuelve al fósforo y al azufre, en caliente; el agua le descompone produciendo anhidrido arsenioso y ácido clorhídrico. Se prepara tratando el arsénico directamente por el cloro, ó el anhidrido arsenioso por el cloruro de sódio y el ácido sulfúrico:

$$As_2O_3 + 6CINa + 6SO_4H_2 = 6SO_4HNa + 3H_2O + 2CI_5As$$
.

anhidrido cloruro de sulfato ácido tricloruro.
de arsénico.
de sódio.
de sódio.

- 402. Bromuro y yoduro de arsénico.—El tribromuro (Br₅As) y el triyoduro (I₅As) se preparan tratando directamente el arsénico por el bromo ó el yodo. Ambos son sólidos, el primero blanco cristalino, fusible á 25°, y el segundo de color rojo de ladrillo y cristalizado en escamas.
- 403. Trifluoraro de arsénico.—Fl₅As.—Es un líquido incoloro, fumante al aire, su densidad 2,73; entra en ebullición á 63°, es muy volátil á la temperatura ordinaria; el agua le transforma en anhidrido arsenioso y ácido fluorhídrico; el amoniaco le absorbe; tiene la propiedad de atacar al vidrio. Se prepara tratando el anhidrido arsenioso por el fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico:

$$As_2O_3 + 3Fl_2Ca + 3SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 3H_2O + 2Fl_3As$$
 anhidrido fluoruro de arsenioso calcio. sulfato de calcio. trifluoruro de arsenico.

en la propiedad que tiene el hidrógeno naciente de transformar el anhidrido arseniosó y otros compuestos arsenicales, en arseniuro trihídrico cuyos caractéres se utilizan para reconocer la existencia del arsénico, estudiando su llama, las manchas que se producen al cortar aquella con un cuerpo frío y los anillos que se forman en los tubos por donde atraviesa cuando se les calienta en una sección determinada. Las manchas que forma el arsenico al depositarse en estas condiciones, tienen brillo metálico y su color es negro parduzco; son volátiles por lo cual desaparecen del punto en que estaban situadas cuando se las calienta, pudiêndose convertir en anhidrido arsenioso por la acción combinada del calor y del oxígeno del aire, se disuelven en el hipoclorito sódico; el polisulfuro amónico las ataca poco, produciendo algo de trisulfuro de arsénico, el ácido nítrico las transforma en ácido arsénico que se reconoce por el precipitado de color rojo de ladrillo que dá con el nitrato de plata, etc.

Combinaciones del antimonio con el hidrógeno y con los cuerpos halógenos.

404. Antimoniuro trihidrico.-(estibamina) -. ShH, .-Peso molecular 123.-No se le conoce más que mezclado con el hidrógeno; es un gás incoloro é inodoro, si no contiene nada de hidrógeno arsenical, insoluble en el agua; el calor le descompone en hidrógeno y antimonio que forma anillos, como el arseniuro trihidrico, cuando se calientan los tubos por donde atraviesa. No tiene tampoco carácter quimico determinado; arde con llama azulada que desprende muchos humos blancos de óxido de antimonio; cortando aquella con una cápsula de porcelana, arde solo el hidrógeno y el antimonio se deposita formando manchas negras, menos brillantes que las de arsénico; no sirve para la respiración, pero no es tan venenoso como el hidrógeno arsenical; dá también derivados sustituyendo su hidrógeno por los radicales; estos derivados se llaman estibaminas; cuando son los metales los que reemplazan al hidrógeno, resultan los antimoniuros metálicos; los cuerpos simples y compuestos ejercen sobre el hidrógeno antimoniado acciones análogas á las del hidrógeno arsenical.

Se prepara tratando el antimoniuro de zinc en el aparato figura 81 por el ácido clorhídrico ó por la acción del hIdrógeno naciente sobre muchos compuestos de antimonio, especialmente sobre el óxido an-

timonioso:

Sb₂Zn₅ + 6ClH, aq =
$$Cl_2$$
Zn + aq + 2SbH₅ antimoniuro de zinc. hidrógeno antimoniado.

Sb₂O₅ + 6H₂ = $3H_2O$ + $2SbH_5$ 6xido de hidrógeno.

Su fórmula se ha deducido de la del arseniuro de plata (SbAgs).

También tiene importancia en Química toxigológica en el reconocimiento del antimonio en los casos de envenenamiento por medio del aparato de Marsh; la distinción entre los caractéres de este cuerpo y los del hidrógeno arsenical es un problema delicado.

405. Tricloruro de antimonio.—(clórido antimonioso).—
Cl.Sb.—Es sólido cristalino, traslúcido, blanco amarillento, parecido à la manteca (manteca de antimonio); se dísuelve en poca cantidad de agua ó en mayor cantidad si está acidulada con acido clorhídrico, pues de lo contrario se descompone; funde á 72° y hierve à 223° pudiéndosele destilar; el cloro le transforma en pentacloruro y el agua en gran cantidad le fracciona produciendo un precipitado blanco que es un oxicloruro de antimonio (potros de Algaroth) debido à la sustitución de dos átomos de cloro por uno de oxígeno:

Se prepara tratando el antimonio en esceso por el cloro y también por la acción del cloruro mercúrico sobre el antimonio metálico ó el sulfuro de antimonio:

Se emplea como reactivo y algunas veces en Medicina como cáustico. Su disolución concentrada constituye el reactivo de Walz para reconocer el aceite de algodón mezclado con el de olivas (1).

406. Pentacloruro de antimonio.—(clórido antimónico) -Cl₃Sb.-Líquido amarillento, trasparente, que á 0° cristaliza; dá humos en contacto del aire, el calor le descompone en tricloruro y cloro, por lo que se pueden aplicar á este cuerpo las mismas consideraciones que se hicieron con respecto al pentacloruro de fósforo; el agua le descompone produciendo un oxicloruro de antimonio (ClaOSh) y con el gas sulfhídrico dá un sulfo-cloruro (ClaSSh). Se prepara por la acción del cloro en esceso sobre el antimonio ó sobre el tricloruro.

407. Bromuro, yoduro y fluoruro de antimonio.-El tribromuro (Br₂Sb) y el triyoduro (I₂Sb) se producen por la acción directa del bromo ó del yodo sobre el antimonio; ambos pueden dar por la acción del agua un oxibromuro (BrOSb) y un oxiyoduro (IOSb) de antimonio.

El trifluoruro (FlzSh) se prepara tratando el óxido de antimonio por el fluoruro de cálcio y el ácido sulfúrico.

Compuestos del bismuto con los cuerpos halógenos.

408. Tricloruro de bismuto. - Cl. Bi. - Es sólido, blanco, opaco, de estructura granugienta, fusible y volátil; se disuelve en poca agua ó en mayor cantidad si está acidulada con ácido clorhidrico, pues de lo contrario se fracciona como el tricloruro de antimonio, precipitándose un oxicloruro de bismuto (ClOBi). Se prepara por la acción directa del cloro sobre el bismuto o tratando el bismuto en polvo por el cloruro mercúrico.

409. Bromuro, yoduro y fluoruro de bismuto.-El tribromuro (Br.Bi) es sólido de color gris, y con el agua dá un oxibromuro (BrOBi); se prepara por la acción directa del bromo sobre

el bismuto.

El triyoduro (I₂Bi) se obtiene precipitando una disolución de una sal de bismuto por la de un yoduro alcalino; dá también un oxiyoduro (IOBi) y un sulfoyoduro (ISBi).

El trifluoruro (Fl₃Bi) se prepara tratando el óxido de bismuto por

el ácido fluorhidrico.

⁽¹⁾ Véase la memoria Investigación del aceite de semillas de algodonero en los de oliva, por D. Santiago Bonilla Mirat y D. Angel Bellogin Aguasal.—Yalladolid.—1877.

Combinaciones de los metaloides tridinamos con los didinamos.

- 410. El nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, forman con los metaloides didínamos compuestos muy interesantes, tanto bajo el punto de vista teórico, como por sus aplicaciones; casi todos ellos son de carácter electro-negativo, algunos funcionan como electro-positivos; los más importantes son los que forman con el oxígeno.
- 411. Combinaciones del nitrógeno con el oxígeno.

 —El nitrógeno forma con el oxígeno los seis compuestos siguientes que comprueban la ley de las proporciones múltiplas (51):

Óxido nitroso ó protóxido de nitrógeno	N_2O
» nítrico ó bióxido de nitrógeno	N ₂ O ₂ & NO
Anhidrido nitroso	N_2O_5
Peróxido de nitrógeno ó anhidrido hiponítrico. ,	N_2O_4 6 NO_2
Anhidrido nítrico	N_2O_5
» pernítrico	N_2O_6

Todos estos compuestos son endotérmicos, es decir, se forman con absorción de calor por lo que ninguno se produce por la combinación directa de sus elementos; todos ellos se descomponen por el calor á temperaturas poco elevadas.

Los anhidridos nitroso y nítrico reaccionando con el agua originan los ácidos correspondientes, que son el ácido nitroso (NO₂H) y el ácido nitroso (NO₃H). El óxido nitroso se le considera como el anhidrido del ácido hiponitroso (NOH) ó (N₂O₂H₂) que se obtiene tratando el hiponitrito de plata (NOAg) por el ácido clorhídrico (Devers). Según Berthelot y Ogier la fórmula del ácido hiponitroso es diferente de la indicada por Devers.

ÓXIDO NITROSO-N.O

Peso molecular.... 44.

- 412. HISTORIA.—Fué descubierto por Priestley en 1776 y estudiado por Davy en 1809, que le respiró varias veces, y en vista de la sensación particular que produce le llamó gas hilarante; se le conoce además con los nombres de protóxido de nitrógeno 6 de azoe y de anhidrido hiponitroso.
- 413. Propiedades físicas.—Este cuerpo, que no existe formado en la naturaleza, es un gas que condensó Faraday en 1823 sometiéndole à 30 atmósferas de presión, en un líquido móvil é inco-

loro, que hierve á-88º y á-100º se solidifica en una masa blanca

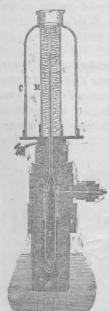


Fig. 82.—Liquefacción de óxi- que en el do nitroso. aire, pero

parecida á la nieve. Si se le somete á la temperatura de 0° y á una presión de 30 atmósferas en el tubo T (fig. 82) del aparato de Cailletet, se liquida en cantidad pequeña; para liquidarle en grandes cantidades se emplea el aparato ideado por Bianchi. El gas es incoloro, sabor algo dulce, su densidad 1,527 y respecto al hidrógeno 22 y en el estado líquido 0,977; un volúmen de agua á 0° disuelve 1,3 volúmenes de este gás; es más soluble en el alcohol y se disuelve también en el éter y en algunos aceites; se descompone á la temperatura del rojo en oxígeno y nitrógeno, desprendiendo 10,3 calorias; también se descompone por la electricidad.

414. Propiedades químicas.— No tiene carácter químico determinado; es comburente, una cerilla encendida (fig. 83) arde dentro de es-

te gás con más brillo que en el aire, pero

con menos que en el oxígeno puro y si se la introduce con un solo punto en ignición en la torcida, vuelve á encenderse, como sucede en el oxígeno; también el fósforo arde en una atmósfera de este gás (fig. 84) con más intensidad que en el aire; pero con menos que en el oxígeno. Se le puede respirar y según unos produce una insensibilidad agradable, pero según otros se



Fig. 83.—Combustión de una cerilla en el óxido nitroso.

nota bastante fatiga; se cree que esta diferencia de apreciaciones se debe ála diferente pureza del gas respirado por los distintos observadores. Detona con el hidrógeno y con todos aquellos gases que forman mezclas detonantes con el oxigeno; mezclado con este no pro-



Fig. 84.—Combustión del fósforo en el óxido nitroso.

duce vapores nitrosos; los cuerpos combustibles, como el azufre, el fósforo, el carbón etc., arden en él con mayor intensidad que en el aire.

415. Preparación.—Se le prepara calentando en un matraz ó retorta (fig. 85) el nitrato amónico; se desdobla en agua y oxído nitroso, que se recoge en la cuba hidroneumática, desprendiéndose 29,5 calorias:

NO₅(NH₄) = 2H₂0 + N₂0 oxido.

416. Análisis.-Se determina su composición bien por medio

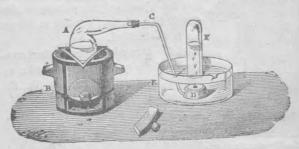


Fig. 85.—Preparación del óxido nitroso.

del eudiómetro, haciendo detonar volúmenes conocidos de óxido ni-



troso y de hidrógeno, ó bién introduciendo en un tubo encorbado (figura 86) un poco de sulfuro de bario y un volúmen conocido del gas; calentando el sulfuro absorbe todo el oxígeno, observándose que el volúmen gaseoso no varia, de donde se deduce que un volúmen de óxido nitroso contiene un volúmen iguaal suyo de nitrógeno: ahora bién,

Fig. 86.—Análisis del óxido nitroso. al suyo de nitrogeno: anora ofen, si de la densidad del óxido nitroso. . . 1,527 ó 22 respecto al II se resta la densidad del nitrógeno. . . . 0,971 ó 14 » quedará la mitad de la densid. del oxígeno. 0,555 ó 8 »

luego 1 volúmen de óxido nitroso estará formado por un volúmen de nitrógeno y $^4/_2$ volúmen de oxígeno, ó lo que es lo mismo, 2 volúmenes (una molécula) de óxido nitroso contendrán 2 volúmenes de nitrógeno y 1 volúmen de oxígeno; su fórmula debe ser por lo tanto N_2O .

417. APLICACIONES.—En el estado gaseoso se emplea como anestésico (1); en el estado líquido se le utiliza para obtener descensos de temperatura mayores que los que se consiguen con el anhidrido carbónico sólido.

ÓXIDO NÍTRICO-N.O. ó NO.

Peso molecular.... 60 (N₂O₂) ó 30 (NO).

- 418. HISTORIA.—Descubierto en 1772 por Hales; estudiado después por Priestley que dió á conocer sus propiedades y composición. Se le conoce con los nombres de deutóxido de nitrógeno ó de ázoe, bióxido de nitrógeno y nitrosilo.
- 419. Propiedades físicas.—Es gaseoso, se liquida á—11º y 104 atmósferas de presión, incoloro, no conociéndose ni su olor ni su sabor porque se altera en cuanto se le pone en contacto del aire; su densidad es 1,039 y con relación al hidrógeno 15; se disuelve muy poco en el agua, algo más en el alcohol, el calor le descompone á unos 520º en nitrógeno, oxígeno y óxido nitroso; el oxígeno procedente de esta descomposición se une al óxido nítrico no descompuesto y le transforma en peróxido de nitrógeno; la electricidad le descompone de la misma manera; también se descompone en sus elementos, detonando, por la esplosión del fulminato de mercurio.
- 420. Propiedades químicas.—Casi siempre funciona como un cuerpo electro-negativo; algunas veces, sin embargo, tiene carácter electro-positivo; su molécula es incompleta ó abierta constituyendo un radical (nitrosilo) que unas veces funciona como monodínamo y otras como didínamo; es comburente, algunos cuerpos combustibles arden en él con más intensidad que en el aire; no se conoce como actúa en la respiración por la facilidad con que se altera.

Con el hidrógeno forma una mezcla detonante; haciendo llegar separadamente estos dos gases á un tubo que contenga esponja de platino, reaccionan produciéndose amoniaco y agua:

$$N_2O_2 + 10H = 2NH_3 + 2H_2O$$
.

⁽¹⁾ Paul Bert asegura que el empleo del protóxido de nitrógeno como anestésico es menos peligroso que el de otros anestésicos en las operaciones quirúrgicas de bastante duración, siempre que se le administre mezclado con oxígeno puro en la proporción de 84 volúmenes de aquel y 16 de este y á una presión de 920 milímetros.

CLORUROS DE NITROSILO.—El cloro se combina directamente con el óxido nítrico pudiendo formar dos compuestos, el monocloruro de nitrosilo (CINO) y el bicloruro de nitrosilo (CI₂NO) ambos gaseosos à la temperatura ordinaria, pero que se liquidan à —5º el primero y à —7º el segundo, teniendo aquel, color anaranjado intenso y este, color amarillo verdoso; ambos tienen el olor característico del agua régia; se descomponen por el agua y son oxidantes muy enérgicos.

El oxígeno transforma inmediatamente al bióxido de nitrógeno en anhidrido nitroso y peróxido de nitrógeno; por esta razón las probetas llenas de óxido nítrico que se ponen en contacto del aire ó del oxigeno puro toman el color rojo característico de los vapores nitrosos; el azufre mezclado con limaduras de hierro y un poco de agua, reduce al óxido nítrico desprendiéndose nitrógeno; el ácido sulfhídrico reacciona sobre este compuesto formándose agua y quedando libres azufre y nitrógeno; se combina con el anhidrido y con el ácido sulfúrico, formando con este último un compuesto de la fórmula SO₄H(NO)', que se llama sulfato ácido de nitrosilo.

421. Preparación.—Se prepara tratando ciertos metales, como el cobre, la plata, etc., por el ácido nítrico; se forma el nitrato correspondiente y se desprende el óxido nítrico;

$$3\text{Cu}'' + 8\text{NO}_5\text{H} = 3((\text{NO}_5)_2\text{Cu}'') + 4\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_2$$
 cobre. ác. nitrico. nitrato de cobre.

La operación se practica en un frasco (fig. 87) de dos bocas en

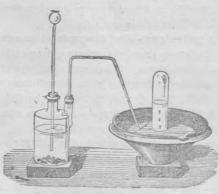


Fig. 87.—Preparación del óxido nítrico.

el que se pone el cobre en torneaduras, en alambre ó en láminas delgadas; por el tubo de embudo se echa ácido nítrico, que produce una reacción muy víva, llenándose el frasco de vapores nitrosos debidos á la acción del oxígeno del aire del aparato sobre el óxido nítrico; éste se desprende y marcha por el tubo

de desprendimiento à la cuba hidroneumática donde se le recoge en probetas.

422. Análisis. - Se hace como el del óxido nitroso (416) ab-

sorbiendo su oxígeno por el sulfuro de bario; el volúmen gaseoso queda reducido á la mitad y es nitrógeno puro:

Sumando 0,55 ú 8 mitad de la densidad del oxígeno con 0,48 ó 7 » » » nitrógeno resulta 1,03 ó 15 densidad del óxido nítriço

luego la fórmula de este cuerpo debe ser NO que representa 2 volúmenes; pero siendo la del óxido nitroso N_2O , se asigna al óxido nitrico la de N_2O_2 para conservar la série de los compuestos oxigenados de nitrógeno; esta última fórmula corresponde à 4 volúmenes.

ANHIDRIDO (N2O3) Y ÁCIDO (NO2H) NITROSOS.

Peso molecular del anhidrido... 76. Peso molecular del ácido... 47.

- 423. Anhidrido nitroso.—No se le conoce en estado de pureza sino siempre mezclado con peróxido de nitrógeno procedente de su desdoblamiento en dicho cuerpo y óxido nítrico. En el mayor estado de pureza en que se le ha podido obtener, á una temperatura baja, se presenta bajo la forma de un liquido azuloscuro muy volátil; tratado por la cantidad necesaria de agua se transforma en ácido nitroso (N₂O₃+H₂O=2NO₂H); con mayor cantidad de agua produce ácido nítrico y bióxido de nitrógeno á no ser que la temperatura no pase de 0°, en cuyo caso conserva la disolución el color azul por bastante tiempo; es tan inestable que no se han podido estudiar bien sus propiedades. Se prepara enfriando una mezcla de óxido nítrico en esceso y oxígeno; añadiendo agua congelada al peróxido de nitrógeno líquido; condensando en un recipiente rodeado de una mezcla frigorifica los vapores nitrosos, préviamente desecados, que se desprenden por la acción del ácido nítrico sobre el almidón ó sobre el anhidrido arsenioso.
- 424. Acido nitroso.—Es tambien líquido, de color azul y tan inestable ó más que el anhidrido; funciona unas veces como oxidante y otras como reductor; según los trabajos efectuados por Fremy, este ácido reduce los osmiatos á osmitos, descolora el permanganato potásico y reduce las sales de oro y de mercurio, precipitando estos metales. Se prepara tratando el anhidrido por agua fria.
- 425. NITRITOS.—NO₉M'.—Son las sales que resultan de sustituír el hidrógeno del ácido nitroso por los metales; son mucho más estables que el ácido. Alguno, como el nitrito amónico, se halla en las aguas de ciertos manantiales. Son incoloros ó ligeramente amarillentos, cristalizables y solubles en el agua y algunos son delicuescentes; los de plata y plomo se disuelven poco en agua fria; se funden sin descomponerse, pero á una temperatura superior, á su punto de fusión se descomponen desprendiendo oxígeno y nitrógeno; hervidas durante algun tiempo las disoluciones de los nitritos alcalinos, desprenden óxido nítrico, se forma

un nitrato y queda álcali libre; lo mismo que el ácido nitroso, pueden obrar ya como oxidantes ya como reductores; los de potasio y sodio dan reacción alcalina con los papeles reactivos. Se preparan los nitritos alcalinos fundiendo losnitratos correspondientes y añadiendo trozos de plomo para reducirles; haciendo absorber por una lejía alcalina los vapores nitrosos resultantes de la acción del ácido nítrico sobre el almidón; algunos se preparan por doble descomposición.

Se caracterizan porque tratados por el ácido sulfúrico desprenden vapores nitrosos: con el sulfato ferroso y un ácido dan una coloración café oscura; con el yoduro potásico, engrudo de almidón y ácido sulfúrico, producen yoduro de almidón de color azul.

PERÓXIDO DE NITRÓGENO.-NºO4 O NO2.

Peso molecular.... 92 o 46.

- **426.** HISTORIA Y SINONIMIA.—Este cuerpo, conocido además con los nombres de *anhidrido* y de *ácido hiponítrico* y con el de *hiponítrido*, fué estudiado por Dulong, por Gay-Lussac y otros químicos.
- 427. Propiedades físicas.—Es un líquido cuyo aspecto varía con la temperatura, siendo incoloro por debajo de—9°, amarillo verdoso entre—9° y 0°, amarillo á + 10° y anaranjado á + 15°, cuya coloración se vá haciendo más oscura á medida que la temperatura aumenta; su olor es sofocante y su sabor ácido; tiene por densidad 1,43; á—9° se solidifica en cristales prismáticos, incoloros y trasparentes; á la temperatura ordinaria emite abundantes vapores rojos y á + 22° hierve produciendo vapores pardo-rojizos, casi opacos, cuyo color es más intenso cuanto mayor es la temperatura; la densidad de estos vapores es 1,58 y referida al hidrógeno 23; resisten la temperatura del rojo sombra sin descomponerse.
- 428. Propiedades químicas.—Este cuerpo no es un ácido ni un anhidrido, puesto que con las bases produce un nitrato y un nitrito; tampoco tiene caractéres básicos; su molécula es incompleta y es por lo tanto un radical, llamado nitrilo (NO₂), que funciona como monodínamo; sustituye al hidrógeno y produce derivados nitrados, algunos muy importantes, como se verá en la Química orgánica. Los vapores de peróxido de nitrógeno apagan los cuerpos en combustión, sin embargo pueden arder en ellos con mucho brillo el fósforo y el carbón, dejando el nitrógeno libre; tambien pueden arder en ellos algunos metáles; son irrespirables é irritan la mucosa del aparato res-

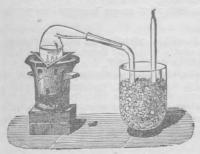
piratorio; tiñe la piel y muchas sustancias orgánicas de color amarillo. El hidrógeno en presencia de la esponja de platino le transforma en agua y amoniaco:

 $N_2O_4 + 7H_2 = 4H_2O + 2NH_3$.

Con el cloro forma el cloruro de nitrilo (CINO $_2$) que es un líquido casi incoloro, de olor á agua regia, de 1,32 de densidad, que hierve á +5° y el agua le transforma en los ácidos nitrico y clorhídrico. El bromo forma tambien bromuros con este radical.

El agua reacciona sobre el peróxido de nitrógeno dando origen á una mezcla de los ácidos nítrico y nitroso:

si la temperatura es bastantante baja; á la ordinaria se forma ácido nítrico y bióxido de nitrógeno que se desprende.



Con el gas sulfuroso produce un compuesto blanco cristalizado que son los cristales de las cámaras de plomo, que por la acción del agua se desdoblan en ácido sulfúrico y óxido nítrico (301).

429. Preparación.

—Se prepara calcinando en una retorta (fig. 88) el ni-

Fig. 88—Preparación del peróxido de nitrógeno, trato de plomo, que se descompone en óxido de plomo, oxígeno y peróxido de nitrógeno; el oxígeno se desprende y el peróxido se condensa en un tubo en *U* adaptado á la boca de la retorta y rodeado de una mezcla frigorifica:

430. Análisis.—Se determina su composición haciendo pasar una cantidad conocida de su vapor por torneaduras de cobre calentadas al rojo en un tubo de vidrio poco fusible; el peróxido de nitrógeno se descompone en oxígeno, que se une al cobre, y nitrógeno que se desprende y de cuyo volúmen se deduce su peso. Con estos datos se ha determinado que la fórmula de este cuerpo es N_2O_4 que corresponde á cuatro volúmenes; para reducirla á dos, que es la magnitud adoptada para los volúmenes moleculares, es preciso desdoblarla como la del óxido nítrico y entonces se le representa por NO_2 .

431. APLICACIONES.—Se le emplea como desinfectante y algunos suponen que es preferible al cloro; es indudable que tiene la ventaja de poderse producir con mayor rapidez y facilidad que aquel, bastando echar un poco de ácido nítrico sobre una moneda de cobre para que se desprendan abundantes vapores nitrosos. Segun los trabajos últimos de Ch. Girard, Pabst y Suilliot se aplican con muy buen resultado para la desinfección de los gases que se desprenden de las letrinas, los vapores nitrosos disueltos en ácido sulfúrico.

Ya se ha dicho el papel tan importante que este cuerpo hace en la fabricación de dicho ácido.

ANHIDRIDO NÍTRICO .- NºOx.

Peso molecular.... 108.

- 432. HISTORIA. Conocido desde 1848 en que le preparó por primera vez Sainte-Claire Deville.
- 433. Propiedades.—Es sólido cristaliza en prismas romboidales ó en tablas exagonales, incoloro, de una densidad igual á 1,64, se funde á unos 20° y se volatiliza de 45° á 50°, descomponiéndose á esta temperatura en peróxido de nitrógeno y oxigeno, por lo cual no se ha podido hallar la densidad de su vapor; encerrado en un tubo soldado á la lámpara se conserva sin alterarse mientras la temperatura es baja, pero á poco que esta se eleve se descompone con rapidez rompiéndose el tubo. Reacciona con el agua produciendo ácido nitrico, con desarrollo de 2,32 calorías, si el anhidrido está sólido, y de 10,6 si está fundido:

$$N_2O_5 + H_2O = 2NO_5H$$
.

Ataca á las materias orgánicas y las corroe.

434. Preparación.—Se prepara haciendo actuar el cloro bien seco sobre el nitrato argéntico, también seco y en polvo, calentado á 95°, pero cuya temperatura se hace descender á 70° en cuanto la reacción comienza:

Puede prepararse también por la acción del cloruro de nitrilo sobre el nitrato de plata (Odet y Vignon):

Tambien puede prepararse por la deshidratación del ácido nítrico (Weber) sirviéndose para ello del anhidrido fosfórico:

$$2NO_3H - H_2O = N_2O_5$$
.

435. Análisis.—Se deduce la composición de este cuerpo de las cantidades de oxígeno y peróxido de nitrógeno que se producen en su descomposición.

ÁCIDO NÍTRICO.-NO3H.

Peso molecular 63.

- 436. HISTORIA Y SINONIMIA,—Alberto el Magno conoció ya este cuerpo, cuyo descubrimiento se atribuye por algunos á Raimundo Lulio, hecho que niega el Dr. Luanco fundándose en datos históricos muy dignos de tenerse en cuenta. Cavendish fué el primero que determinó (1784) su composición y ha sido estudiado despues por Davy, Dalton, Gay-Lussac y otros. Se le conoce vulgarmente con los nombres de espíritu de nitro y de agua fuerte,
- 437. Estado natural.—En el aire atmosférico se encuentran algunas veces compuestos resultantes de la combinación del oxígeno con el nitrógeno, sobre todo cuando durante las tormentas es cruzada la atmósfera por chispas eléctricas, hecho demostrado por Clõez haciendo atravesar 15 á 20 metros cúbicos de aire por una disolución de carbonato de potasio, produciéndose nitrato potásico; en las aguas de la lluvia que desciende durante aquellas se ha hallado también nitrato amónico; existen en algunos terrenos ciertos nitratos, como el potásico, el sódico, el cálcico y el magnésico, cuya formación se explica como se dirá más adelante; alguno de estos nitratos se halla también en los jugos de ciertos vegetales.
- 438. Propiedades físicas.—Es líquido, trasparente, incoloro, de olor irritante y sabor ácido intenso; dá humos blancos en el aire húmedo; su densidad es 1,53 y marca 51º en el areómetro de Baumé; se disuelve en el agua; sometido á —40º se solidifica transformándose en una masa del aspecto de la manteca; á +86º hierve y la densidad de su vapor á +68º,5 es 2,258 (la densidad teórica es 2,177) y con relación al hidrógeno 31,5; á dicha temperatura ya comienza á descomponerse en oxígeno, peróxido de nitrógeno y agua cuya descomposición es completa á mayor temperatura; la luz también le descompone de la misma manera, por lo que se debe conservar en en silios resguardados de ella, pues de lo contrario vá tomando color amarillo debido á que el gas hiponítrico se disuelve en él; la electricidad también le descompone.
- 439. Propiedades químicas.—Es un ácido enérgico á la temperatura ordinaria, á mayor temperatura pierde parte de su energia porque se volatiliza; enrojece fuertemente las tinturas vegetales azules; es monodínamo puesto que se deriva del tipo agua sencillo,

por sustitución de un átomo de hidrógeno por el nitrilo; puede suponérsele también formado por la unión del nitrilo con el oxhidrilo y referirse entonces al tipo hidrógeno; es monobásico, no tiene más que un átomo de hidrógeno que pueda ser reemplazado por los metales; por la facilidad con que cede parte de su oxígeno es un oxidante enérgico: ataca á las materias y tejidos orgánicos tiñéndolos en el acto de color amarillo y destruyéndolos después si actúa por más tiempo, sobre todo en caliente; con muchas de ellas dá origen á derivados muy importantes, como se verá en Química orgánica; es un veneno muy enérgico cuya acción se combate por sustancias básicas como la magnesia ó la ceniza en agua.

El hidrógeno no ejerce ninguna acción sobre el ácido nítrico, á la temperatura ordinaria; auxiliado por el calor reacciona sobre el vapor de dicho ácido produciéndose agua y nitrógeno con desarrollo de 147 calorías:

$$NO_{5}H + 5H = 3H_{9}O + N$$

Cuando esta acción tiene lugar en presencia de la esponja de platino se forma agua y amoniaco:

$$NO_5H + 8H = 3H_2O + NH_5$$

Oxida al yodo transformándole en ácido yódico; de la misma manera obra con el azufre, selenio, teluro, fósforo y arsenico y sobre otros metaloides. La acción que ejerce sobre los metales es muy importante y se expondrá al estudiarles; por ahora bastará consignar que al antimonio le convierte, como al fósforo y al arsénico, en ácido antimónico y al bismuto en nitrato.

AGUA RÉGIA.—Son también muy interesantes las acciones que el ácido nítrico ejerce sobre muchos compuestos. Mezclando ácido nítrico con ácido clorhídrico muy diluidos y en frio no reaccionan, però si están concentrados y sobre todo calentando, forman agua y los dos cloruros de nitrosilo (420); la mezcla, incolora al pronto, vá tomando poco á poco color anaraujado intenso. Este cuerpo es el que se llama agua régia porque tiene la propiedad de disolver el oro (rey de los metales) de la cual carecen los dos ácidos que la forman; esta propiedad la debe al cloro en estado naciente que desprende cuando se descompone, porque los cloruros de nitrosilo no disuelven al oro. La composición del agua régia no es constante puesto que las cantida des de los ácidos que se mezclan para formarla varían según el objeto á que

se la destina; unas veces son dos partes de ácido clorhídrico y una de nítrico; otras, tres de aquel para dos de este, etc. También se prepara una agua régia impura disolviendo nitrato de sodio en ácido clorhídrico ó cloruro de sodio en ácido nítrico.

El acido nítrico actúa de una manera análoga sobre los acidos brombídrico, yodhídrico y fluorhídrico. Á muchos oxacidos los peroxida transformándoles en otros más oxigenados, así al sulfuroso le hace pasar á sulfúrico, el selenioso á selénico, etc.

Se combina con el agua formando varios hidratos, por lo que al mezclarle con aquella se observa elevación notable de temperatura; dos moléculas de ácido nítrico se unen con tres de agua (2NO₅H, 3H₂O) formando un hidrato líquido, incoloro, de una densidad de 1,42, que marca 44° en el areómetro de B.é y hierve á 123°; se produce siempre que se calienta el ácido concentrado ó el diluido, el primero perdiendo oxígeno y peróxido de nitrógeno y el segundo perdiendo agua. El agua fuerte común contiene cantidades mayores y variables de agua, marcando 36° á 38° en el areómetro de Baumé.

Se conoce además un ácido nítrico semihidratado (2N₂O₅+H₂O=2(NO₅H) N₂O₅) que se produce añadiendo ácido nítrico gota á gota sobre anhidrido nítrico fundido, enfriando después la masa y separando la porción que no se congela, de los cristales del semihidrato. Este es líquido á la temperatura ordinaria, cristaliza á -5°, su densidad 1,642 á +18°, se descompone por el calor y sus propiédades son intermedias entre las del anhidrido nítrico y las del ácido monohidratado.

Con el ácido sulfhídrico forma agua, desprende vapores nitrosos y se precipita azufre; de una manera análoga actúa sobre los ácidos selenhídrico y telurhídrico.

Con el amoniaco forma nitrato amónico ó de amonio, oxida á los hidrógenos fosforados, arsenical y antimoniado y no forma sales de fosfonio, arsonio, etc.

El óxido nitrico se disuelve en el ácido nitrico, tiñéndole de color amarillo, anaranjado, azul ó verde, según su diversa concentración; estas coloraciones son debidas á la producción de peróxido de nitrógeno y de ácido nitroso. Ataca á las sustancias orgánicas, originando acciones muy interesantes que se darán á conocer en la Química orgánica; tiñe la piel de amarillo.

440. Preparación.—Se prepara tratando un nitrato cualquiera por el ácido sulfúrico; se forma sulfato del metal del nitrato y se

desprende ácido nítrico; en la práctica únicamente se emplean el nitrato de potasio y el de sodio:

$$NO_5K + SO_4H_2 = SO_4HK + NO_5H.$$

nitrato
potásico.

 $NO_5Na + SO_4H_2 = SO_4HNa + NO_3H.$

nitrato de sodio.

 $SO_5Na + SO_4AB_2 = SO_4BAB_3 + SO_4BB_4$

sulfató ácido ác. nítrico.

de sodio.

El aparato que se emplea en los laboratorios (fig. 89) consta de una retorta de vidrio, en la que se colocan el nitrato y el ácido sulfúrico, cuyo cuello enchufa en el de un recipiente también de vidrio, que se mantiene frio por un chorro de agua; debe evitarse en este aparato el empleo de corchos ni de otras sustancias orgánicas. Se calienta la retorta para favorecer la reacción del ácido sobre el nitrato

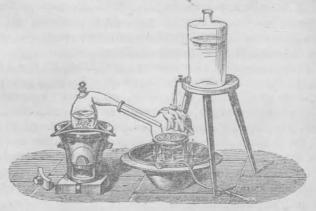


Fig. 89.—Preparación del ácido nítrico.

y los vapores de ácido nitrico se condensan en el recipiente. En esta reacción se observan tres periodos; durante el primero el aparato se llena de vapores nitrosos rojizos, debidos á que el poco ácido nítrico que se desprende es deshidratado por el ácido sulfúrico y se desdobla en gas hiponítrico y oxígeno; durante el segundo aquellos són reemplazados por vapores blancos de ácido nítrico, porque el ácido sulfúrico está reaccionando ya sobre todo el nitrato; en el tercer periodo vuelven á aparecer los vapores nítrosos rojizos debidos á que se descompone parte del ácido nítrico que se está desprendiendo, porque la temperatura es muy elevada. Algunas veces él segundo periodo

pasa con tal rapidéz que durante toda la operación se vé el aparato lleno de vapores nitrosos.

En la industria en vez de la retorta de vidrio se valen de grandes calderas de fundición en las que colocan el nitrato y el ácido sulfúrico; los vapores de ácido nítrico se condensan en una série de recipientes de barro que comunican unos con otros; emplean el nitrato de sodio de preferencia al de potasio, porque además de ser más barato, dá mayor cantidad de ácido nítrico, puesto que el peso atómico del sodio (23) es menor que el del potasio (39,137). Como la temperatura puede elevarse más en las calderas de fundición que en las retortas de vidrio, en vez de formarse sulfato ácido, se forma sulfato neutro, es decir, que la misma cantidad de ácido sulfúrico reacciona sobre doble cantidad de nitrato:

411 Purificación.—El ácido nítrico obtenido por cualquiera de estos medios no es puro: puede contener ácido sulfúrico que haya sido arrastrado por vapores de ácido nítrico; cloro de los cloruros que impurifican à los nítratros sódico ó potásico, que con el ácido sulfúrico desprenden ácido clorhidrico y este reaccionando sobre el ácido nítrico produce cloro; vapores nitrosos de los que se forman en los periodos primero y último de la reacción que se disuelven en el ácido nítrico dándole una coloración amarillo-rojiza. En ciertos casos contiene tambien alguna de las sales que intervienen en su preparación; por eso al evaporar un poco en una cápsula de porcelana deja un residuo solido.

Se le purifica diluyéndole en agua y adicionándole nitrato de bario disuelto para que se precipite el ácido sulfúrico en estado de sulfato bárico; se decanta el líquido claro y se le trata por nitrato de plata para precipitar el cloro en estado de cloruro argéntico; decantado nuevamente el líquido, se le destila en el mismo aparato (fig. 89) que sirvió para prepararle. Los vapores nitrosos se expulsan calentando el ácido nítrico ó haciendo atravesar por él una corriente de aire que se haya tamizado préviamente haciéndole pasar por un tubo con algodón en rama, de 'esta manera, y tomando todas las precauciones que la práctica de los laboratorios aconseja, se consigue tener el ácido nítrico químicamente puro, hecho que niegan algunos suponiendo que es imposible quitarle todo el cloro.

442 Composición del ácido nitrico.—Resultando este cuerpo de la unión del anhidrido nítrico con el agua y habiéndose dicho ya como se determina la composición de aquel, falta solo averi-

guar la cantidad de agua que contiene el ácido nítrico, lo que se congue por por varios medios y entre ellos el fundado en combinar un peso conocido de dicho ácido con otro también conocido de una base, y pesar el nitrato resultante.

- 443. APLICACIONES.—Son muy numerosas: en los laboratorios de Química es uno de los reactivos más usados; en Farmacia se emplea para preparar muchos medicamentos; en Medicina se usa alguna vez concentrado, como cáustico, y diluido en agua constituyendo la limonada nítrica. Es un cuerpo necesario en muchas industrias como la de la fabricación del ácido sulfúrico, la del ácido oxálico etc. También se emplea en las artes para grabar sobre ciertos metales, para teñir de amarillo algunas materias orgánicas, etc.
- **444.** Nitratos NO₅M'.—Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido nítrico por los radicales metálicos. Siendo aquel monobásico, se derivarán los nitratos de los metales poliatómicos, de tantas moléculas de ácido como unidades tenga la dinamicidad de aquellos.

Algunos se encuentran formados en la naturaleza (1) como los de potasio, sodio, calcio etc.; otros son artificiales. Sólidos, cristalizables, de sabor salado y fresco, solubles todos en el agua, excepto algunos nitratos básicos como el subnitrato de bismuto; se funden con facilidad y á mayor temperatura se descomponen primero en oxígeno y nitrito y después en óxido metálico ó metal, oxígeno, nitrógeno y algunos vapores nitrosos; les hay que dán ácido nítrico; esta acción del calor sobre los nitratos explica las oxidaciones y combustiones que experimentan las sustancias ávidas de oxígeno cuando se las calienta con ellos, como el azufre, el selenio, el teluro, el arsénico, el antimonio, el carbón, las materias orgánicas etc., y porque deflagran echados sobre carbones encendidos. Los hidrácidos forman con los nitratos los compuestos existentes en el agua régia; los oxácidos más enérgicos que el nítrico le desalojan de sus sales.

Los que la naturaleza presenta formados basta purificarles de las sustancias con que están mezclados, disolviéndoles en agua, filtrando las disoluciones y cristalizándolos. Los demás se preparan tratando los metales por el ácido nítrico:

$$3Ag + 4NO_3H = 3NO_3Ag + 2H_2O + NO_4$$

nitrato de plata.

⁽¹⁾ La existencia de los nitratos en el reino vegetal está demostrada hace mucho tiempo y se citan familias como las berragíneas, las solanáceas, las urticáceas etc. donde existen las plantas en que más abundan los nitratos. Esta cuestóin adquiere hoy una importancia grande por los trabajos de algunos químicos, entre ellos Berthelot, sobre la presencia universal de los nitratos en el reino vegetal y el papel que desempeñan en la vegetación.-(Véanse los estractos de las sesiones celebradas por la Academia de Ciencias de Paris en los días 16 y 25 de Junio de 1884).

Otros por la acción del ácido nítrico sobre los óxidos, los hidratos, los carbonatos, etc. y algunos por doble descomposición.

Se caracterizan por las siguientes reacciones; tratados por ácido sulfúrico y un poco de cobre, desprenden vapores nitrosos rojizos; con el ácido sulfúrico y el sulfato ferroso producen una coloración café oscura; con una pequeñísima cantidad de brucina y una gota de ácido sulfúrico dán una coloración rojiza intensa que pasa enseguida á ser amarilla; mezclados con azufre 6 con otras sustancias combustibles y calentando la mezcla ó golpeándola con un martillo, detonan; echados sobre ascuas deflagran.

Tienen numerosas aplicaciones como se verá al estudiarles en particular.

445. Anhidrido pernítrico.—N₂O₆.—Este cuerpo se produce siempre que se hace actuar el efluvio eléctrico sobre una mezcla de peróxido de nitrógeno y de oxígeno (Berthelot) ó bién sobre una mezcla de oxígeno seco y de nitrógeno (Hautefeuille y Chappuis).

Obtenido en estas condiciones se presenta en el estado gaseoso, incoloro y se descompone trascurrido poco tiempo, produciendo vapores rutilantes. Se le caracteriza porque interponiendo entre una llama y el espectroscopio un tubo de un metro, origina un espectro que presenta rayas finas muy oscuras en los colores rojo, anaranjado y verde.

446. Sulfuro de nitrógeno—SN—Es un compuesto de azufre y nitrógeno correspondiente al óxido nítrico. Es sólido, cristaliza en prismas romboidales de color amarillo de oro; insoluble en el agua; detona por el choque y calentándole à 160°. Se prepara por la acción del amoniaco sobre el cloruro de azufre.

Se conoce un seleniuro de nitrógeno de color rojo claro, que es explosivo.

Combinaciones del fósforo con el oxígeno, azufre y selenio.

447. Compuestos que forma el fósforo con el oxígeno.—El fósforo uniéndose al oxígeno forma dos compuestos que son los anhidridos de otros tantos ácidos, á saber: el anhidrido fosforoso, Ph₂O₃ y el anhidrido fosforico, Ph₂O₅; se admite por algunos que puede formar un sub-óxido de fósforo, cuya fórmula sería Ph₄O. Los dos anhidridos reaccionando con el agua, dan orígen á los ácidos respectivos y además se conoce algún otro ácido, el hipofosforoso, cuyo anhidrido (Ph₂O) no ha sido aislado. Los oxácidos del fósforo forman una série cuyo eje es el hidrógeno fosforado (PhH₅), del que se derivan por adición de átomos de oxígeno:

PhH₅ — fosfuro trihídrico. PhH₅O — desconocido.

PhH, O. - ácido hipofosforoso.

PhH₃O₅- » fosforoso.

PhH₅O₄— » fosfórico.

Bonilla .-- 3.ª edición.

Los tres ácidos contienen tres átomos de hidrógeno y sin embargo su basicidad no es la misma, puesto que el primero es monobásico, el segundo bibásico y el tercero tribásico (101). El compuesto PhH₃O es desconocido, pero se conoce el oxicloruro de fósforo (PhCl₃O) correspondiente á él.

448. Acido hipofosforoso.—PhO H₃.—Este ácido es liquido, de consistencia de jarabe y cristaliza dificilmente; no tiene color y su sabor es ácido bastante intenso; se disuelve en el agua y se des-

compone por el calor en ácido fosfórico y fosfuro trihídrico.

Es monobásico, sólo uno de sus tres átomos de hidrógeno puede ser reemplazado por los metales para formar sales; su reacción es acida bastante enérgica; se apodera del oxígeno libre ó combinado para pasar á ácido fosforoso primero y á fosfórico después, por lo cual es muy reductor; precipita el metal de algunas sales como las de oro y plata; transforma á las mercúricas en mercuriosas y con las de cobre forma un precipitado rojo que es hidruro de cobre, según Wurtz, pero que Berthelot cree es un compuesto más complejo.

Se prepara tratando el hipofosfito de bario por la cantidad correspondiente de ácido sulfúrico ó el hipofosfito de plomo por el ácido sulfhídrico; separado por filtración el precipitado de sulfato bárico ó de

sulfuro de plomo, se concentra el liquido:

$$(\mathrm{PhO_2H_2})_2\mathrm{Ba''} + \mathrm{SO_4H_2} = \mathrm{SO_4Ba''} + 2\mathrm{PhO_2H_5}_{\mbox{deido hipofos-foroso.}}$$

449. Hipofosfitos. — PhO₂H₃M'. — Resultan de la sustitución del átomo de hidrógeno básico del ácido hipofosforoso por los metales. Unos son cristalizados y otros amorfos; se disuelven en el agua la mayor parte de ellos y algunos en el alcohol; el calor les descompone desprendiendo fosfuro de hidrógeno, que arde; no se oxidan en contacto del aire cuando están secos, pero sí cuando están disueltos, transformándose en fosfitos y fosfatos.

Se preparan hirviendo el fósforo con disoluciones alcalinas; también se pueden preparar combinando directamente el ácido con las bases y algunos por doble descomposición.

Se caracterizan por la propiedad de desprender hidrógeno fosforado cuando se les calienta; porque hervidos con disoluciones alcalinas se transforman en fosfatos y desprenden hidrógeno, y por su acción reductora sobre ciertas sales metálicas, sobre todo en caliente; no precipitan por el agua de cal.

Algunos hipofosfitos tienen aplicación en Medicina.

450. Auhidrido fosforoso.—Ph₂O₃—Corresponde al anhidrido uitroso (N₂O₂). Es sólido, blanco, de olor aliáceo y volátil; cuando está completamente seco no enrojece el papel azul de tornasol; es muyávido de agua, absorbe la humedad atmosférica elevándose mucho la temperatura; cuando se le adiciona un poco de agua se transforma en acido fosforoso:

Ph₂O₅ + 3H₂O = 2PhO₂H₅ anhidrido, deido fosforoso.

Se prepara por la combustión lenta del fósforo en aire seco.

451. Acido fosforoso — PhO₃H₅. — Se presenta unas veces cristalizado y otras bajo la forma de un líquido espeso é incristalizable; su color es blanco, sabor ácido intenso; se disuelve en el agua y esta disolución concentrada, sometida á un descenso de temperatura, cristaliza; es muy delicuescente; el calor le transforma en ácido fosfórico, desprendiéndose fosforo tribídrico. Es un ácido bibásico enérgico que enrojece fuertemente las tinturas azules vegetales; absorbe el óxigeno libre ó combinado para transformarse en ácido fosfórico siendo por lo tanto muy reductor; precipita algunos metales de sus disoluciones salinas.

Se prepara por varios medios; por la acción del agua sobre el anhidrido; por la combustión lenta del fósforo en el aire húmedo, para lo cual se ponen cilindros de fósforo cologados dentro de tubos de vidrio afilados por uno de sus extremos, en un embudo y este á su vez sobre un frasco, cubierto todo con una campana de cristal cuya boca ó bocas estén abiertas, procurando que el aire contenido en su interior se mantenga húmedo constantemente, lo que se consigue colocando todo sobre un plato grande con agua; de los cilindros de fósforo comienza á gotear muy pronto un líquido que es ácido fosforoso diluido, que cae en el frasco, y aquellos van disminuyendo de volúmen hasta que desaparecen por completo pasado algún tiempo; se concentra después este liquido á la temperatura ordinaria El producto asi obtenido no es puro, puesto que se forma algo de ácido fosfórico; por esto se llamó ácido hipofosfórico y ácido fosfático, creyendo que era un ácido particular (1). También se prepara el ácido fosforoso por la acción del agua ssbre el tricloruro ó el tribromuro de fósforo.

452. Fosfitos.—PhO₃HM₂'.—Son las sales resultantes de la sustitución de los dos ó de uno de los átomos de hidrógeno básico del ácido fosforoso por los metales; hay por lo tanto fosfitos neutros (PhO₃HM₂') y ácidos (PhO₃H₂M₂') ó sea fosfitos bimetálicos y monometálicos. Los neutros son poco solubles en el agua, escepto los alcalinos; los ácidos son más solubles; el calor les descompone desprendiendo los primeros hidrógeno fosforado y los segundos hidrógeno libre; son sin embargo más estables que los hipofosfitos, conservándose sin alteración durante algún tiempo expuestos al aire húmedo; son bastante reductores.

Se preparan tratando las bases por el acido fosforoso y los insolúbles por doble descomposición.

Se caracterizan por la propiedad de desprender hidrógeno, ó fosfamina, cuando se les calienta; hervidos con los álcalis no se transforman en fosfatos;

⁽¹⁾ Según los trabajos de Salzer parece que existe realmente un ácido intermediarie entre el fosforoso y el fosfórico al cual denomina ácido hipofosfórico (PhOzH) cuyo anhidrido será Ph2O3, es decir, de la misma fórmula que el antiguo ácido fosfático. El ácido hipofosfórico contenido en el líquido resultante de la combustión lenta del fósforo procederá de la oxidación del ácido fosforoso en contacto del aire.

dan precipitados blancos con el agua de cal, con el nitrato mercurioso y con el acetato de plomo; precipitan también en frio el oro, la plata y el mercurio de sus disoluciones salinas y al cobre por el calor.

453. Anhidrido fosfórico.-Ph.Os.-Corresponde al anhidrido nítrico (N2O2). Es sólido, amorfo, no tiene olor á no ser que contenga algo de anhidrido fosforoso, de color blanco como la nieve; es delicuescente, echado sobre agua produce un ruido como el de un hierro caliente y se disuelve en ella, elevándose mucho la temperatura; en esta acción se producen 20,8 calorías; algunas veces permanece una porción de él durante una hora sin disolverse en el agua; en esta disolución existen los ácidos que mas adelante se dirá; cuando está bién seco no enrojece el papel azul de tornasol; los cuerpos oxidantes no le alteran, los reductores le desoxidan.

Se combina con el agua dando origen à tres àcidos diferentes según el número de moléculas de aquella con que se une:

con una, el ácido metafosfórico (Ph.O. + H.O = 2PhO.H)

» pirofosfórico (Ph₂O₅+2H₂O=Ph₂O₇H₄) dos, tres, orthofosfórico (Ph.O. +3H.O =2PhO4H3).

Se prepara quemando el fósforo en aire ó en oxígeno secos, para lo cual se coloca debajo de una gran campana de cristal (fig. 90),



puesta sobre un plato de cristal ó de porcelana, una capsulita con un trozo de fósforo bién seco al que se hace arder; la campana se llena de humos blancos y poco á poco se van depositando sóbre el plato copos blancos de anhidrido fosfórico que se recogen y guardan en frascos bien cerrados. La operación practicada de esta manera no es continua; se puede disponer el aparato de modo que se renueven en él constantemente el aire Fig. 90.—Preparación del anhidrido fos- y el fósforo á medida que este se Va

Se emplea como deshidratante por la gran afinidad que tiene para el agua, 454. Acido fosfórico normal ú ordinario. - (ácido ortho-fosfórico.-PhO4H3-Essólido, cristaliza en prismas grandes, trasparentes, incoloros y muy claros, no tiene olor y su sabor es muy

àcido; se disuelve en el agua; à 213º se transforma en àcido pirofosfórico perdiendo una molécula de aquella; al rojo pierde dos molèculas y se transforma en ácido metafosfórico. Es un ácido tribásico muy enérgico, cuyos tres átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por los metales, produciéndose los fosfatos ordinarios ú orthofosfatos. Su disolución no precipita por el cloruro bárico, por el nitrato de plata, ni por el cloruro férrico, pero si se le añade una base dá precipitado blanco con el cloruro bárico, amarillo con el nitrato argéntico y amarillo parduzco con el cloruro férrico; este ácido no coagula la albúmina.

Se prepara tratando el fósforo por el ácido nítrico; para ello se ponen en una retorta (fig. 91) ácido nítrico y trozos de fósforo que se

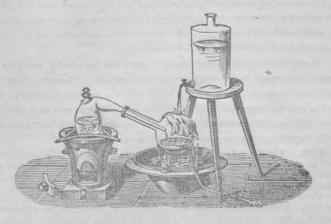


Fig. 91.—Preparación del ácido fosfórico.

agregan poco à poco; la retorta comunica con un recipiente enfriado por un chorro de agua; se calienta con precaución y el fósforo es oxidado por el ácido nítrico, formándose ácido fosfórico y desprendiéndose abundantes vapores nitrosos; parte del ácido nítrico destila condensándose en el recipiente y se le vuelve à la retorta, repitiendo esta operación hasta que todo el fósforo se ha disuelto. La disolución se concentra en una cápsula de platino hasta consistencia de jarabe y después se la coloca dehajo del recipiente de una máquina neumática, sobre ácido sulfúrico, para que cristalice el ácido fosfórico.

Puede también prepararse por la acción del agua sobre el penta-

cloruro de fúsforo (391); descomponiendo el fosfato monocálcico por el ácido sulfúrico ó tratando el fosfato bárico por ácido dicho.

Se emplea alguna vez como reactivo y en Medicina bajo la forma de limonada fosfórica.

455. Orthofosfatos ó fosfatos ordinarios.—PhO₄M'₃.—Se derivan de la sustitución de todo ó de parte del hidrógeno del ácido orthofosfórico por los metales; pueden ser monometálicos (PhO₄H₂M') bimetálicos (PhO₄HM'₂) y trimetálicos (PhO₄M'₃) según que contengan uno, dos ó tres átomos de metal, y también mixtos, si los átomos de hidrógeno son reemplazados por metales diferentes. Muchos de ellos se encuentran en la naturaleza. Los trimetálicos y bimetálicos son insolubles en el agua, escepto los alcalinos; los monometálicos son todos solubles; los insolubles en el agua se disuelven en los ácidos porque se transforman en monometálicos; los trimetálicos no se alteran por la acción del calor; los bimetálicos se transforman en pirofosfatos y los monometálicos en metafosfatos. Se preparan tratando las bases ó los carbonatos por el ácido orthofosfórico y también por doble descomposición.

Se caracterizan porque con el nitrato de plata dan los solubles, precipitado amarillo de canario de orthofosfato triargéntico, soluble en el amoniaco y en el ácido nítrico; con el sulfato de magnesio y el amoniaco, precipitado cristalino de fosfato amónico-magnésico; con el molibdato amónico disuelto en el ácido nítrico, precipitado amarillo característico que es un compuesto de ácido molíbdico, de ácido fosfórico y amoniaco; esta reacción es muy sensible.

456. Acido pirofesíórico.—Ph₂O,H₄.—Es sólido, unas veces se presenta en una masa vitrea blanda y otras opaco, blanco y cristalino; se disuelve en el agua; el calor le descompone separando una molécula de agua y transformándole en ácido metafosfórico; hirviendo sus disoluciones se convierte en ácido orthofosfórico. Es un ácido bastante enérgico y tetrabásico; su disolución no precipita por el cloruro bárico, ni el por nitrato de plata y no coagula la albúmina; neutralizándole más ó menos completamente con una base, dá precipitados blancos con el cloruro bárico y el nitrato argéntico.

Se prepara tratando el pirofosfato de plomo, puesto en suspensión en el agua, por ácido sulfhídrico; se forma sulfuro de plomo insoluble y ácido pirofosfórico que queda en disolución y se concentra

lesnués.

 $Ph_2O_7Ph_2' + 2SH_2 = 2SPb + Ph_2O_7H_4$ pirofosfato ácido pirofósfórico.

457. Pirofosfatos.—Ph₂O₇M'₄.—Resultan de la sustitución de todo ó parte del hidrógeno del ácido por un metal ó por metales diferentes y pueden ser *mono*, bi, tri ó tetrametálicos. Los tetrametálicos son insolubles en el agua, escepto los alcalinos; los otros són más ó menos solubles en ella; el calor des-

compone algunos transformándoles en metafosfatos: calentados con agua pasan á orthofosfatos. Se preparan neutralizando el ácido pirofosfórico por las bases, por la acción del calor sobre los orthofosfatos y por doble descomposición.

Se caracterizan los solubles porque dan precipitado blanco con el cloruro de bario; con el nitrato de plata, pirofosfato argéntico, blanco, soluble en el amoniaco y en el ácido nítrico.

458. Acido metafosfórico.—PhO₃H.—Es sólido, trasparente, vítreo é incristalizable; no tiene color, ni olor y su sabor es muy ácido; se disuelve mucho en el agua y es delicuescente; se volatiliza completamente al rojo y en parte se descompone, formándose anhidrido fosfórico; hirviéndole con agua se transforma en ácido orthofosfórico; es un ácido monobásico bastante enérgico, precipita en blanco con el cloruro bárico y el nitrato argéntico y coagula la albúmina.

Se prepara tratando el metafosfato de plomo, puesto en suspensión en el agua, por el ácido sulfhídrico; se forma sulfuro de plomo negro é insoluble y ácido metafosfórico que queda en disolución y se concentra:

459. Metafosfatos.—PhO₅M'—Resultan de la sustitución del átomo de hidrógeno del ácido por los metales. Unos cristalizan y otros són amorfos; son insolubles en el agua escepto los alcalinos y el metafosfato de plomo que se disuelve en el agua hirviendo; se funden por la acción del calor; los ácidos, aún los poco enérgicos, les descomponen. Se preparan tratando el ácido metafosfórico por las bases; por calcinación de los orthofosfatos y por doble descomposición.

Se caracterizan porque dán precipitado blanco con el cloruro de bario y con el nitrato de plata.

460. Sulfuros de fósforo.—Estos cuerpos no están bién estudiados. Se conoce un protosulfuro de fósforo (súlfido hipofosforoso) SPh₂, un trisulfuro (súlfido fosforoso) S₂Ph₂ y un pentasulfuro (súlfido fosfórico) S₂Ph₃, que corresponden á los compuestos respectivos de fósforo y oxígeno: además se ha indicado la existencia de un subsulfuro, SPh₄ y de un persulfuro, S₁₂Ph₂. Se forman por la acción directa del fósforo sobre el azufre.

Existen también algunos seleniuros de fósforo.

Combinaciones del arsénico con el oxígene.

461. Anhidridos y ácidos del arsénico.—Se conocea dos anhidridos, el anhidrido arsenioso (As,O₈) y el anhidrido arsénico (As,O₈) correspondientes á los anhidridos nitroso y fosforoso, nítrico y fosforico. Creen

37

algunos que el arsénico forma además un suboxido, cuando se oxida por la acción del aire húmedo, pero no está bién determinada la existencia de este cuerpo, que otros suponen es una mezcla de anhidrido arsenioso y de arsénico metálico, por la facilidad con que se desdobla en estos dos cuerpos cuando se le trata por los ácidos débiles ó por los álcalis.

Los anhidridos forman los dos ácidos correspondientes que son, el ácido ar senioso (${\rm AsO_3H_3}$) y el ácido ar sénico (${\rm AsO_4H_3}$), correspondientes á los ácidos fosforoso y orthofosfórico y que así como á estos se les supone derivados de la fosfamina por oxidación, á aquellos se les puede suponer derivados de la misma manera, de la arsenamina.

ANHIDRIDO ARSENIOSO. - As, Oz.

Peso molecular 198.

- **462.** Estado en la naturaleza.—Este cuerpo conocido con el nombre de arsénico blanco, y con algún otro, se encuentra algunas veces en la naturaleza en cristales, acompañando á los minerales de niquel y de cobalto.
- **463. Propiedades físicas.**—Es sólido y puede presentarse cristalizado y amorfo; cristaliza en octaedros y en prismas rectos romboidales, es por lo tanto dimorfo. El amorfo es trasparente ó por lo menos traslúcido, incoloro ó ligeramente amarillento; no tiene olor; su sabor es acre y nauseabundo; su densidad 3,7385; es más soluble en el agua y en el alcohol que el cristalizado. á la temperatura de 13º se disuelven 4 partes del anhidrido en 100 de agua.

Esta variedad del anhidrido arsenioso es poco estable; poco à poco se vá volviendo opaco desde la superficie al centro, convirtiéndose en unas masas opacas blancas que se asemejan à la porcelana (anhidrido arsenioso porcelana ó porcelánico) cuya transformación es debida al tránsito del estado amorfo al cristalino, con desprendimiento de calor, puesto que las masas opacas de este anhidrido están formadas por la yustaposición de cristales octaédricos muy diminutos. A veces esta transformación se verifica en poco tiempo, como sucede cuando se disuelve la variedad vitrea en ácido clorhídrico hirviendo; por enfriamiento se depositan cristales octaédricos cuya formación vá acompañada de ráfagas luminosas bién perceptibles en la oscuridad, hecho que no tiene lugar cuando se disuelve en el ácido clorhídrico la variedad cristalizada.

No existe conformidad acerca de la causa de esta transformación, que para unos químicos es independiente del contacto del aire húmedo y que otros creen es necesario dicho contacto para que se verifique. En esta modificación hay cambios en la densidad y en el calórico específico; la densidad del anhidrido arsenioso opaco es 3,699; también disminuye su solubilidad en el agua y en el alcohol; 100 de agua á 13º no disuelven más que 1,2 á 1,3 partes de anhidrido arsenioso cristalizado.

Por la acción del calor se funde, siempre que la presión sea mayor que la ordinaria, y al solidificarse se obtiene la variedad vítrea; es volátil y su vapor se condensa en la forma prismática ó en la octaédrica según que el recipiente en que se verifica la condensación esté á unos 250° ó frío; otras veces se condensa en un polvo muy fino que se llama harina ó flores de arsénico.

- 464. Propiedades químicas.- Este cuerpo es más bién electro-negativo que electro-positivo, sin embargo, en algunas circunstancias funciona como una base, asemejándose á ciertos trióxidos metálicos; tal sucede en el tartrato arsenioso-polásico correspondiente al tartrato antimónico-potásico. Es un veneno muy energico que produce inflamaciones y ulceraciones de la mucosa del estómago y de los intestinos y perfora rápidamente sus paredes; se combaten sus efectos provocando el vómito y administrando los hidratos férrico y magnésico, preparados por precipitación, Los cuerpos reductores le transforman en arsénico metálico y con el hidrógeno forma arseniuro trihidrico; los oxidantes por el contrario le hacen pasar á ácido arsénico, si actúan en presencia del agua; el ácido sulfhídrico precipita súlfido arsenioso cuando se le hace obrar sobre disoluciones de anhidrido arsenioso; el amoniaco cáustico le disuelve, pero dejada la disolución al aire, à medida que se vá desprendiendo el gás amoniaco se vá depositando en cristales octaédricos.
- **465. Preparación**. Se prepara tostando el mispickel (sulfoarseniuro de hierro) y otros arseniuros y sulfo-arseniuros; el arsénico se transforma en anhidrido arsenioso que se condensa en unas cámaras convenientemente dispuestas. Se le purifica sublimândole nuevamente.
- 466. Sintesis.—Se ha determinado su composición oxidando una cantidad conocida de arsénico y se ha deducido que su fórmula es As₂O₂. También se ha deducido de la del cloruro de arsénico que

por la acción del agua se transforma exactamente en anhidrido arsenioso y ácido clorhidrico;

$$2Cl_sAs + 3H_2O = 6ClH + As_2O_5$$
.

- 467. APLICACIONES —Se emplea en Química como reactivo en algunas determinaciones cuantitativas; en Medicina se prescribe como medicamento en dósis muy pequeñas; en la industria usan este cuerpo para la fabricación del flint-glass y de algunas materias colorantes, como el verde de Scheele; se emplea también para matar los ratones por lo que ha recibido el nombre vulgar de piedra de mata ratones.
- 468. Acido arsenioso.—AsO₃H₃.—Se supone que este cuerpo es el que se forma cuando el anhidrido se disuelve en el agua y al cual debe dicha disolución la propiedad de enrojecer la tintura azul de tornasol, de neutralizar á los álcalis cáusticos y de descomper los carbonatos á la temperatura de la ebullición; es reductor porque tiende á pasar á ácido arsénico y esto explica algunas de sus reacciones. No se le ha obtenido aislado pues cuando se concentran sus disoluciones se descompone y se depositan cristales de anhidrido arsenioso. Más conocidos, aunque no completamente, son sus derivados los arsenitos.
- 469. Arsenitos AsO₅M'₅. Resultan de la sustitución del hidrógeno del ácido arsenioso por los metales; pueden ser trimctálicos (AsO₅M'₅) bimetálicos (AsO₅HM'₂) y monometálicos (AsO₅H₂M'). Son insolubles en el agua escepto los de los metales alcalinos; se descomponen por el calor, unos en anhidrido arsenioso y óxido metálico, otros se transforman en arseniatos y alguno (el de plata) deja el metal libre. Se preparan los alcalinos tratando la base por el anhidrido arsenioso; los demás por precipitación.

Se caracterizan porque sus disoluciones dán precipitado amarillo de súlfido arsenioso con el gás sulfhídrico; con el nitrato argéntico amoniacal dán también precipitado amarillo de arsenito de plata; con el sulfato cúprico forman un precipitado verde de arsenito de cobre, que se conoce con el nombre de verde de Scheele. Calentados con un cuerpo reductor dejan desprender arsénico metálico que forma anillos en los tubos de vidrio.

470. Anhidrido arsénico. — As₂O₅. — Es sólido, amorfo, blanco, poco soluble en el agua y al rojo se descompone en anhidrido arsenioso y oxígeno; no dá reacción ácida con el papel azúl de tornasol; los cuerpos reductores lo transforman en anhidrido arsenioso y hasta en arsénico metálico, y el hidrógeno en arsenamina; con el agua forma ácido arsénico cuya transformación la experimenta también por la acción prolongada del aire húmedo. Se prepara deshidratando el ácido arsénico à la temperatura del rojo sombra:

$$2AsO_4H_3 = 3H_2O + As_4O_5$$
.

471. Acido arsénico.-AsO4Hx.-Este cuerpo, llamado tam-

bién ácido ortho-arsénico, por analogía con el ácido orthofosfórico (PhO₄H₅), es sólido, cristaliza en prismas trasparentes, incoloros, de sabor metálico y muy cáustico y solubles en el agua: á la temperatura de 150° pierde una molécula de agua, transformándose en un ácido que la recibido el nombre de piro-arsénico ó para-arsénico (As₂O₇H₄) análogo al pirofosfórico (Ph₂O₇H₄); á 200° pierde otra molécula de agua y se transforma en ácido meta-arsénico (AsO₃H) correspondiente al ácido metafosfórico (PhO₃H); por último á 300° pierde la última molécula de agua quedando reducido á anhidrido arsénico. Es un ácido tribásico enérgico, enrojece fuertemente las tinturas azules vegetales; es muy venenoso y su disolución concentrada produce, cuando se la coloca sobre la piel, una ampolla que después origina una úlcera muy dolorosa y de difícil curación.

Se prepara oxidando el anhidrido arsenioso por el ácido nítrico ó el agua régia; la reacción que se produce es muy viva; se evapora el líquido hasta sequedad, se disuelve el resíduo en agua destilada y se evapora nuevamente la disolución hasta consistencia de jarabe; dejándole después en una atmósfera seca, cristaliza el ácido arsénico.

Se emplea en la estampación de algunos tejidos y para preparar algunos colores derivados de la anilina.

472. Arseniatos — AsO₄M'₂. — Pueden ser, como los fosfatos correspondientes, tri, bi y monometálicos. Son insolubles en el agua escepto los de los metales alcalinos; los monometálicos (arseniatos ácidos) son todos solubles; los arseniatos bimetálicos de bario, estroncio y calcio se disuelven en presencia de las sales amónicas; los cuerpos reductores les transforman en arseniuros y alguna vez en arsénico metálico. Se preparan neutralizando el ácido por las bases y los insolubles por precipitación.

Se caracterizan porque dán con el nitrato de plata un precipitado de arseniato de plata, de color rojo de ladrillo, soluble en el amoniaco y en el ácido nítrico; con el sulfato de cobre dán precipitado de color azúl pálido; con el sulfato de magnesio y el amoniaco forman el arseniato amónico-magnésico, cristalino, insoluble é isomorfo con el fosfato amónico-magnésico.

Combinaciónes del arsénico con el azufre, selenio y teluro.

473. Se conocen tres sulfuros de arsénico; los súlfidos hipo-arseniose, arseniose y arsénico. 474. Súlfido hipoarsenioso.—S₂As₂—Este cuerpo, que por su fórmula corresponde al hióxido de nitrógeno (N₂O₂), es conocido además con los nombres de *rejalgar*, *sandaraca* y *bisulfuro de arsénico*. Se encuentra en la naturaleza en varias localidades; es sólido, cristaliza en prismas romboidales oblicuos, algo trasparentes, de color rojo anaranjado, de aspecto resinoso, inodoro é insipido; su densidad es 3,4 à 3,6; no se disuelve en el agua; el calor le funde primero y despues le volatiliza. Es un sulfuro electro-negativo que puede unirse à los sulfuros básicos formando *hiposulfoarsenitos*; es menos nocivo que el anhidrido arsenioso; arde en contacto del oxígeno con una llama azulada transformándose en los anhidridos sulfuroso y arsenioso; el ácido clorhidrico apenas le ataca, con el sulfúrico concentrado y caliente produce agua, gás sulfuroso y anhidrido arsenioso; el nítrico y agua regia le transforman en los ácidos arsénico y sulfúrico; fundido con un nitrato forma una mezcla de arseniato y sulfárico;

Se prepara fundiendo en un crisol una mezcla de arsénico metáli-

co v de azufre ó de trisulfuro de arsénico.

475. Súlfido arsenioso.—S₃As₄.—Corresponde al anhidrido arsenioso; recibe los nombres de *oropimente*, de *trisulfuro de arsenico* y de *anhidrido sulfoarsenioso*. Existe en la naturaleza; es sólido, cristaliza en prismas como los del rejalgar y otras veces en escamas pequeñas; su color es amarillo de oro y es lustroso; no tiene olor ni sabor; su densidad 3,4 á 3,6; no se disuelve en el agua, sin embargo recién obtenido por precipitación se disuelve algo en el agua hirviendo; se funde y se volatiliza sin descomponerse.

Es tambien de carácter electro-negativo y se combina con los sulfuros básicos formando sulfosales, que reciben el nombre de sulfoarsénitos, de constitución análoga á los arsénitos. Cuando se le calienta en contacto del aire, arde con llama azul pálida; es venenoso
aunque no tanto como el anhidrido arsenioso; los ácidos clorhídrico
sulfúrico y nítrico y el agua régia, actúan sobre el trisulfuro de arsénico como sobre el rejalgar; el amoniaco le disuelve formándose
sulfo-arsenito amónico.

Se puede preparar por vía seca y por vía húmeda; por vía seca, fundiendo una mezcla de arsénico y de azufre, ambos en polvo; por vía húmeda, precipitando por el hidrógeno sulfurado una disolución de anhidrido arsenioso ó de un arsenito, en el ácido clorhídrico.

476. Sulfido arsénico.—S₈As₂.—Corresponde al anhidrido arsénico; se le conoce con los nombres de pentasulfuro de arsénico y de anhidrido sulfo-arsénico; no se le ha encontrado en la naturaleza. Es sólido, amorfo, amarillo, insoluble en el agua, fusible y volátil; es electro-negativo, forma con los sulfuros básicos, sulfuros dobles llamados sulfo-arseniatos y funciona en las reacciones de una manera análoga que el anterior. Se prepara fundiendo el trisulfuro con azufre

ó el precipitado que se forma cuando se pasa una corriente de hidrógeno sulfurado por una disolución de ácido arsénico.

477. Seleniuros de arsénico.—Se conocen dos; el triseleniuro (Se,As,) y otro de la fórmula (Se,As,2) que no tiene su corres-

pondiente entre los sulfuros.

478. Telururos de arsénico.—Se conoce el bitelururo (Te₃As₂) y el tritetururo (Te₃As₂) correspondientes al bisulfuro y trisulfuro.

Combinaciones del antimonio con el oxígeno.

- 479. Óxidos de antimonio.—Se estudian tres que son, el anhidrido antimonioso (Sb₂O₅) el tetraóxido de antimonio (Sb₂O₄) y el anhidrido antimónico (Sb₂O₅); el primero y último corresponden á los anhidridos nitroso, fosforoso y arsenioso y nítrico, fosfórico y arsenico respectivamente; el segundo corresponde al peróxido de nitrógeno (N₂O₄). Los dos anhidridos reaccionando con el agua producen los hidratos correspondientes, que son considerados como los ácidos antimonioso y antimónico.
- 480. Anhidrido antimonioso -Sb.O. -Este cuerpo llamado tambien sexquióxido de antimonio, se encuentra en la naturaleza constituyendo-el mineral denominado valentinita. Es sólido, cristaliza en prismas rectos rombales y en octaedros, siendo isodimorfo con el anhidrido arsenioso (18); su color es blanco nacarado á veces con un finte amarillento, sobre todo calentándole; se disuelve muy poco en el agua; à la temperatura del rojo se funde y à mayor temperatura se volatiliza, condensándose su vapor en cristales prismáticos que tienen brillo argéntino y que se entrecruzan unos con otros formando las flores argentinas de antimonio. Cuando actúa sobre las bases poderosas funciona como el anhidrido de un ácido poco enércico, formando los antimonitos y como un óxido básico con los ácidos enérgicos, originando las sales de autimonio; los cuerpos reductores le transforman en antimonio metálico y con el hidrógeno puede formar el antimoniuro tribidrico; los oxidantes le convierten en tetraóxido de antimonio ó en anhidrido antimónico; por esta razón cuando se le calienta en contacto del aire, arde como la yesca y se transforma en aquel óxido; el agua se combina con él, pero no forma el ácido antimonioso normal (SbO_xH_z) sino el meta-antimonioso (SbO₂H); los hidrácidos le disuelven formando las sales halógenas correspondientes y con los oxácidos forma sales anfídeas; no es soluble en el ácido nítrico.

)

Se prepara calcinando el antimonio metàlico en un crisol al que tenga acceso el aire para que se oxide y los vapores del óxido se condensan en las paredes del crisol, formando las flores argentinas de antimonio. Puede prepararse también vertiendo una disolución de tricloruro de antimonio, sobre otra hirviendo de carbonato sódico.

Se emplea en Medicina,

481. Acido antimonioso.—SbO₂H.—Antimonitos.—SbO₂M'.—Corresponde por su fórmula al ácido nitroso (NO₂H); no se conoce el ácido antimonioso normal ó hidrato antimonioso (SbO₂H₃) pierde con facilidad una molécula de agua transformándose en anhidrido. Se prepara tratando una disolución de tricloruro de antimonio por otra, que esté fria, de carbonato de sodio. Reacciona sobre las bases formando

los antimonitos que son sales muy poco importantes.

482. Tetra-óxido de antimonio.—Sb₂O₄.—Este cuerpo llamado tambien antimoniato de antimonio, existe en la naturaleza formando el mineral denominado cervantita. Es blanco ligeramente amarillento, cuyo color se hace más intenso por el calor; tiene por densidad 6,68; insoluble en el agua; el calor no le funde, ni le descompone; los ácidos separan de él el óxido antimonioso y con las bases forma antimoniato, y antimonito, de donde resulta que se le puede considerar formado por

 $Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4$

Con el agua forma un hidrato, $Sb_2O_4 + H_2O = Sb_2O_5H_2$.

Se prepara calcinando el anhidrido antimonioso ó el antimónico en contacto del aire; el primero toma un átomo de oxígeno, el segun-

do le desprende, transformándose ambos en tetra-óxidos.

483. Anhidrido antimónico.—Sb₂O₅.—Se le conoce también con el nombre de penta-óxido de antimónio. Es sólido, blanco ligeramente amarillento; su densidad 6,6; no se disuelve en el agua ni en los ácidos; el calor le descompone convirtiéndole en tetra-óxido.

Se prepara calcinando su hidrato.

484. Acidos antimónicos. — Se conocen el ácido meta-antimónico (SbO₃H) correspondiente á los ácidos nítrico (NO₃H) y meta-fosfórico (PnO₃H) y que se llama tambien ácido mono-antimónico ó antimónico ordinario; el ácido parantimónico (Sb₂O₃H₄) correspondiente al pirofosfórico (Ph₂O₃H₄) y que por esta razón recibe tambien el nombre de piro-antimónico; el ácido orthoantimónico (SbO₄H₂) es tan inestable que cuando se intenta aislarle se transforma en ácido meta-antimónico, perdiendo dos moléculas de agua.

El ácido meta-antimónico, es sólido, pulverulento, suave al tacto, blanco, muy poco soluble en el agua, á la que dá reacción ácida, el calor le transforma en anhidrido antimónico; los ácidos no le disuelven y con las bases forma los antimoniatos. Se prepara tratando el an-

timonio en polvo por el ácido nítrico.

El ácido parantimónico (llamado meta-antimónico por Fremy) es también un polvo blanco, insoluble en el agua y en los ácidos, que por el calor se transforma primero en ácido metantimónico y despues en el anhidrido; con las bases forma parantimoniatos. Se prepara descomponiendo un parantimoniato por un ácido ó el pentacloruro de

antimonio por el agua. Es muy inestable transformándose expontáneamente en ácido meta-antimónico.

- 485. Antimoniatos. SbO, M,'. Algunos corresponden á esta fórmula y son verdaderos ortho-antimoniatos; otros se derivan de los ácidos metantimónico y parantimónico. Son poco solubles en el agua, siéndolo menos el de sodio que el de potasio.
- 486. Oxisales de antimonio.-El óxido de antimonio neutraliza à los àcidos formando las sales correspondientes; para explicar la constitución de algunas de estas, que difiere de la de otras anàlogas, se ha admitido que existe en ellas un radical, el antimonilo (SbO) monodínamo, y que reemplaza al hidrógeno de los ácidos.

Las sales más importantes que forma el antimonio con los ácidos

ya estudiados son los sulfatos, los nitratos y los fosfatos El sulfato neutro de antimonio (SO₄)₃Sb₂"', es sólido, cristalizado en agujas muy pequeñas de color blanco, soluble en un esceso de ácido sulfúrico; se descompone por la acción del agua que le transforma en sulfato básico. Se prepara tratando el antimonio por el ácido sulfúrico concentrado, se desprende gas sulfuroso y por enfriamiento se depositan cristales de trisulfato de antimonio.

El nitrato de antimonio resulta de la acción del ácido nítrico sobre el hidrato antimonioso; el agua le descompone pasando primero á nitrato básico y separándose por último todo el ácido nitrico del oxido

El fosfato de antimonio es sólido, cristaliza en prismas muy pequeños y se prepara tratando el óxido de antimonio por el ácido fosfórico. Haciendo reaccionar una disolución de fosfato sódico sobre otra de óxido de antimonio en el ácido clorhídrico se obtiene un precipitado blanco de fostato de antimonio al que se atribuye la fórmula Pho.Sb."

487. Caractéres de las sales de antimonio.-No precipitan por el ácido clorhídrico; con el sulfhídrico dan precipitado rojo anaranjado de sulfuro de antimonio, soluble en los sulfuros alcalinos; con la potasa ó la sosa precipitado blanco, soluble en un exceso de reactivo y en el ácido tartárico.

Sulfures, selemiures y telurures de antimonio.

488. Súlfido antimonioso. — (trisulfuro de antimonio).— SzSbz.-Se halla en la naturaleza constituyendo el mineral llamado estibina ó antimonio gris. Es sólido, cristaliza en prismas romboidales largos y delgados que se unen formando una especie de haz, otras veces se presenta amorfo; su color es gris acerado con brillo metálico y cuando está hidratado es de color anaranjado; su densidad 4,62; muy frágil, pudiéndosele reducir à polvo con facilidad; el calor le funde antes del rojo, al rojo blanco se volatiliza sin descomponerse.

Es de carácter electro-negativo y se le puede considerar como el anhídrido del ácido sulfo-antimonioso (${\rm SbS_3H_3}$) hipotético; forma con los sulfuros electro-positivos, sulfuros dobles ó sulfosales (sulfo-antimonitos ${\rm SbS_3M_3}$). Por esta razón se disuelve el trisulfuro de antimonio, mejor el hidratado, en los sulfuros alcalinos, hecho que se utiliza en la análisis química. Calcinado en contacto del aire, parte de su azufre se quema produciéndose óxido de antimonio, que con el sulfuro no descompuesto forma un oxisulfuro de antimonio fusible, que al solidificarse toma el aspecto de un vidrio (vidrio de antimonio) algo traslucido, más ó menos rojizo según las cantidades relativas de óxido y de sulfuro que contiene y que los antiguos denominaron azafrán de metales; con el ácido clorhídrico desprende gas sulfhidrico (234); el ácido sulfúrico le transforma en sulfato de antimonio y anhidrido sulfuroso; con el ácido nítrico forma óxido y sulfato de antimonio; el agua régia le disuelve.

Se puede preparar fundiendo antimonio metálico ó el óxido de antimonio con azufre; generalmente lo que se hace es purificar la estibina natural fundiéndola para separar la ganga, constituyendo entonces el producto conocido con el nombre de antimonio crudo. Haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado por una disolución de óxido de antimonio en ácido clorhídrico ó en otro ácido cualquiera, el sulfuro de antimonio se precipita de color anaranjado.

Es un cuerpo de bastantes aplicaciones, puesto que de él se extraen el antimonio metálico y casi todos sus compuestos, entre ellos el *kermes mineral* que es un sulfuro amorfo de antimonio, de color pardo rojizo, que contiene mezclados en cantidades variables antimonito sódico y algo de sulfuro de sodio.

489. Súlfido antimónico — (pentasulfuro de antimonio).— S₃Sb₂ — Este cuerpo llamado también persulfuro de antimonio, es considerado por algunos como una mezcla de trisulfuro y de-azufre, por la circunstancia de que tratado por el sulfuro de carbono, se disuelve una parle de su azufre quedando reducido à trisulfuro; también por el calor experimenta la misma transformación, sin embargo, existen los sulfo-antimoniatos, como el de sodio, que cuando se les trata por un àcido dejan precipitar un polvo amorfo anaranjado (azufre dorado de antimonio) que es considerado como un pentasulfuro de este metal; también se considera como tal al precipitado que forma el gás sulfhidrico en una disolución de pentacloruro de antimonio en el ácido tartárico; es un cuerpo que arde con llama en contacto del aire.

490. Seleniuros y telururos de antimonio.—Existen un triseleniuro (Se₂Sb₂) y dos telururos (Te₂Sb₂) y (Te₃Sb₃) que son verdaderas aleaciones de teluro y antimonio.

Combinaciones del bismuto con el oxígeno.

- 491. Oxidos é hidrato de bismuto.—Se conocen tres compuestos correspondientes á los de antimonio, á saber: un trióxido de bismuto (Bi₂O₂), un tetra-óxido (Bi₂O₄) y un penta-óxido (Bi₂O₅) 6 anhidrido bismútico, y además el hidrato de bismuto (BiO₂H) y el ácido meta-bismútico (BiO₂H).
- 492. Trióxido de bismuto.—Bi₂O₅.—Existe en la naturaleza formando el ocre de bismuto; es sólido, amarillo, más en caliente, su densidad 8,2, insoluble en el agua y fusible; los cuerpos reductores se apoderan de su oxígeno dejando el bismuto metálico; los oxidantes le transforman en ácido bismútico; se disuelve en los ácidos formando las sales de bismuto; con el agua forma el hidrato de bismuto (BiO₂H) que es un polvo blanco que se combina con las bases formando bismutios y con los ácidos, las sales correspondientes

Se prepara calcinando el bismuto en contacto del aire ó mejor hirviendo una sal de bismuto con un esceso de una lejía alcalina. El hidrato se obtiene precipitándole de sus disoluciones salinas por una

base.

493. Tetra-óxido de bismuto.—Bi₂0₄.—Este cuerpo, que tambien se ltama bismutato de bismuto, se forma cuando se calcina el

anhidrido bismútico, que pierde un átomo de oxígeno.

494. Anhidrido bismútico (penta-óxido de bismuto).—Bi₂O₅.—Es sólido, amorfo, de color pardo, insoluble en el agua con la que forma un hidrato (BiO₅H) que es el ácido bismútico; el calor le descompone transformándole en tetra-óxido de bismuto. Se prepara calcinando el ácido bismútico à 130° para que pierda una molécula de agua.

495. Acido bismútico.—BiO₃H.—Corresponde por su fórmula á los ácidos nítrico, meta-fosfórico y meta-antimónico. Se forma cuando se hace pasar una corriente de cloro por agua que tenga en suspensión hidrato de bismuto; se obtiene asi una mezcla de ácido bismútico y de hidrato de bismuto, que se trata por ácido nítrico para que disuelva á este, quedando como resíduo un polvo de color de sangre que es el ácido bismútico.

496. Oxisales de bismuto.—El óxido de bismuto tratado por los ácidos forma las sales correspondientes, de las que unas son neu-

tras y otras básicas.

Sulfatos de bismuto —Se conocen un sulfato neutro ($(SO_4)_3Bi_2$ ") que es blanco, cristalino y que por la acción del agua se descompone formando un sulfato básico ($(SO_4)_3Bi_2$ ", $2Bi_2O_3$) que se le puede considerar como un sulfato neutro del radical bismutilo ($SO_4(BiO)$). Se prepara el sulfato neutro tratando el metal por el ácido sulfúrico.

Existe además un sulfato ácido (SO4H (BiO), H2O) que se forma cuando se trata el nitrato de bismuto por el ácido sulfúrico en esceso.

Nitratos de Bismuro.—Se conocen uno neutro y dos básicos. El neutro $((NO_3)_3Bi''')$ cristaliza en prismas trasparentes, incoloros, que contienen cinco moléculas de agua de cristalización; el calor le descompone transformándole primero en subnitrato y despues en óxido, con

274 BORO.

desprendimiento de vapores nitrosos, de oxígeno y de nitrógeno; el agua le transforma en subnitrato, con separación de ácido nitrico:

 $(NO_3)_3Bi''' + 2H_2O = NO_5(HO)'_2Bi''' + 2NO_5H$

Se prepara el nitrato neutro tratando el metal por el ácido nítrico. El subnitrato (NO₅(HO)'₂Bi'') es un polvo blanco, insoluble, que se prepara tratando el nitrato neutro por mucha agua; se pone esta lechosa, formándose por el reposo un sedimento (magisterio de bismuto) que se deseca dándole la forma de conos pequeños (trociscos.)

Este cuerpo es muy usado en Medicina.

Se conocen además el fosfato, el arseniato, el arsenito, etc., de hismuto, que se preparan tratando una sal soluble de este metal por un fosfato, un arseniato, un arsenito, etc., solubles.

- 497. Caractéres de las sales de bismuto.—No precipitan por el ácido clorhídrico; con el sulfhídrico dan un precipitado negro de sulfuro de bismuto, insoluble en los sulfuros alcalinos; con los carbonatos alcalinos y con la potasa, la sosa ó el amoniaco, precipitado blanco, insoluble en un esceso de reactivo; con el yoduro potásico, precipitado pardo oscuro, soluble en un esceso de yoduro, etc.
- 498. Sulfuros, seleniuro y telururo de bismuto.—Se conocen dos sulfuros de bismuto, el bisulfuro (S₂Bi₂) y el trisulfuro (S₃Bi₂). El primero cristaliza en prismas rectos, de color blanco agrisado con brillo metálico, y se obtiene fundiendo una mezcla de metal y azufre. El segundo es también sólido, cristalizado en prisma con brillo metálico, que se puede obtener fundiendo las cantidades correspondientes de azufre y bismuto ó precipitando una sal de este metal por el hidrógeno sulfurado.

El seleniuro y el telururo de bismuto son poco importantes.

SEGUNDO GRUPO.

BORO-B" 6 Bo".

Peso atómico.... 11.

- 499 HISTORIA.—Conocido desde 1809 en que Gay-Lussac y Thenard descubrieron el boro amorfo. Los trabajos de Wöhler y de Sainte-Claire Deville acerca del boro, dieron por resultado el conocimiento de los diversos estados en que puede presentarse este cuerpo.
- 500. Estado en la naturaleza.—Existe en el ácido bórico y en algunos boratos; unido al cloro y al azufre formando cloruro y sulfuro de boro, que se desprenden en ciertas localidades.

501. Propiedades —Es sólido y se presenta en dos estados que son el cristalizado y el amorfo,

Boro Cristalizado.—Los cristales de boro corresponden al sistema prismático recto de base cuadrada y afectan la forma de octaedros regulares más ó menos modificados y con frecuencia de aristas curvas parecidos al diamante; son incoloros y trasparentes, otras veces tienen color amarillo y hasta rojo más ó menos oscuro; poseen un brillo, una refrangibilidad y una dureza comparables á las del diamante; su densidad es 2,68; el calor no le funde, ni le volatiliza, arde en el gas cloro y en los vapores de bromo cuando se pone en presencia de estos cuerpos á una temperatura elevada, formando cloruro ó bromuro de boro; el oxígeno y los demás cuerpos simples estudiados no se combinan directamente con el boro cristalizado, que resiste su acción á todas las temperaturas; tampoco es atacado por los ácidos, ni por las bases más poderosas.

Boro amorfo. - Es pulverulento y á veces forma terrones pequeños, de color verdoso oscuro, no tiene olor ni sabor, suave al tacto y se adhiere à los dedos y al papel; se disuelve en el agua à la que dà color amarillo oscuro, conduce mal el calor y la electricidad; sometido à una temperatura elevada su color se vuelve más oscuro, se hace áspero al tacto é insoluble en el agua; su carácter químico es el de ser reductor; se combina con el cloro, el bromo y el yodo á la temperatura ordinaria, aunque à veces necesita una temperatura elevada para arder en atmósferas de cloro ó de vapor de bromo; calentado al rojo arde en el oxígeno formando anhidrido bórico; con el azufre forma un sulfuro. La propiedad química mas notable del boro es la de combinarse con el nitrógeno (334) para formar el nitruro de boro, cuerpo blanco, amorfo é infusible; esta combinación se efectúa con desarrollo de calor y de luz, verificandose de una manera muy brillante cuando se calienta el boro en una atmósfera de óxido nítrico; es el único cuerpo de los que se conocen que calentado en el aire se combina con el oxígeno y el nitrógeno.

Los acidos fluorhídrico, clorhidrico y bromhídrico le atacan con desarrollo de calor y de luz, formando los compuestos correspondientes y desprendiendo hidrógeno; á la temperatura del rojo descompone el vapor de agua, transformándose en ácido bórico y dejando libre el hidrógeno; de una manera análoga actúa sobre el gas sulfhídrico.

502. Obtención.—El boro amorfo se obtiene reduciendo el anhidrido bórico por el sodio; se forma borato sódico y el boro queda libre:

$$2B_2O_3 + 6Na = 2BO_3Na_3 + 2B$$
. anhidrido sodio. borato sódico. boro. boro.

La operación se practica colocando en un crisol de hierro el anhidrido bórico recién fundido y reducido á polvo y el sodio cortado en trozos pequeños; se cubre la masa con sal comun y se calienta al rojo; se la echa despues de fria, en agua acidulada por el clorhídrico, en la que se disuelven el borato y el cloruro sódicos, quedando separado el boro que se recoge en un filtro, lavándole primero con agua acidulada y después con alcohol, que no le disuelven; se le deja secar sobre el mismo filtro á la temperatura ordinaria.

El boro cristalizado se obtiene por la acción del aluminio en esceso sobre el anhidrido bórico; se forma borato de aluminio y parte del boro queda libre:

$$2B_2O_3 + Al_2VI = (BO_3)_2Al_2 + 2B.$$
 anhidrido aluminio. borato de aluboro. minio.

Se coloca en un crisol de carbón, anhidrido bórico recién fundido, con aluminio en fragmentos pequeños; se calienta el crisol á una temperatura muy elevada para que una parte del aluminio reduzca al anhidrido bórico. Rompiéndole después de dejarle enfriar lentamente, se halla una masa formada por dos capas, una superior vítrea constituida por borato de aluminio y otra inferior con oquedades en la que hay el aluminio escedente, unas láminas exagonales de color amarillo rojizo y un gran número de cristales de color amarillo ó pardo unos y negros otros. Esta masa se trata primero por una lejía de potasa ó de sosa para formar un aluminato alcalino soluble y después por los ácidos clorhídrico, nítrico y fluorhídrico para disolver la alúmina, el hierro y el silicio procedentes de las impurezas de las sustancias empleadas y de la que constituye el crisol.

Las láminas exagonales amarillas que se consideraron en algún tiempo como una variedad de boro llamado grafitoideo, está demostrado por los trabajos de Wöhler y Sainte-Claire Deville que es un boruro de aluminio de la formula BAI. Tampoco son de boro puro los cristales amarillos ó pardos ni los de color negro, si no que están constituidos por combinaciones del boro con el aluminio y con el carbono.

Combinaciones del boro con el hidrógeno y con los cuerpos halógenos.

503. Boruro trihídrico.—BH₅.—Aunque no se ha conseguido aislarle en estado de pureza, se han indicado algunas de las propiedades de este cuerpo, que según parece es un gás, y no una sustancia sólida como había creido Reinitzer (117), combustible, ardiendo con llama verde que deja depositar manchas cuando se la corta con una cápsula de porcelana. Se produce haciendo actuar el ácido clorhidrico sobre el boruro de magnesio.

La existencia de este cuerpo establece una nueva analogía entre el boro y los metaloides nitrogenoideos que forman el primer grupo

de esta familia.

504. Tricloruro de boro —Cl₃B'''—Alguna vez se desprende este cuerpo en las erupciones volcánicas. Es líquido, trasparente, incoloro, fumante al aire, muy movible; su densidad 1,35, hierve á +17° siendo la densidad de su vapor 4,065 y referida al hidrógeno 58,608. El agua le descompone transformándole en los ácidos bórico y clorhídrico al que se deben los humos que emite en el aire húmedo:

$$Cl_{3}B + 3H_{2}O = BO_{3}H_{3} + 3ClH.$$

Se prepara haciendo actuar á una temperatura elevada el cloro seco sobre el boro amorfo, ó sobre una mezcla de anhidrido bórico y de carbón, calentada al rojo:

$$6Cl + B_{\bullet}O_{5} + 3C = 3CO + 2Cl_{5}B$$

se emplea para ello el aparato figura 92; en el tubo DE se coloca el boro amorfo sobre el que se hace pasar una corriente de cloro preparado en el matraz A, lavado en el frasco B y desecado en el tubo C; el cloruro de boro se condensa en un tubo F, rodeado de una mezcla frigorifica y se le recibe en un frasco H también enfriado.

505. Tribromuro de boro. — Br_sB — Es también líquido muy fluido; su densidad 2,69, hierve * 90° y es muy parecido al clo-

ruro. Se prepara como este.

506. Triflueruro de boro.—Fl_xB—Es gaseoso incoloro de olor sofocante, 2,3! veces más denso que el aire y 34 que el hidrógeno; un volúmen de agua disuelve 800 volúmenes de este gás; à la gran avidez que tiene para el agua se deben los humos blancos que desprende en el aire húmedo, la carbonización que experimentan el papel, el algodón y otras sustancias orgánicas en atmósferas de este gás y la acción deshidratante que ejerce sobre muchos cuerpos inorgánicos y orgánicos; no sirve para la combustión y es irrespirable; el agua puede descomponerle cuando obra en gran cantidad sobre él, formándose ácido bórico y ácido fluobórico ó hidrofluobórico:

$$2FI_5B + 3H_2O = BO_5H_5 + 3(FIH), FI_5B.$$

ác. hidrofluobórico.

El hidrógeno de este ácido puede ser sustituido por los radicales metálicos originándose los fluoruros dobles de boro y metal conocidos con los nombres de fluoboratos ó hidrofluoboratos.

El fluoruro de boro se prepara tratando el anhidrido bórico por el ácido fluorhidrico y mejor por una mezcla de fluoruro de calcio y ácido sulfúrico:

$$3 - 1 + 3Fl_2Ca + 1SO_4H_2 = 3SO_4Ca + 3H_2O + 2Fl_5B.$$
anhidrido fluoruro de bórico. calcio. sulfato de calcio. fluoruro de boro.

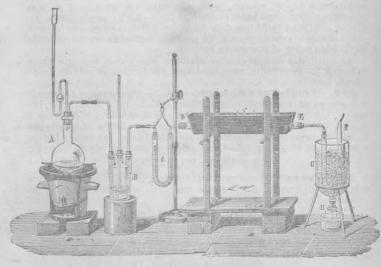


Fig. 92.—Preparación del tricloruro de boro.

La operación se practica en un matraz A (fig. 93) á cuya boca está adaptado un tubo B de desprendimiento, bien seco, para conducir el gas á la probeta c colocada en la cuba hidrargiro-neumática.

Compuestos del boro con los cuerpos anfigenos.

507. El boro forma con el oxígeno un solo compuesto, el anhidrido bórico, que reaccionando con el agua origina el ácido bórico; con el azufre forma el trisulfuro de boro.

508. Anhidrido bórico. $-B_2O_3$ —Es sólido, incristalizable, incoloro, trasparente como el vidrio, pero pronto pierde la trasparencia tomando el aspecto de cristal cuajado; su densidad 1,83; al rojo oscuro se pone pastoso, à mayor temperatura se convierte en un liquido fluido y al calor de los hornos donde se cuece la porcelana se

volatiliza sin descomponerse; el aire húmedo le hace perder su trasparencia, transformándole en

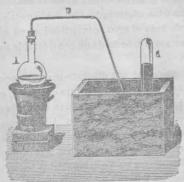


Fig. 93 -Preparación del trifluoruro de boro.

ácido metabórico (BAO, He); el agua se combina cou él formando ácido bórico; en esta combinación se producen 136

 $B_2O_3 + 3H_2O = 2BO_3H_3$.

Se prepara deshidratando el ácido bórico por el calor en un crisol de platino; la masa fundida se vierte en una cáp. sula de plata y se guarda en frascos bien cerrados.

Se emplea en análisis química como fundente y para el reconocimiento de algunos óxidos metálicos por via seca, fundándose en la propiedad que tiene de disolverlos dando vidrios de colores diversos y característicos. Ebelmen se sirvió de la propiedad que tiene este cuerpo de ser volatil al rojo blanco para obtener artificialmente algunos minerales como el corindon y el rubí espinela (15). Saint-Claire-Deville y Carón han obtenido

elevada ciertos fluoruros metálicos volátiles sobre el anhidrido bórico. ÁCIDO BÓRICO.-BO3H3.

509. HISTORIA Y SINONIMIA. - Descubierto por Homberg en 1702; recibió el nombre de sal sedativa de Homberg y después el de ácido borácico.

muchas piedras preciosas artificialmente, haciendo reaccionar á una temperatura

510 Estado en la naturaleza. - Se le encuentra en los cráteres de ciertos volcanes y en disolución en el agua de los lagoni de Toscana, procedente de la descomposición del sulfuro de boro (Dumas) (1): algunos lagos de la India contienen borato sódico; existen además otros boratos naturales, como el de calcio, el de magnesio, etc.

511. Propiedades.-Es sólido, cristaliza en escamas pequeñas, blancas y suaves al tacto, no tiene olor, sabor ligeramente ácido, es algo soluble en el agua, más en la caliente, se disuelve en el al-

⁽¹⁾ Según Wöhler, H. Deville y Warington el ácido bórico de los lagoni procede del nitruro de boro existente en capas subterráneas, que se descempone por la acción del agua en ácido bórico y amoniaco.

cohol al que comunica la propiedad de arder con llama verde, carácter que se utiliza para reconocer el ácido bórico; á 160° se descompone perdiendo parte de su agua y transformándose en ácido metabórico; á mayor temperatura pierde toda el agua, convirtiéndose en anhidrido bórico, fenómeno que va acompañado de un considerable aumento de volúmen.

Es un ácido tribásico poco enérgico; sus disoluciones enrojecen débilmente la tintura azul de tornasol á la temperatura ordinaria, en caliente la enrojecen como los ácidos enérgicos; cambian en pardo el color amarillo de la cúrcuma, cual lo hacen las bases. A temperaturas elevadas desaloja á los ácidos enérgicos de sus combinaciones por su mayor fijeza, pero á la ordinaria le desalojan aún los más débiles.

512. Preparación — Se prepara en los laboratorios tratando una disolución hecha en caliente, de borato sódico, por el ácido clorhídrico; se forma cloruro sódico que queda disuelto y el ácido bórico, poco soluble en el agua, se va depositando en forma de escamas nacaradas que se purifican por una nueva cristalización.

La mayor parte del ácido bórico que hoy se utiliza procede de Toscana, en donde existen localidades en cuyo suelo aparecen gran número de grietas ó aberturas por las que están saliendo constantemente columnas de gases y vapores, que reciben el nombre de sufficio.

cuya temperatura es de unos 100º.

El principio en que se funda la esplotación del ácido bórico es bien sencillo; condensación de los productos volátiles de los suffioni y evaporación de las disoluciones hasta que se consiga que el ácido bórico cristalice. Para realizarle en la práctica ha habido que vencer hastantes dificultades (1); hoy se efectúa de la siguiente manera. Se hacen unos estanques ó depósitos circulares de mamposteria cuidando que á su fondo aboquen suffioni de los mas importantes; esfos depósitos se construyen á diversas alturas y se les pone en comunicación unos con otros por medio de canales de desagüe; el más alto se le alimenta con agua de algun manantial inmediato; los demás se van llenando sucesivamente con el agua procedente del primero, que cada vez va conteniendo más ácido hórico; los gases y vapores de los suffioni borbotean à través del agua de los depósitos que se va cargando de ácido hórico; cuando esta agua tiene una concentración suficiente (1º,5Bé) se la hace pasar à unos depósitos para que por el reposo se sedimenten las sustancias terreas que tiene en suspensión; despues se la concentra, valiéndose del calor de algunos suffioni que no pueden utilizarse para extraer el ácido bórico, hasta que marca en caliente unos 11º B.é y se la vierte en cristalizadores; se escurren los

⁽⁴⁾ Hoefer y Mascagny fueron los primeros que descubrieron en 1776 la importancia de los suffioni para esplótar el ácido bórico, pero esta esplotación no se estableció regularmente hasta 1825, gracias á la iniciativa del conde Larderel.

cristales y por último se desecan en estufas calentadas por medio de otros suffioni. El ácido bórico así obtenido contiene de un 18 á 24 por 100 de impurezas, pero así se le utiliza para fabricar el borax.

- 513. APLICACIONES.—Se emplea para preparar el borato sódico (borax). En farmacia se utiliza el ácido bórico puro para preparar el cremor tartare soluble. Las disoluciones poco concentradas de este ácido, adicionadas de un poco de ácido sulfúrico, se emplean para impregnar las torcidas de las bujías esteáricas, por que combinándose con la ceniza que producen aquellas al quemarse se forma un vidrio fusible que cae en gotas ó perlas y desaparecen.
- 514. Boratos.—BorM's.—Se derivan de la sustitución del hidrógeno del ácido bórico por los metales y pueden ser tri, bi y monometálicos y tambien mixtos. Son insolubles en el agua escepto los alcalínos, y aun estos son poco solubles, y cristalizan en el sistema cúbico: son fusibles, tómando despues un aspecto vítreo; cuando están fundidos pueden disolver á ciertos óxidos metálicos; los alcalinos dan reacción básica con los papeles reactivos. Se preparan haciendo reaccionar directamente el ácido sobre los hidratos ó los carbonatos y los insolubles por doble descomposición. Se caracterizan porque tratados por ácido sulfúrico y alcohol dan á la llama de este el color verde caracteristico del ácido bórico. Algunos se emplean como fundentes.
- 515. Sulfuro de boro.—S_sB_s.—Este cuerpo se desprende en las erupciones volcánicas y de ciertos terrenos inmediatos á los volcanes en actividad. Es sólido, cristaliza en agujas parecidas á las hebras de seda blanca; tiene olor fétido irritante que recuerda el de los cloruros de azufre; el calor le volatiliza y se sublima fácilmente; el agua le descompone en ácido bórico é hidrógeno sulfurado:

$S_3B_2+6H_2O=2BO_3H_3+3SH_2$

Se prepara haciendo actuar el vapor de azufre sobre boro amorfo à una temperatura elevada ó haciendo pasar vapor de sulfuro de carbono sobre una mezcla de anhidrido bórico y de carbón, contenida en un tubo de porcelana al rojo:

516. Nitruro de boro.—NB.—La única combinación de los metaloides triatómicos del segundo grupo con los del primero, que hay que mencionar, es el compuesto de nitrógeno y boro, nitruro de boro. Ya se ha dicho en que circunstancias se forma este cuerpo que no tiene más importancia que la de originarse por la unión directa de sus elementos, siendo una de las pocas combinaciones en que el nitrógeno hace un papel activo.

CUARTA FAMILIA.

Metaloides tetradinamos.

517. Cuerpos comprendidos en esta familla.—Los cuerpos comprendidos en esta familla son el carbono, silicio y estaño, á los que podrían agregarse el titano, el zirconio y algun otro metal, pero estos no se estudian en obras elementales porque son muy poco importantes. Todos ellos tienen un poder de combinación igual á cuatro, es decir, que un átomo de estos cuerpos se puede combinar con cuatro átomos de hidrógeno ó de otro cuerpo monodínamo. Se incluyen entre ellos el estaño y otros metales, por las mismas razones que se estudian el antimonio y el bismuto entre los metaloides tridínamos.

Los compuestos que forman los elementos tetradínamos con los de las familias anteriores constituyen séries, de las que las correspondientes al carbono son muy numerosas é importantes y la mayor parte de ellas se estudian en la Química orgánica.

CARBONO .- CIV.

Peso atómico. . . . 12.

- **518.** HISTORIA.—El carbón es conocido desde la más remota antiguedad; la historia enseña que los pueblos antiguos utilizaron ya algunas de sus propiedades. Los autores de la nomenclatura dieron el nombre de carbono al radical de todos los carbones.
- 519. Estado en la naturaleza.—Es uno de los cuerpos mas repartidos en la naturaleza, existiendo ya libre y puro, ya mezclado con otras sustancias, ya formando numerosas combinaciones inorgánicas y orgánicas; no se conoce ninguna sustancia orgánica que no contenga carbono.
- 530. Variedades de carbone.—Siendo bastante numerosas se las ha clasificado de diversas maneras, atendiendo á su forma, á su origen y á algún otro carácter. Por su origen se las divide en naturales y artificiales; á su vez los naturales pueden ser cristalizados y amorfos, comprendiéndose en el primer grupo el diamante y el grafito y en el segundo la antracita, la hulla, el lignito y la turba. Los principales carbones artificiales, que todos son amorfos, son el cok, el carbón de retortas, el negro de humo, el carbón de azúcar, el de maderas, el negro animal ó carbón de huesos, y otras variedades mucho menos importantes.

Carbono eristalizado.

Diamante.-Es el carbono puro; su nombre está tomado del griego y quiere decir, invencible. Se halla en la naturaleza en los terrenos antiguos de acarreo, mezclado con otros minerales; la isla de Borneo, Siberia, el Brasil, los montes Ourals y el cabo de Buena Esperanza, son las localidades en que más abundan los diamantes. Suponen algunos que su origen es igneo, pero otros, fundándose en la acción del calor sobre este cuerpo, opinan de distinto modo. Cristaliza en octaedros ó en poliedros de 12, de 24 ó de 36 caras; sus aristas son curbas; es incoloro; algunos son azules, verdes, rosas, amarillos, pardos ó negros (1), debidos á sustancias estrañas; su densidad varía entre 3,48 y 3,55: es el cuerpo más duro que se conoce, pero es muy frágil, pudiéndosele pulverizar; su estructura es compacta; no se. conoce ningun disolvente de este cuerpo. Es mal conductor del calor; sometido à las mayores temperaturas de que se puede disponer, se reblandece, pierde su trasparencia y se transforma en carbono amorfo, pero no se ha conseguido fundirle ni volatilizarle; refracta la luz y la dispersa de una manera notable; es mal conductor de la electricidad y se electriza positivamente por frotamiento.

Sometido á la acción de los agentes químicos más enérgicos, por regla general no se altera; una atmósfera de hidrógeno puro y seco, hace perder el color á los diamantes que se enrojecen en ella; arde en el oxígeno y en el aire cuando se calienta al rojo en presencia de dichos cuerpos; en esta combustión se produce anhidrido carbónico. Hasta ahora no se ha conseguido obtenerle artificialmente, por más que se han hecho y se están haciendo constantemente experi-

mentos para realizarlo.

Tiene aplicaciones por ser la piedra preciosa mas estimada; su mayor estimación depende de su tamaño y de su talla, que se practica con su mismo polvo (2). Se citan diamantes celebres por su magnitud y su forma, y de un precio muy elevado. También se emplea por su dureza para cortar el vidrio y para otros usos

Por la forma que se les dá al tallarles, forma que depende de las condiciones del dia-

⁽¹⁾ Los diamantes negros han adquirido desde hace algun tiempo tanto ó más valor que los incoloros, por ser más raros y por su mayor dureza. La industria hace de ellos importantes aplicaciones por que engastados en los estremos de ciertas herramientas de acero permiten hacer con estas, trabajos que no se podrían efectuar sin ellos, tales como la perforación de rocas de granito, el desgaste de los grandes trozos de pórfiro destinados á formar columnas etc.

⁽²⁾ La talla del diamante se efectúa por el procedimiento ideado en 1476 por Luis de Berquen; para ello se comienza por separar las partes esteriores del diamante en bruto, utilizando la propiedad que tiene de dejarse esfoliar en capas paralelas á las caras del octaédro; despues se le vá desgastando sobre una plataforma de acero, animada de un movimento de rotación muy rápido, cuya superficie está cubierta de polvo de diamante, impregnado de aceite, procedente de pulverizar los diamantes negros que no sirvon para ser tallados ó de los residuos de la esfoliación de los que se van á tallar.

532. Grafito. –(plombagina, lapiz plomo). — Se encuentra en los terrenos primitivos; acompaña algunas veces á los granitos, á las pizarras, á las arcillas ferruginosas, etc. existe entre otras localidades en Irkoutzk (Sibería) en Cumberlan y en la isla de Ceylan. Se presenta cristalizado en láminas exagonales y amorfo, de color gris metálico, compacto, granujiento ó escamoso, es mny suave al tacto, se deja rayar por la uña y mancha los dedos y el papel; su densidad 2,08 á 2,20; es buen conductor del calor y de la electricidad y resiste temperaturas muy elevadas sin ablandarse; à la del rojo arde en presencia del oxigeno ó del aire, pero con mucha lentitud; una mezcla de clorato potásico y de ácido nítrico le ataca transformándole en ácido grafítico (C_{t1}H₄O_g).

El grafito puede obtenerse artificialmente disolviendo el carbón de madera en el hierro fundido, á una temperatura muy elevada, y tratando después este por el ácido clorhidrico, se disuelve el hierro y deja el grafito libre; pero generalmente lo que se hace es purificar el grafito natural, reduciéndole á polvo, mezclándole con un 8 ó 9 por 100 de clorato potásico y con ácido sulfúrico, se calienta hasta que no se desprende más cloro, se lava después con agua, se somete á la acción del calor, aumentando mucho de volúmen, y se leviga para sepa-

rar las sustancias estrañas.

Se emplea para la fabricación de lapiceros, para barnizar los moldes usados en la galvanoplastía, para fabricar crisoles refractarios, para suavizar los rozamientos de los ejes, etc.

Carbono amorfo.

523. Antracita.—Es un carbón menos puro que los anteriores puesto que contiene de 8 á 10 por 100 de sustancias estrañas; se le encuentra en los terrenos de transición; es negro, brillante, muy compacto, arde con mucha dificultad á una temperatura muy elevada y en una corriente contínua de aire, desprendiendo mucho calor.

mante, reciben el nombre de brillantes, diamantes rosas y diamantes tablas, segun que sean hastante gruesos y susceptibles de poder quedar al descubierto toda su superficie ó que sean de poco espesor y no haya de quedar al esterior más que una parte de él, única en la que se talian facetas

El precio de los diamantes es muy elevado; depende de su peso que se mide por quilates (el quilate equivale á 205 milígramos); el quilate de los que sirven para ser tallados vale generalmente de 48 á 50 pesetas y solamente 36 el de los que no sirven para la talla este precie aumenta en razon directa del cuadrado del número de quilates y teniendo en cuenta que los diamantes pierden por la talla una mitad proximamente de su peso, viene á resultar que cada quilate de un diamante tallado cuesta de 192 á 200 pesetas.

Partiendo de estos datos se comprenderá el valor que tienen los diamantes que se citan como más notables por su tamaño, cuales son el del Rajah de Matam (Borneo) que pesa 367 quilates; el del emperador del Mogol, 279 quilates; el del emperador de Rusia, 193; el llamado Regente, de Francia, 136; el llamado estrella del Sud, 125; el Kohi-Noor, per teneciente á Inglaterra, 125, etc.

524. Carbón de piedra (hulla).—Es un carbón que contiene de 12 à 25 por 100 de sustancias bituminosas y terreas y bastante sulfuro de hierro; se le encuentra formando grandes capas, vetas ó filones en los terrenos llamados carboniferos y procede de la descomposición lenta de los vegetales enterrados en épocas geológicas muy antiguas; es negro, con brillo, algunas veces sin él; bastante denso y duro; frágil, deshaciéndose en fragmentos por el choque, sobre todo el que tiene estructura hojosa y más dificilmente el compacto; el calor ablanda algunas variedades de este carbón que son muy bituminosas (hullas grasas) y arden en contacto del aire con mucha llama, desprendiendo bastante calor (1 kilógramo, 26 calorías) mientras que otras arden con poca llama (hullas secas) y desprenden menos calor, (cada kilógramo 7,3 calorías).

Calentada la hulla en vasos cerrados desprende gases combustibles y otros productos pirogenados, dejando un resíduo sólido que se lla-

ma cok.

Es el carbón más útil por sus numerosas é importantes aplicaciones; muchas industrias no podrían existir sin el carbón de piedra; sirve como combustible y para la fabricación del gás del alumbrado y del cok. Por esto son de grán interés los ensayos de las hullas que se hacen bajo el punto de vista de su potencia calorífica y por la cantidad y naturaleza de la ceniza que dejan al quemarse. Los productos que se condensan cuando se someten las hullas á la acción del calor para fabricar el gás del alumbrado, son de grán importancia para sus aplicaciones.

525. Lignito.—Esta variedad de carbón es aún menos pura que la anterior; se la encuentra en los terrenos terciarios, siendo su orígen el mismo que el de las hullas, pero de épocas más modernas, observándose en él perfectamente las diferentes partes del vegetal carbonizado. Es negro, algunos tienen color agrisado, muy duro y compacto, arde con mucha dificultad necesitando bastante corriente de aire.

Algunas variedades de lignito se emplean como combustibles en las localidades donde abunda; otras de estructura muy compacta, se emplean para trabajarlas al torno y construir los objetos de *azabache* natural, tan estimados por su color negro, su pulimento y su duración.

526. Turba.—Se dá este nombre al carbón formado por la descomposición de ciertos vegetales leñosos poco desarrollados y también de ciertas plantas herbáceas; hay turbas de formación antigua y otras bastante modernas.

Se emplea como combustible después de haberla hecho secar y deja una gran cantidad de ceniza terrosa.

Carbones artificiales.

527. Cok. Es el carbón que resulta de la acción del calor sobre las hullas; cuando procede de hullas secas tiene el mismo aspecto de aquellas; el procedente de hullas grasas se presenta en masas voluminosas, unas veces cavernosas y otras compactas, según que la destilación de las hullas haya sido más ó menos rápida; su color es gris

con brillo metálico acerado y textura granujienta, tiene la densidad de 1,5; conduce bién el calor y la electricidad y arde dificilmente à no ser en una corriente continua de aire, dejando una ceniza más ó menos ocracea. Se prepara sometiendo el carbón de piedra á la acción del calor en aparatos convenientes, para que pierda las sustancias volátiles y deje como residuo el cok, que viene à ser un 60 por 100 del peso de la hulla.

Se emplea como combustible reemplazando con ventaja al carbón de piedra en muchas de sus aplicaciones.

528. Carbón de retortas.—Se dá este nombre al que se deposita en las paredes de las retortas en que se fabrica el gás del alumbrado, procedente de la descomposición que experimentan los carburos de hidrógeno que se desprenden en la destilación de la hulla, al ponerse en contacto con dichas paredes que están a una temperatura muy elevada; dejan libre su carbóno que forma á veces unas incrustaciones de algunos centímetros de espesor. Es negro, brillante, muy duro y compacto, siendo difícil trabajarle con la lima; conduce bién el calor y la electricidad y arde con dificultad en presencia del oxigeno, produciendo su combustión una temperatura muy elevada y no deja apenas cenizas.

Sirve para construir los prismas que se emplean en algunas pilas eléctricas y los cilindros ó prismas entre los cuales se produce la luz eléctrica en algunos aparatos; se construyen con él crisoles, tubos y otros objetos usados en los laboratorios.

529. Negro de humo.—Las llamas de ciertas sustancias orgánicas, como las resinas, las breas, las grasas, etc., dejan desprender bastante cantidad de humo negro, procedente del carbón de dichas sustancias, que atraviesa las llamas sin quemarse; este carbón, recogido convenientemente, constituye la variedad llamada negro de humo, que se presenta en un polvo muy ténue, de color negro, mate unas veces y lustroso y brillante otràs; es bastante puro; sin embargo contiene sustancias breosas y deja alguna ceniza.

Se le prepara quemando resinas y dirigiendo los humos à una cámara cuyas paredes están cubiertas de pieles ó de tela, sobre las que se deposita el negro de humo; para recogerle se hace descender un cono cuyo borde inferior raspa las paredes de la camara; otras veces se queman en lámparas sustancías que arden con llama más ó menos fuliginosa, cuyo humo se recoge en unos depósitos cilíndricos, constituyendo el negro de lámpara. Se le purifica calcinándole en crisoles cerrados.

Se emplea para fabricar las tintas de imprenta y de litografía, para la pintura; para preparar tintas indelebles, bién mezclándole con las tintas ordinarias, bién con silicato sódico ó con una disolución poco concentrada de sosa. Las llamadas tintas de China se preparan con negro de humo muy puro y muy fino,

530. Carbón animal (negro animal, carbón de huesos, negro de marfil).—Es la variedad de carbón que resulta de calentar al rojo en vasijas cerradas, sustancias de órigen animal, como la sangre, la piel y sobre todo los huesos, que contienen un 30 por 400 de materia orgánica muy rica en carbono. El carbón que resulta de quemar los huesos es negro, con lustre, muy poroso y con un grán poder absorbente;

conserva la forma de aquellos, porque está mezclado con las sales minerales que contienen (fosfato tricálcico, carbonato de calcio, etc.) constituyendo el carbón animal impuro, aplicable para ciertos usos; se le purifica lavándole con ácido clorhídrico diluido en agua y después con agua destilada.

Se emplea para descolorar una porción de sustancias, como el vinagre de vino tinto y las disoluciones de azúcar en el refino de esta sustancia.

531. Carbón de azúcar.—Es negro, brillante, esponjoso y bastante duro; se le obtiene quemando azúcar piedra en un crisol bién tapado; es muy puro.

Se emplea en los laboratorios para reducir óxidos metálicos, como los de manganeso, cromo, etc.

532. Carbón de maderas ó vegetal. - Cuando los vegetales se someten á lá acción del calor en condiciones apropiadas para evilar el contacto del aire, pierden la gran cantidad de agua que contienen y además otros productos que existen en ellos ó que se forman por la acción del calor, dejando una grán cantidad de carbón que conserva la forma y la estructura de las partes vegetales de que procede: este carbón es el que se llama vegetal o carbón de madera; tiene color negro, à veces pardo, sin brillo generalmente, aunque hay vegetales que dan un carbón brillante, poroso ó compacto según su procedencia, más denso que el agua (1,57) y sin embargo flota en ella cuando sus poros están llenos de aire; conduce mal el calor y la electricidad, à no ser la variedad que tiene algo de sonido metálico y que ha recibido este calificativo, ó el que ha estado durante algún tiempo sometido à un calor rojo intenso; posée en alto grado la propiedad de absorber los gases y otras sustancias líquidas y sólidas; arde con facilidad en contacto del oxigeno y del aire dejando una ceniza más ó menos blanca constituida en su mayor parte por sustancias alcalinas y alcalino-térreas.

Se prepara por dos procedimientos diferentes; uno que consiste en formar con la leña que se vá à carbonizar unas pilas (fig. 94)

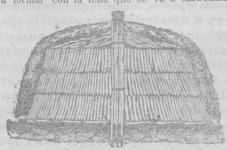


Fig. 94—Carbonización de la madera.

en forma de cono muy truncado; en su parte media se deja una abertura que hace de chimenea y que comunica con otras en forma de rádios en la base de la pila, á fin de establecer una corriente de aire; se cubre todo con tierra ó césped y se comienza la combustión echando el combustible por la abertura

central. Este procedimiento tiene la ventaja de ser may econômico, pero no se obtiene por él mas que á un 15 á un 18 por 100 de carbón perdiéndose todos los productos pirogenados que se desprenden en la destilación seca de la madera.

El otro procedimiento consiste en someter la leña à la acción del calor en aparatos cerrados dispuestos convenientemente para recoger los productos pirogenados que se desprenden de aquella, entre los que se encuentran líquidos ácidos, breas y gases inflamables; en este procedimiento se obtiene un 27 por 100 de carbón.

Tan conocidas son las aplicaciones que se hacen del carbón de madera que sería muy largo detenerse á exponerlas.

Algunas otras variedades de carbón se conocen pero menos importantes que las anteriores.

533. Propiedades físicas.—Conocidas las diferentes variedades de carbones, deben darse á conocer las propiedades que caracterizan á la especie química carbono. Es sólido, incoloro cuando está cristalizado y puro, y de color negro con brillo ó sin él, cuando no está cristalizado: no tiene olor, ni sabor; más denso que el agua é insoluble en esta; se disuelve en el hierro fundido; el calor no le funde ni le volatiliza y tampoco le alteran la luz ni la electricidad. Su propiedad física más notable es el poder absorbente que tiene para muchas sustancias gaseosas, líquidas y sólidas, poder que se manifiesta siempre que se tiene el carbóno poroso y que Chevreul atribuyó á una especie de afinidad de este cuerpo para aquellas sustancias, afinidad que llamó capilar y que comparó á la que tienen las materias tintóreas con las fibras textiles.

Esta propiedad puede demostrarse por numerosos experimentos; si dentro de una probeta llena de gás amoniaco ó de gás ácido clorhídrico se introduce un carbón que se haya apagado en el mercurio de la cuba donde está colocada la probeta, se observa que inmediatamente es absorbido el gás por el carbón y el mercurio asciende en aquella hasta llenarla cómpletamente; los gases son absorbidos por el carbón tanto más cuanto más solubles son en el agua. Melsens utilizó esta propiedad para liquidar algunos gases, encerrando en el tubo de Faraday (fig. 95) trozos de carbón que habia absorbido el gás que tra. taba de liquidar, calentando, despues de cerrado aquel, el estremo. donde estaba el carbón y enfriando el otro estremo. También retiene las materias colorantes y algunas sales metálicas; si se mezcla vino tinto con carbón animal, y se filtra después de algún tiempo, pasa completamente incoloro; tratando una disolución de acetato de plomo por carbón de huesos, calentando y filtrando después, en el liquido que pasa ya no se demuestra el plomo por sus reactivos.

Estos hechos y otros que pueden citarse, explican la propiedad

SILICIO. 289

desinfectante y descolorante del carbón y deben tenerse muy en cuenta en alguna de las aplicaciones que se hacen de este cuerpo.

534. Propiedades químicas.—El carbono es un cuerpo reductor á temperaturas elevadas porque se apodera del oxígeno para



formar óxido de carbono ó anhidrido carbónico; es combustible, permaneciendo incandescente mientras se está combinando con el oxígeno, en cuyo gás puro arde con mucha intensidad (184); algunas sustancias muyoxigenadas, como los cloratos, detonan mezcladas con carbón, por la acción de un choque; se combina con el azufre á temperaturas altas, formando sulfuro de carbono; desentación de carbono; de car

Fig. 95.—Tubo de Faraday.

compone el agua á temperaturas elevadas produciendo hidrógeno, óxido de carbono y algo de anhidrido carbónico. Basta introducir rápidamente debajo de una probeta colocada en la cuba hidroneumática, carbones encendidos, para que al apagarse en el agua produzcan aquellos gases, que se recogen en la probeta.

535. APLICACIONES,—Ya se han dado á conocer muchas de ellas al exponer las diversas variedades de carbones; por su propiedad desinfectante sirve para evitar la putrefacción de algunas sustancias orgánicas y para quitarlas el mal olor cuando han comenzado á descomponerse.

SILICIO .-- SiIV.

Peso atómico.... 28.

- **536.** HISTORIA.—Descubierto por Berzellus á principios de este siglo. Los trabajos de Wöhler y Sainte-Claire Deville han dado á conocer los diversos estados alotrópicos de este cuerpo.
- 537. Estado en la naturaleza.—No se le ha hallado libre; algunos de sus compuestos, como el anhidrido y el ácido silícicos y los silícatos, son muy abundantes en el reino mineral y también se les encuentra en los séres vegetales y animales.
- 538. Propiedades.—Es sólido y se presenta en estado cristalizado y amorfo.

Silicio cristalizado.—Se conocen dos variedades de silicio cristalizado; una en octaedros regulares, de aristas convexas como el diamante, y que por esto se le ha llamado silicio diamantino, y otra en

láminas exagonales parecidas al grafito y recibe el nombre de sicilio grafitoide, cuyas propiedades son muy parecidas à las del diamantino.

El diamantino tiene brillo metálico, parecido al del acero, es opaco y muy duro, raya el vidrio y es rayado por el diamante; su densidad 2,49; no se disuelve en el agua pero si en los metales fundidos de los que se separa por enfriamiento, ya en estado diamantino, ya grafitoide; en ambos estados conduce bien el calor y la electricidad; se funde à la temperatura del rojo intenso. Calentado en una atmósfera de cloro ó de vapor de bromo, arde formándose cloruro ó bromuro de silicio; el oxigeno le ataca difícilmente cuando se le calienta en él por que se cubre à poco de actuar aquel, de una capa de ácido silícico que preserva al restante de la oxidación; es atacado por una mezcla de los ácidos fluorhídrico y nítrico, formándose fluoruro de silicio, y al rojo sombra por el ácido clorhídrico, formando el compuesto SiHCl, llamado cloroformo silícico, porque su fórmula es la del cloroformo (CHCl₅) en la que el carbono está reemplazado por el silicio. Cuando se le hace actuar à 107°, sobre una lejía de potasa ó de sosa, se forma el silicato correspondiente desprendiéndose hidrógeno.

SILICIO AMORFO.—Se presenta en polvo de color pardo, suave al tacto, mancha los dédos, mas denso que el agua é insoluble en ella, conduce mal el calor y la electricidad; sometido á la temperatura del rojo se vuelve más oscuro, más duro y áspero al tacto; se creyó por mucho tiempo que no era fusible, debido á que estaba unido con algo de silice infusible; mezclado con sal común y calentado á una temperatura suficiente para que se volatilice aquella, se transforma en silicio grafitoide el cual á una temperatura mayor pasa á silicio diamantino. Es reductor como el carbono; se combina directamente con el cloro y el bromo á la temperatura ordinaria y es bastante combustible, ardiendo con intensidad en el oxígeno puro ó en el aire á poco que se eleve su temperatura, formándose anhidrido silícico y produciéndose 28,82 calorías. El ácido fluorhidrico le ataca facilmente á no ser que haya estado sometido por algún tiempo á la temperatura del rojo.

539. Obtención.—Tratando el fluoruro doble de silicio y de sodio (fluosilicato sódico) por el sodio, en un crisol de barro y calentando suficientemente, se forma fluoruro sódico y el silicio amorfo queda libre:

Fl₄Si,2FlNa + 4Na = 6FlNa + Si fluoruro doble de silicio y de sodio. fluoruro de silicio. ÑO. 29

Si à los cuerpos anteriores se anade zinc en granalla, este metal al fundirse disuelve al silicio que cristaliza al enfriarse; sacada la masa del crisol se disuelve el zinc en ácido clorhídrico y quedan los cristales de silicio diamantino.

Para tenerle en estado grafitoide se funde á 400º una mezcla de fluosilicato potásico y de aluminio; se forma fluoruro de aluminio y de potasio y el silicio queda unido al aluminio escedente, que tratado por ácido clorhidrico se disuelve, dejando libre el silicio grafitoide:

$$\begin{array}{lll} 3(\mathrm{Fl_4Si})2\mathrm{FlK} + 2\mathrm{Al_2V^I} = 2\mathrm{Fl_6Al_2V^I} + 2\mathrm{FlK} + 3\mathrm{Si} \\ \text{fluosilicate potasico.} & \text{fluoruro de alu-minio.} & \text{fluoruro potásico.} \\ \end{array}$$

ESTAÑO. - SnIV.

Peso atómico..... 118.

- 540. HISTORIA—. Conocido desde la más remota antiguedad; fué dedicado á Júpiter con cuyo nombre le designaron los alquimistas.
- 541. Estado en la natural eza.—Se le encuentra combinado con el oxígeno formando el anhidrido estánnico (casiterita); también unido al azufre constituyendo un sulfuro que algunas veces contiene arsénico formando un sulfo-arseniuro.
- 542. Propiedades físicas.—Es sólido, cristaliza en prismas de base cuadrada, color blanco argentino con brillo metálico, frotado despide un olor fétido y colocado sobre la lengua se percibe un sabor acre; su densidad varía de 7,478 á 7,373; es dúctil y maleable pero poco tenaz; se puede estender en láminas delgadas (papel de estaño); su estructura es compacta y cuando se dobla una barra de este metal en diferentes sentidos se percibe un ruido particular (grito del estaño) debido al roce y á la rotura de los cristales que hay en su interior; es buen conductor del calor y de la electricidad y no dá paso á la luz; á 228º se funde y no es volátil.
- 543. Propiedades químicas.—Por sus caracteres físicos y por algunos químicos, este cuerpo debe figurar entre los metales, pero tiene otros que le asemejan á los metaloídes tetradinamos, deducidos de la estructura de muchos de sus compuestos. Funciona en estos de dos maneras; en unos entra un solo átomo de estaño tetradinamo (SnIV) y en otros entran dos átomos de este cuerpo que saturan reciprocamente dos de sus dinamicidades (=Sn=Sn=) resul-

tando un grupo que funciona también como tetradinamo, (Sn_sIV); á los primeros compuestos se les denomina *estánnicos* y á los segundos *estannosos*. Otros admiten que en los compuestos estannosos no entra mas que un átomo de estaño, que funciona con una dinamicidad igual á 2, es decir, que no están saturados.

El estaño es un cuerpo combustible que puede arder en atmósferas de cuerpos comburentes, cuando su temperatura se eleva lo suficiente; no es venenoso.

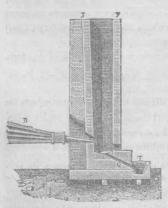
No se combina con el hidrógeno directa ni indirectamente; con los cuerpos halógenos forma las sales correspondientes que serán estannosas ó estánnicas segun que haya ó no esceso de estaño; calentado puede arder en el gás cloro; arde también en el oxígeno á una temperatura elevada con llama muy brillante produciéndose anhidrido estánnico; á la temperatura ordinaria se oxida lentamente y solo en la superficie perdiendo su brillo metálico; calentado con el azufre, selenio y teluro y con el fósforo y arsénico, produce los compuestos correspondientes; con el antimonio y el bismuto forma aleaciones.

Los hidrácidos le atacan desprendiendo hidrógeno y formándose la sal estannosa respectiva; el hidrógeno sulfurado le transforma en sulfuro, dejando hidrógeno libre (235); descompone el agua á temperaturas muy elevadas, y si aquella tiene en disolución algun álcali, como la potasa ó la sosa, se disuelve en ella con desprendimiento de hidrógeno; los oxácidos le atacan formando sales estannosas ó estánnicas; el ácido nítrico concentrado le convierte en ácido metaestánnico, desprendiendose muchos vapores nitrosos; si está diluido puede formar nitrato de estaño y á veces nitrato amónico y algo de hidroxilamina; el agua regia disuelve al estaño transformándole en cloruro estánnico.

544. Extracción del estaño.—La metalurgia del estaño está fundada en la reducción por el carbón del óxido natural ó del procedente de tostar el sulfuro ó el sulfo-arseniuro. Se practica en un horno de los llamados de manga JJ (fig. 96) que termina en su parte inferior F en un crisol donde se reune el metal; se inyecta aire dentro del horno por medio de una tobera D; el carbón se transforma en óxido de carbono que á su vez pasa á anhidrido carbónico á espensas del oxígeno del óxido de estaño, quedando el metal libre.

El estaño así obtenido no es puro; puede contener hierro, cobre, plomo, arsénico, antimonio, etc. Se le refina calentándole poco á poco

en un horno de reverbero en plano inclinado; el estaño puro se funde



primero y vá saliendo fuera del horno, quedando en él parte del estaño
con los metales que le impurifican
formando aleaciones menos fusibles. Para tenerle químicamente puro en los laboratorios, se reduce en
un crisol brascado el anhidrido estánnico puro por el carbón.

545. APLICACIONES.—En Química se le emplea como agente reductor, sobre todo unido al ácido clorhídrico. En la industria y en las artes tiene numerosas aplicaciones, ya para formar aleaciones muy importantes como los bron-

Fig. 96—Horno de manga para la extraeción ces, ya aislado para la construcción de del estaño. muchos aparatos y utensilios, para el es-

tañado de algunos metales y en estado de hojas ó papel de estaño para cubrir algunas sustancias alimenticias.

Combinaciones del carbono con los metaloides monodinamos.

546. El carbono forma con el hidrógeno numerosos compuestos llamados carburos de hidrógeno ó hidrógenos carbonados. Se acostumbra á estudiar en la Química inorgánica dos de ellos, el tetrahidrico (CH_4) y el dihidrico (C_2H_4) pero no existen razones de algún valor para separar el estudio de estos dos hidrógenos carbonados de el de los demás y por lo tanto ó se hace en esta parte el de todos ellos ó se deja el de estos dos para la Química orgánica; entre estos dos caminos optamos por el segundo, pués siguiendo el primero hay que hacer en este sitio el estudio de grán número de compuestos orgánicos, interrumpiendo el de las especies inorgánicas.

Con los cuerpos halógenos forma también el carbono algunos compuestos poco importantes; se conocen un protocloruro de carbono (Cl_4C_2) , un sexquicloruro (Cl_4C_2) y un tetracloruro (Cl_4C) ; se debe el conocimiento de los dos primeros a Faraday (1821) y el del último á Regnault (1839); son cuerpos sin importancia, de los que habrá ocasión de volver á hablar en la Química orgánica,

Combinaciones del silicio con les metaloides monodínamos.

547. No se conoce más que un hidrógeno siliciado, el silicituro tetrahidrico (SiH₄), correspondiente al carburo tetrahídrico (CH₄), cuyos derivados guardan también analogía con los de este. Con los cuerpos halógenos forma el silicio varios compuestos, algunos interesantes.

Descubierto por Wöhler y Buff en 1857. Es gaseoso, se liquida comprimiéndole à 50 atmósferas y disminuyendo de pronto la presión; iucoloro, trasparente y de olor fétido; no se disuelve en el agua; el calor y la electricidad le descomponen en silicio é hidrógeno. Es reductor y combustible; el cloro se apodera de su hidrógeno produciendo una detonación; se inflama expontáneamenfe en contacto del oxígeno del aire ardiendo con una luz muy intensa y dando humos negros en forma de anillos, que son una mezcla de anhidrido silícico y de silicicio que no se ha quemado; cuando atraviesa por agua aireada se oxida también.

Se prepara tratando el siliciuro de magnesio por el ácido clorhidrico en un frasco de dos bocas como el que sirve para la obtención del hidrógeno, pero cuidando que esté completamente lleno de agua hervida, así como el tubo de desprendimiento y las probetas en que

se le ha de recoger:

Por este procedimiento siempre resulta mezclado con hidrógeno; J. Ogier le obtiene más puro descomponiendo el éter silicofórmico por el sodio.

Por analogía se le asignó la fórmula SiH4, pues hasta ahora no se

le ha analizado puro.

549. **Tetracloruro de silicio**.—Cl₄Si.—Es líquido, incoloro, de olor irritante, dá humos al aire y de una densidad de 1,523; es muy volátil, hierve á 59º transformándose en un vapor cuya densidad es 5,94 y con relación al hidrógeno 84,9; calentado al rojo en un tobo de porcelana se descompone formándose un oxicloruro de silicio (Cl₂OSi); el agua reacciona sobre él formándose los ácidos clorhidrico y silicico:

$${
m Cl_4Si+4H_2O=4ClH+SiO_4H_4}$$
 cloruro de silicio.

El gás sulfhidrico actúa de una manera análoga, formando sulfocloruro de silicio (Cl₂SSi) ó un sulfuro de silicio (S₂Si), si actúa en mavor cantidad, y ácido clorhidrico.

Se prepara por la acción del cloro seco sobre el silicio o sobre una

mezcla de anhidrido silícico y carbón á temperatura elevada:

Se conocen un tetrabromuro de silicio (Br₄Si) un tetrayoduro (I₄Si) y un sexquiyoduro (I₆Si₂), pero son compuestos muy poco importantes.

550. Tetrafluoruro de silicio.— Fl.Si.— Es gaseoso, pero por una presión de 9 atmósferas à la temperatura de—405°, se liquida; se puede solidificar; incoloro y de olor sofocante; su densidad es 3,574 y con relación al hidrógeno 52; dá humos blancos en el aire húmedo y el agua le descompone transformándole en acido hidrofluosilicico y ácido silicico gelatinoso:

$$3Fl_4Si + 3H_2O = 2(Fl_4Si, 2FlH) + SiO_5H_2$$
 fluoruro de ác. hidrofluosilicico. àc. silícico.

Se prepara por la acción del ácido fluorhídrico sobre el anhidrido silícico ó tratando una mezcla de fluoruro de calcio y de sílice, ó un silicato, por ácido sulfúrico:

$$SiO_2 + 2FI_2Ca + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2H_2O + FI_4Si_{100 ruro}$$
 de silicio.

La operación se practica en un matraz A (fig. 97) en el que se colocan arena ó vidrio molido, fluoruro de calcio y ácido sulfúrico; calentando esta mezcla se desprende el fluoruro de silicio, que por el tubo B es conducido á la cuba hidrargiro-neumática y se recoge en probetas c.

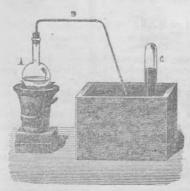


Fig. 97 - Preparación del fluoruro de silicio.

551. Acido hidrofluosilicico (acido fluosilicico).-Fl.Si,2FlH-No se le conoce mas que en disolución saturada, que es incolora; á la temperatura de 40º se evapora sin dejar residuo y á mayor temperatura se descompone en los acidos fluorhídrico y silícico. Es bastante enérgico, enrojece mucho la tintura de tornasol, y bibásico, pudiéndose reemplazar sus dos átomos de hidrógeno por los metales para formar los hidrofluosilicatos, que son fluoruros dobles de silicio y del metal; de estos es notable el de potasio (Fl.Si,2FlK) por ser muy insoluble, debido à lo cual se emplea el ácido

hidrofluosilicico como reactivo de las sales de dicho metal.

Se prepara este ácido dirigiendo una corriente de fluoruro o

Se prepara este ácido dirigiendo una corriente de fluoruro de silicio sobre agua para que se descomponga en virtud de la reacción mencionada (550); pero como el ácido silícico que se forma obstruiría el tubo de desprendimiento B (fig. 98) se hace llegar el extremo de este dentro de una probeta E cou mercurio c y encima se vierte el agua n; después se decanta el líquido, se le filtra y se le concentra à la temperatura ordinaria.

Se ha empleado el ácido hidrofluosilícico para endurecer las piedras calcá-

reas blandas, (silicatización) en cuyo uso le reemplazan con ventaja algunos hidrofluosilicatos solubles, como los de magnesio y aluminio.

Combinaciones del estaño con los cuerpos halógenos,

552. No se conoce ningún compuesto del estaño con el hidrógeno. Con cada uno de los cuerpos halógenos forma un compuesto estannoso y otro estánnico que todos ellos contienen cuatro átomos del halógeno, si se admite que en los estannosos entran dos átomos del metal, pero para los que no admiten esto, dichos compuestos no tienen más que dos átomos del radical halógeno.

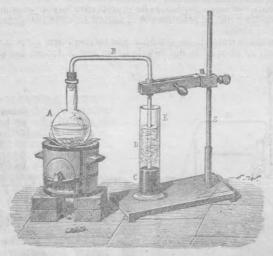


Fig. 98.—Preparación del ácido hidrofluosilícico.

553. Cloruro estannoso.—(protocloruro de estaño).—Cl_aSn₂ o Cl_aSn. Es un cuerpo sólido, blanco agrisado y á veces de aspecto de manteca; à 250° se funde y á mayor temperatura se volatiliza. Es muy reductor porque tiene tendencia à pasar à cloruro estánnico; transforma las sales férricas, mangánicas, mercúricas, etc. en ferrosas, manganosas, mercuriosas, etc. y puede llegar hasta precipitar los metales de algunas de ellas; el cloro le convierte en cloruro estánnico; se combina con dos moléculas de agua para formar el compuesto cristalizado que se llama sal de estaño, (Cl₂Sn, 2H₂O) cuyas disoluciones acúosas se fraccionan precipitándose un oxicloruro (Cl₂OSn) que no

se disuelve sino aŭadiendo ácido clorhídrico; con los cloruros positivos forma cloruros dobles.

Se prepara tratando el estaño por el ácido clorhídrico: se produce una reacción bastante energica desprendiendose hidrógeno; concentrando la disolución cristaliza el cloruro estannoso.

Es muy usado como mordiente en tintorería,

554. Cloruro estánnico.—(percloruro de estaño).—Ĉl₄Sn.—Es líquido, incoloro, fumante al aire (líquido fumante de Libavius); tiene por densidad 2,28; hierve á 120º dando un vapor cuya densidad es 9,48 y 130 respecto al hidrógeno. Es electro-negativo y se combina con los cloruros positivos para formar cloruros dobles; cuando se le vierte sobre agua produce un ruido como el de un hierro caliente; se combina con cinco moléculas de aquella para formar un compuesto que cristaliza y que se destruye por la acción del calor, desprendiendo acido clorhídrico.

Se prepara tratando el estaño á una temperatura elevada por el cloro seco en el aparato fig. 99 y también por la acción del cloruro

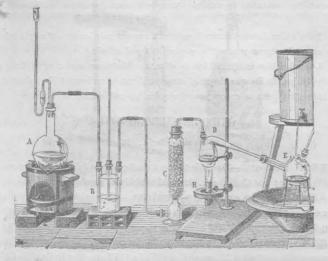


Fig. 99. - Preparación del cloruro estánnico.

mercúrico sobre el estaño en hojas. Disolviendo el estaño en agua régia se forma el cloruro estánnico combinado con cinco moléculas de agua.

El estaño forma dos bromuros, el estannoso (Br₄Sn₂ o Br₂Sn) y el estánnico (Br₄Sn); dos yoduros (I₄Sn₂ y I₄Sn) y dos fluoruros (Fl₄Sn₂ y Fl₄Sn) que todos son muy poco importantes.

Combinaciones del carbono, silicio y estaño con los metaloides didínamos.

555. Las séries de estos compuestos son las siguientes:

CARBONO.		SILICIO.		ESTAÑO.		
CO óxido de carbono.	CS protosulfo- ro de carb.			SnO óxido estannoso.	SnS sulfuro. estannoso.	
	C ₂ S ₅ sexquisul- furo de car- bono.	tan Engli		- 1 c	Sn ₂ S ₃ sexquisul- furo de es- taño.	*.
CO ₂ anhidrido carbónico.	CS ₂ anhidrido sulfocarbó- nico.	SiO ₂ anhidrido silícico.	SiS ₂ bisulfuro de silicio.	SnO ₂ anhidrido estánnico.	SnS ₂ sulfuro estánnico.	SnSe ₃ seleniuro. estánnico.

Estas séries de compuestos demuestran una vez más las analogías que existen entre el oxígeno y el azúfre y entre este y el selenio.

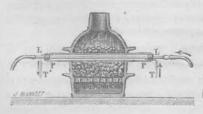
Los anhidridos comprendidos en ellas, combinándose con el agua forman varios ácidos, de los que el que el correspondiente al carbono, ácido carbónico, es hipotético, pero se conocen sus derivados los carbonatos.

ÓXIDO DE CARBONO .- CO.

Peso molecular 28.

- 556. HISTORIA, —Descubierto por Priestley á fines del siglo pasado; analizado en 1802 por Cruikshank. Se le dá también el nombre de carbonilo.
- 557. Estado en la naturaleza.—Existe en todas aquellas atmósferas en cuyo seno se están verificando ó se han verificado combustiones incompletas del carbono.
- permanente hasta los últimos dias del año 1877 en que le liquidó Cailletet, sometiéndole à 300 atmósferas y à—29°; incoloro, inodoro é insipido; su densidad 0,967 y con relación al hidrógeno 14; es muy poce soluble en el agua y algo más en el alcohol; las disoluciones de cloruro cuproso en el ácido clorhídrico le absorben. A temperaturas muy elevadas se descompone en carbono y oxígeno, pero este se une à parte del óxido de carbono no descompuesto y forma anhidrido carbónico.

Este hecho puede demostrarse en el aparato de Sainte-Claire Deville (fig. 100) descrito ya (278) en el que se consigue que se deposite algo de



carbono en la parte inferior del tubo frio y que salga de el aparato una mezcla de anhidrido carbónico y óxido de carbono no descompuesto. La luz y la electricidad no le alteran.

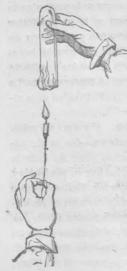
559. Propiedades
Fig. 100.—Disociación del óxido carbónico. químicas.—No es de ca-

rácter ácido ni básico y no ejerce ninguna acción sobre las tinturas vegetales; es combustible y reductor muy enérgico por su tendencia á transformarse en anhidrido carbónico; se comprende fácilmente esto si se tiene en cuenta que la molécula delóxido de carbono es incompleta ó abierta (C O) teniendo dos dinamicidades libres, es decir, es unfradical didínamo, carbonilo (CO)", y funciona como tal en las reacciones. Es muy venenoso, bastando que una atmósfera li. mitada contenga algunas centésimas de este gas para que sea mortifera; para contrarestar sus efectos lo primero que debe hacerse es establecer una ventilación rápida de la atmósfera que contenga este cuerpo.

El óxido de carbono se combina directamente con el cloro exponiendo una mezcla de volúmenes iguales de estos dos gases á la acción de los rayos solares; el compuesto resultante($Cl_*(CO)$ ") ocupa la mitad del volúmen de aquella y ha recibido los nombres de ctoruro de carbonilo, ácido cloroxicarbónico, oxicloruro de carbono y el de gas fosgeno; tiene olor sofocante que escita el lagrimeo; su densidad es 3,51, y con el agua forma ácido clorhídrico y anhidrido carbónico.

El oxígeno a temperaturas elevadas transforma el óxido de carbono en anhidrido carbónico; si en una probeta (fig. 101) que contenga dicho óxido se introduce una cerilla encendida, esta se apaga y él arde con llama azul característica; vertiendo después en la probeta un poco de agua de barita, se pone lechosa inmediatamente porque se forma carbonato bárico insoluble; se combina también con el oxígeno de algunos cuerpos desoxidándoles, como sucede con los óxidos metálicos.

El óxido de carbono funcionando como radical didinamo puede sustituir à dos àtomos de hidrógeno del tipo amoniaco bicondensado formando una amida llamada carbo-diamida ($N_2H_4(CO)$)") que es el cuer-



po conocido con el nombre de *urea*, importante por si y por algunos de sus derivados que han recibido el nombre genérico de *ureas*.

560. Preparación.— Este gas se forma siempre que se quema el carbón en una cantidad insuficiente de oxígeno y es el que produce lallama azulada que se observa en los carbones cuando comienzan á encenderse, pero entónces resulta mezclado con los gases del aire Se le puede preparar calentando el óxido de zinc con carbón á una temperatura elevada:

$$ZnO + C = Zn + CO$$
. óxido de car- zinc. óxido de carbono.

haciendo pasar una corriente de anhidrido carbónico por carbón enrojecido contenido en un tubo de porcelana ó de hierro:

Fig. 101.—Combustión del óxido de carbono.

$$CO_2 + C = 2CO$$

ó por la calcinación de algunos carbonatos, mezclados con carbón.

En los laboratorios se prepara generalmente tratando el ácido oxálico por el sulfurico:

$$\begin{array}{c} {\rm C_2O_4H_2 + SO_4H_2 = SO_4H_2, H_2O + CO_2 + CO_*} \\ {\rm ac.\ oxalico.} \end{array}$$
 anhidrido óxido de carbónico. carbónico. carbone.

La operación se practica en una matraz a (fig. 102) en el que se colocan el acido oxálico y el sulfúrico de 66°; calentando se desprende la mezcla de anhidrido carbónico y óxido de carbono; se la hace atravesar por un frasco B de tres bocas que contiene lejía de polasa ó de sosa ó una lechada de cal, para retener el anhidrido carbónico, y el oxido de carbónio se recoge en probetas c, en la cuba hidroneumática.

561. Composición.—Se determina introduciendo en un eudiómetro dos volúmenes de óxido de carbono y uno de oxigeno, se hace saltar una chispa eléctrica y quedan dos volúmenes, que son de anhidrido carbónico; como se verá más adelante estos dos volúmenes con-

tienen uno de carbono y dos de oxígeno, luego el óxido de carbono contendrá uno de carbono y uno de oxígeno y su fórmula debe ser CO.

562. APLICACIONES.—Como reductor desempeña un papel muy importante en muchas metalurgias; el carbón empleado en estas se transforma primero en anhidrido carbónico y en presencia de un esceso de carbón al rojo se reduce á óxido de carbono que se apodera del oxígeno de los óxidos metálicos dejando los metales en libertad y pasando él nuevamente á anhidrido carbónico.

ANHIDRIDO CARBÓNICO.-CO.

Peso molecular. . . . 44.

563. HISTORIA Y SINONIMIA. Descubierto por Van-Helmont en 1648, que le denominó espíritu silvestre; estudiado por Black, que le dió el nombre de aire fija y por Bergmann que le llamó ácido aéreo; Lavoisier determinó su composición en 1775; Faraday le líquidó en 1823 y Thilorier le solidificó en 1835.

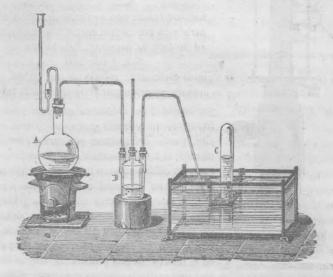
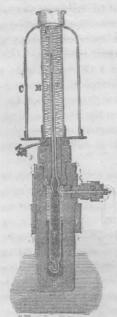


Fig. 102.—Preparación del óxido de carbono por el ácido oxálico.

564. Estado en la naturaleza.—Existe libre en el aire atmosférico en proporciones variables (345); en algunos puntos se

desprende del suelo en grandes cantidades formando en virtud de su densidad capas de más ó menos altura, como sucede en la gruta del perro, cerca de Nápoles, y en el vatte de la muerte, en la isla de Java, en los que se asfixian los animales de poca talla; muchas aguas llevan en disolución grandes cantidades de anhidrido carbónico por lo cual se las llama acidulas ó carbónicas; existe en combinación formando los carbonatos naturales, que algunos son muy abundantes. En muchas fermentaciones, como la del zumo de la uva y de otros frutos, y en la putrefacción de las sustancias orgánicas, se produce mucho anhidrido carbónico y también en la respiración de los animales.

Propiedades fisicas. - Es gaseoso, pero á la presión de 36 atmósferas y temperatura de 0º, se transforma en un li-



quido incoloro y muy movible; comprimido en el tubo T (fig. 103) del aparato de Cailletet se liquida en la porción capilar de dicho tubo; sometido á - 78º se solidifica, cristalizando en cubos ó en forma de copos como los de la nieve; el gás anhidrido carbónico es incojoro é inodoro y su sabor es ligeramente ácido y picante; tiene por densidad 1,529 y referida al hidrógeno 22; un litro de este gás à 0° y 760 m. m. pesa 1,977 gramos; en el estado líquido su densidad á 0º es 0,932. La mavor densidad del anhidrido carbónico, relativamente à los demás gases que forman el aire, puede demostrarse por varios experimentos; si à un vaso de vidrio de bastantes litros de cabida se hace llegar gás carbónico hasta que se llene casi completamente y se dirigen sobre él esferas de agua de jabón, éstas flotan sobre la capa de ácido carbónico sin descender al fondo del vaso, como lo harian si éste no contuviera más que aire; si Fig. 103. — Liquefacción del en el interior de una propeta (ng. 103) es anhidrido carbónico en peque- loca una cerilla encendida y sobre aquella se en el interior de una probeta (fig. 104) se co-

invierte otra que esté llena del referido gás, éste se trasvasa cual si fuera un líquido y en cuanto llega á la altura de la llama, ésta se apaga.

— Un volúmen de agua disuelve á 0° y 760 m⋅m. de presión 1,8 volúmenes de gás anhidrido carbónico y á +15° un volúmen igual al suyo;



Fig. 104—Demostración de la densidad del anhidrido carbónico gaseoso.

si se aumenta la presión se disuelve en mucha mayor cantidad, manteniéndose disuelto mientras aquella no disminuye, pero en cuanto esto sucede, el gás se marcha levantando mucha espuma (aguas carbónicas); á esto mismo se debe la que se produce en la fermentación del zumo de la uva y cuando se destapan las vasijas que encierran ciertos líquidos (cervezas y vinos espumosos, como el Champagne, etc.).

Sometido á la acción del calor se disocia á 1300° en oxígeno y óxido de carbono; la lúz no le altera, sin embargo en presencia de las hojas y demás partes verdes de los vegetales se descompone (345); una série de chispas eléctricas le descomponen también como el calor; Berthelot, Hautefeuille y Chappuis han conseguido descomponerle por la acción de los efluvios eléctricos en óxido de carbono y oxígeno muy ozonizado.

566. Propiedades químicas.—Como anhidrido que es, no enrojece el papel azúl de tornasol si tanto él como el papel están bién secos, pero si están húmedos y mejor cuando el gás está disuelto en el agua ó se le hace actuar sobre las tinturas vegetales azules, las dá un tinte rojizo vinoso, carácter de los ácidos débiles; esto ha hecho suponer que cuando el gás se disuelve en el agua se transforma en ácido carbónico (CO₂H₂=CO₂+H₂O) que es bibásico y no se le ha podido aislar aunque se conocen sus derivados los carbonatos; generalmente se suele dar al anhidrido, aunque impropiamente, el nombre de ácido carbónico. Wroblewski ha obtenido un hidrato sólido y cristalizado, de la fórmula (CO₂, 8H₂O) operando á la temperatura de 0° y á 46 atmósferas de presión.

Este gás no es comburente ni combustible; introduciendo una cerilla encendida en una probeta llena de él, aquella se apaga y ésta no arde como se demuestra en el experimento que representa la figura 104;

tampoco sirve para la respiración, los animales que le respiran perecen asfixiados muy pronto; el mejor medio de combatir sus efectos es
procurar que la persona ó el animal que se está asfixiando respire un
aire puro y de cuando en cuando que aspire gás amoniaco; el medio
de conocer si la atmósfera de ciertas localidades, como las bodegas
donde está fermentado el zumo de la uva, contiene una cantidad de
anhidrido carbónico que la haga irrespirable, consiste en hacer descender en ella una luz; si esta se apaga al llegar á cierta altura, prueba
que hasta allí llega la capa del gas; por regla general atmósferas que
apagan los cuerpos en ignicion, uo deben respirarse. La asfixia producida por el anhidrido carbónico se explica porque la sangre que
llega á los pulmones no puede descargarse del esceso de ácido carbónico que contiene; este gas puede absórberse tambien por la piel y
producir fenómenos de asfixia.

El hidrógeno reduce el anhidrido carbónico á una temperatura elevada, formando agua y óxido de carbono:

$$CO_2 + H_2 = H_2O + CO$$

Los demás metaloides reductores como el fósforo, el boro, el silicio y el carbono, se apoderan tambien de parte ó de todo su oxígeno á temperaturas más ó menos elevadas; precisamente la acción del carbon sobre el anhidrido carbónico se utiliza (560) para preparar el óxido de carbono. El amoniaco seco transforma el anhidrido carbónico en un compuesto perteneciente al grupo de las amidas (carbamato de amonio); cuando interviene el agua en esta acción, se forma carbonato amónico.

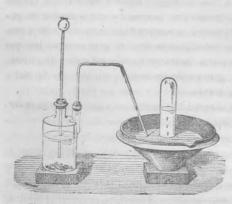
567. Preparación. —Este anhidrido, que se produce siempre en la combustión completa del carbón, puede prepararse por via seca y por via húmeda.

Por via seca, calcinando los carbonatos que se descomponen por la acción del calor, como el de calcio; se desprende anhidrido carbónico, quedando en la retorta óxido de calcio:

$${\rm CO_3Ca}$$
" = ${\rm CaO}$ + ${\rm CO_2}$.
carbonato óxido de anhidrido cálcico. carbónico.

Para prepararlo por via húmeda se coloca en un frasco (fig. 105) de dos bocas un carbonato, que generalmente suele ser cualquiera de las variedades de el de calcio (mármol, creta, etc.), y un poco de agua; por el tubo de embudo ajustado á una de las bocas se echa un ácido como el sulfúrico ó el clorhídrico, que reaccionando sobre el carbo-

nato, produce la sal de calcio correspondiente y anhidrido carbónico que sale del frasco por un tubo de desprendimiento y se recoge en probetas llenas de agua, en la cuba hidro-neumática. Cuando se emplea el mármol debe hacerse uso del ácido clorhídrico, porque el cloruro cálcico es soluble, mientras que el sulfato cálcico lo es muy poco y cubre á los trozos de mármol, dificultando que continue la acción del ácido sulfúrico sobre el carbonato cálcico.



luciones de ácido carbónico en pequeña cantidad, en los aparatos llamados gasógenos, se emplea el carbonato ácido (bicarbonato) de sodio y el ácido tartárico ó el citrico; para prepararlas en grandes cantidades la industria se vale del carbonato de cal (mármol ó creta) y del ácido sulfúrico di-

Para preparar diso-

Fig. 105.—Preparación del anhidrido carbónico. del ácido sulfúrico diluido, en aparatos de diversas formas, provistos de agitadores mecánicos para favorecer la acción del ácido sulfúrico sobre el mármol ó lá creta.

Liquefacción y solidificación del anhidrido carbónico.—Se liquida este gás en gran cantidad por medio del aparato de Thilorier, perfeccionado por Donny, que consta de dos recipientes de paredes metálicas muy resistentes; en uno se desprende el gás por medio del bicarbonato sódico y ácido sulfúrico, en el otro se condensa el anhidrido líquido que se produce en el primero. Cuando se saca de este segundo recipiente una porción del anhidrido líquido y se le recibe en una vasija de mucha superficie, gran parte de él recobra el estado gaseoso, produciendo un notable descenso de temperatura, que solidifica al restante en forma de copos como de nieve. Cailletet ha ideado un aparato más cómodo y más exento de peligros que el de Thilorier.

568. Síntesis del anhidrido carbónico. - Se efectúa quemando carbono en un volúmen conocido de oxígeno, para transformarle en anhidrido carbónico; el volúmen gaseoso no varía sensible. mente; de aqui se deduce que un volúmen de dicho anhidrido contiene un volúmen igual al suyo de oxígeno y una cantidad desconcida de carbono; ahora bién

si de la densidad del anhidrido carbónico.	1,529	6	22
se resta la del oxígeno	1,105	ó	16
		100	

el resto será el peso del carbono.. . 0,424 6 6

luego en dos volúmenes (una molécula) de anhidrido carbónico habrá dos volúmenes (dos átomos) de oxígeno y una cantidad de carbono igual à 0,848 ó 12; pero esta cantidad de carbono es la menor que puede entrar á formar los compuestos de este cuerpo, luego el número 0,848 representará la densidad teórica del vapor de carbono y 12 la misma referida al hidrógeno ó sea el peso atómico del carbono. La fórmula del anhidrido carbónico debe ser por lo tanto CO_2 .

- 569. APLICACIONES.—En los laboratorios de Química se emplea algunas veces para producir atmósferas artificiales inertes, necesarias en algunas reacciones; en el estado sólido, mezclado con éter, para conseguir descensos de temperatura de —100° próximamente y liquidar y solidificar algunos gases; en Medicina se prescribe con frecuencia en disolución, ya utilizando las aguas carbónicas naturales, ya las preparadas artificialmente; la industria le emplea para la preparación de estas aguas y de algunos carbonatos (bicarbonato sódico). El ácido carbónico de la atmósfera desempeña un gran papel en la agricultura porque hace solubles muchos cuerpos que han de ser absorbidos y asimilados por los vegetales; por eso se dice que es el gran disolvente de que dispone la naturaleza.
- 570. Carbonatos.—CO₅M'₂.—Se suponen derivados de la sustitución del hidrógeno del ácido carbónico (CO₅H₂) por los radicales metálicos; siendo bibásico dicho ácido, podrá formar carbonatos neutros ó bimetálicos (CO₅M'₄) ácidos ó monometálicos (bicarbonatos) (CO₅HM'); hay además sexquicarbonatos cuya fórmula general es (CO₅)₅H₂M₄.

Muchos existen en la naturaleza y algunos en gran cantidad como el de calcio; otros son artificiales. Por regla general son cristalizados é incoloros, aunque
tambien les hay diversamente coloreados; inodoros hace escepción el carbonato
amónico que tiene olor amoniacal; los neutros son insolubles en el agua, escepto los
de los metales alcalinos; los ácidos ó bicarbonatos son solubles, pero en cuanto pierden parte de su ácido carbónico por el calor ó por otra causa se hacen
insolubles porque pasan á ser neutros; el carbonato amónico es volátil; los alcalinos se funden pero no se descomponen por el calor, los demás se descomponen por la acción de este agente con más ó menos facilidad, dejando como

resíduo el óxido metálico ó el metal y desprendiendo anhidrido carbónico (56%) ó una mezcla de este gás y de óxido de carbono.

El hidrógeno á temperaturas elevadas puede actuar sobre los carbonatos formando agua, óxido de carbono y óxido metálico y á veces dejando el metal libre; los demás metaloides reductores, como el fósforo, el boro, el silicio y el carbono, se apoderan del oxígeno de los carbonatos formando compuestos diversos; otros reemplazan al carbono; este actúa sobre los carbonatos formando óxido de carbono y dejando en libertad el óxido metálico ó el metal. Los ácidos, aun los más débiles, descomponen casi todos ellos á los carbonatos produciendo efervescencia debida á la separación del anhidrido carbónico; el agua á temperaturas muy elevadas les descompone formando hidrocarbonatos ó hidratos metálicos según que desaloje á todo ó parte del anhidrido carbónico.

Se preparan por la acción directa del gás carbónico sobre el hidrato ó el óxido metálico y algunos sobre el sulfhidrato ó el sulfuro correspondiente; calcinando las sales orgánicas; los insolubles por doble descomposición y los bicarbonatos con un carbonato neutro y ácido carbónico.

Se caracterizan porque tratados por un ácido producen efervescencia y el gás que se desprende no tiene olor, es picante y dá precipitado con el agua de cal ó la de barita; porque tratada la disolución de un carbonato por la de una sal de magnesio ó de calcio dá precipitado blanco; esta reacción sirve para distinguir los carbonatos neutros de los ácidos ó bicarbonatos, porque estos no dan precipitado con dichas sales á no ser que se les caliente para que pasen á carbonatos neutros.

Muchos carbonatos son importantes por las aplicaciones que reciben.

BISULFURO DE CARBONO. -S.C.

- 571. HISTORIA Y SINONIMIA. Este cuerpo descubierto por Lampadius, se le conoce además con los nombres de súlfido carbónico, anhidrido sulfocarbónico, líquido de Lampadius y alcohol de azufre.
- 572. Propiedades físicas.—Es líquido, muy movible y refringente, incoloro, de olor etéreo cuando está puro, fétido y desagradable cuando no lo está, sabor quemante; su densidad 1,263; es insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en el éter; disuelve á muchos cuerpos, como el bromo, el yodo, el azufre, el selenio, el fósforo la goma elástica, las grasas, etc; sometido á grandes descensos de temperatura no se solidifica, pero si en un vidrio de reloj se pone un poco de sulfuro de carbono y se dirige sobre él una corrriente de aire por medio de un fuelle, una parte se volatiliza y el vidrio se cubre

de una sustancia blanca, de aspecto mamelonar, que es sulfuro de carbono, sólido; evaporado en el vacío produce un descenso de temperatura de—60°; hierve á—46° dando vapores incoloros cuya densidad es 2,645 y respecto al hidrógeno 38 y que no se alteran á temperaturas muy elevadas; la luz le descompone en azuíre y protosulfuro de carbono cuando se le tiene durante algunos meses á los rayos solares: la electricidad no le altera

573. Propiedades químicas.—Su carácter químico es electro-negativo (súlfido); se le considera como el anhidrido del ácido sulfocarbónico (CS₅H₂) bibásico correspondiente al carbónico (CO₅H₂); su hidrógeno es reemplazado por los metales formando sulfo-carbonatos (CS₅M'₂) que son sulfosales ó sulfuros dobles de carbono y del metal, algunos de los cuales han recibido aplicaciones importantes (1). El sulfuro de carbono es muy inflamable y arde con llama azulada; es nocivo y cuando se respira su vapor produce una especie de embriaguez y de insensibilidad.

El hidrógeno naciente actúa sobre el sulfuro de carbono desprendiendo gás sulfhidrico y formando un compuesto ternario cristalizable (CSH₂ ó C₂S₂H₄); el cloro descompone al rojo el súlfido carbónico transformándole en cloruros de azufre (Cl₂S) y de carbono (Cl₄C); arde en el oxígeno y en el aire, convirtiéndose en los anhidridos sulfuroso y carbónico:

mezclado el vapor de sulfuro de carbono con oxígeno ó con aire é introduciendo en la mezcla una cerilla encendida ó haciendo saltar una chispa eléctrica, detona fuertemente. Forma dos hidratos cristalizados cuando se le filtra en aire húmedo; uno de ellos tiene por fórmula $2(S_4C)H_2O$; también forma á 25° un compuesto cristalino con el gás hidrógeno sulfurado; á la temperatura ordinaria el ácido sulfhídrico le convierte en ácido sulfocarbónico ($CS_e + SH_e = CS_xH_e$).

574. Preparación.—Se prepara combinando directamente el azufre con el carbono à la temperatura del rojo; en los laboratorios puede hacerse esta preparación colocando carbón de pino en una retorta de barro, tubulada, à cuya tubuladura se adapta un tubo de barro ó de porcelana, que llegue hasta cerca de su fondo, cerrando su estremo superior con un tapón; la retorta se pone en comunicación

⁽¹⁾ El sulfocarbonato potásico (CS5 K2) se emplea para destruir la filoxera de la vid.

con un frasco de dos bocas que contiene agua fria y que esté sumergido dentro de agua; calentado el carbón al rojo se abre el tubo y se echan por él, de cuando en cuando, fragmentos de azufre que se reduce á vapor, se combina con el carbono y el vapor del sulfuro de carbono formado se condensa en el frasco de dos bocas.

En la industria en vez de la retorta de barro se valen de un gran cilindro de hierro lleno de cok al que se hace llegar el azufre por un tubo lateral que arranca cerca de su fondo; el vapor del sulfuro de carbono se condensa en recipientes dispuestos al efecto, obteniéndose un producto impuro.

Se purifica agitándole primero con 10 0₁0 de ácido sulfúrico, después con una lejía de sosa y volviendo á destilarle; de esta manera se consigue tenerle incoloro y sin olor fétido.

575. APLICACIONES.—En los laboratorios se le emplea como disolvente; en la industria para preparar la goma elástica vulcanizada; para extraer algunas grasas y esencias; para separar el fósforo rojo del fósforo ordinario (351).

El protosulfuro de carbono (CS) y el sexquisulfuro (C2S3) son cuerpos

muy poco importantes.

576. Oxisulfuro de carbono.—CSO.—Descubierto por Than en 1867. Según parece existe disuelto en algunas aguas sulfurosas. Es gaseoso, incoloro, de olor sulfuroso y algo aromático; su densidad 2,1046 y con relación al hidrógeno 30; el agua le disuelve volúmen à volúmen; esta disolución, que al pronto tiene sabor azucarado y después sulfuroso, se descompone al poco tiempo en anhidrido carbónico y gás sulfhídrico; es muy combustible y arde con llama azul depositando azufre, si no hay bastante oxígeno; forma con este una mezcla detonante; es absorbido por los álcalis produciendo sulfuro y carbonato; con el amoniaco forma un compuesto de la fórmula CSO,2NH_z.

Se prepara haciendo atravesar una mezcla de óxido de carbono y de vapor de azufre por un tubo de porcelana al rojo. Tratando el ácido sulfocianhidrico ó el sulfocianuro potásico por el ácido sulfúrico di-

luido en agua, se forma amoniaco y oxisulfuro de carbono:

 ${
m CNSH} + {
m H}_2{
m O} = {
m NH}_5 + {
m CSO},$ ac. sulforo de cianhidrico. carbono.

ANHIDRIDO SILÍCICO. - SiO,

(Silice.)

577. Estado natural.—Es uno de los cuerpos más abundantes en la naturaleza, constituyendo un gran número de minerales, como el cristal de roca, el cuarzo hialino, las ágatas, los pedernales, las

piedras de moler, la arena etc. Los tejidos orgánicos vegetales y animales contienen sílice.

578. Propiedades.—Sólido, cristaliza en prismas exagonales terminados en piramides también exagonales (cristal de roca); otras veces se presenta amorfo (cuarzo hialino, pedernal); es incoloro, trasparente, traslucido ú opaco; las coloraciones violada (amatista), roja (jacinto de Compostela), amarilla (topacio falso) etc., que caracterizan à ciertas variedades naturales de sílice, son debidas á sustancias estrañas; no tiene olor, ni sabor; su densidad es, 2,2 á 2,6 (cristal de roca); es tan duro que algunas de sus variedades rayan el vidrio pero sin cortarlo; reducido á polvo es áspero al tacto; no se disuelve en el agua; se funde tomando consistencia viscosa, al calor de la llama del hidrógeno, pero no le descomponen las mayores temperaturas de que hoy se dispone ni la electricidad.

Ninguno de los cuerpos simples estudiados anteriormente ataca á la sílice, necesitándose para separar sus elementos que actúen sobre ella simultáneamente y á temperatura elevada, dos de ellos como el cloro y el carbono (549) ó este y el azufre; no es atacada por los ácidos escepto el fluorhidrico que la transforma en fluoruro de silicio yagua; algunas variedades de sílice son dificilmente atacadas por aquel ácido; los álcalis fijos (potasa, sosa) y sus carbonatos, forman silicatos fusibles y solubles con el anhidrido silícico, á temperatura elevada; con el agua forma varios ácidos silícicos.

- **579. Preparación.**—Aunque rara vez ocurre tener que prepararle en los laboratorios, puede hacerse deshidratando por el calor algunos de los ácidos silicicos; para este objeto suele utilizarse la silice gelatinosa que se produce cuando se prepara el ácido hidrofluosilicico (**550**).
- 580. Análisis.—La composición de este anhidrido se deduce de la del cloruro de silicio cuya densidad de vapor determinada por Dumas se ha visto que está conforme con la ley de los volúmenes, de Gay-Lussac (56) y que debe ser su fórmula Cl₄Si y por lo tanto la de la sílice, SiO₂. No todos los químicos han asignado á este cuerpo dicha fórmula; Berzelius le atribuyó la de SiO₃.
- 581. APLICACIONES.— Son muy numerosas é importantes las que se hacen de las diversas variedades de sílice; el cristal de roca se emplea para construir lentes y objetos de adorno; el ágata para hacer morteros de gran utilidad en los laboratorios de Química por su gran dureza; la arena entra á formar parte de los

cementos empleados en las construcciones, en la fabricación del vidrio, en la de objetos de loza y porcelana, etc.

582. Acidos silícicos.—De la unión de una molécula de anhidrido silícico con dos de agua, resulta el ácido orthosilícico (SiO₄H₄) que se supone es el ácido silícico normal; perdiendo este una molécula de agua origina el ácido metasilícico (SiO₅H₂), que puede considerarse como un primer anhidrido del anterior; además se conocen el parasilícico (Si₃O₈H₄)y el pirosilícico (Si₃O₇H₂) que también se pueden suponer derivados del silícico normal. Hay otros ácidos, llamados polisilícicos, que se les considera derivados de la condensación de varias moléculas del orthosilícico, de las que se han eliminado una ó más de agua; se les puede representar de una manera general por la fórmula (nSiO₄H₄—mH₂O). Existen en la naturaleza algunas variedades de silíce hidratada, que probablemente serán ácidos polisilícicos, pero de la mayor parte de estos no se conocen mas que sus sales, que son silicatos naturales de constitución algo compleja.

El orthosilicico (SiO₂H₄) no se le conoce más que en disolución acuosa, pues cuando se intenta aislarle se transforma en metasilicico; existe en casi todas las aguas; es tetrabásico y enrojece muy poco la tintura de tornasol. Se prepara tratando el orthosilicato tetrapotásico

por el ácido clorhidrico diluido:

$SiO_4K_4 + 4ClH, aq = 4ClK + aq + SiO_4H_4$

También se puede obtener descomponiendo el sulfuro de silicio

por agua fria.

El metasilicico (SiO₃H₉) existe en la naturaleza constituyendo las variedades de silice hidratada (opato, hidrofano, geyserita ó silice de los geysers etc.). Es sólido, amorfo, trasparente, poco soluble en el agua, pero se disuelve en la que está acidulada con acido clorhídrico; por el calor pierde una molécula de agua y se transforma en anhidrido silicico. Se le obtiene evaporando una disolución de ácido orthosilícico ó por la descomposición del éter silícico en el aire húmedo.

El parasiticico (Si₅O₈H₄), es sólido, pulverulento, blanco, muy poco soluble en el agua, que le transforma al cabo de algún tiempo en orthosilicico; la potasa y la sosa le disuelven en el acto. Se le prepara descomponiendo el fluoruro de silicio por el agua; se recoge sobre un lienzo la silice gelatinosa, se lava y se deseca al aire. También puede prepararse tratando una disolución concentrada de silicato tetrapotá-

sico ó sódico por un ácido.

El pirosilicico (Si₅0₇H₂) es sólido, pulverulento, blanco, insoluble en el agua; el calor le transforma en amhidrido silícico; la potasa le disuelve. Se prepara calentando el parasilicico de 400° à **120°** para que pierda una molécula de agua.

583. SILICATOS,—SiO₄M'_{4*}—Son sales de constitución muy diversa; unos se derivan del ácido orthosilícico y son los representados por la anterior fórmula general; otros de ácidos polisilícicos más ó menos complejos. Sólidos, cristalizados, trasparentes ú opacos, muy duros; insolubles en el agua, escepto los tetrasilicatos potásico y sódico: unos se funden con facilidad y otros son poco fusibles ó infusibles; son atacados por el ácido clorhídrico los orthosilicatos y

algunos polisilicatos de constitución sencilla, separándose silice gelatinosa; los demás no son atacados si no se les funde préviamente con carbonato potásico; todos se descomponen por la acción del ácido fluorhídrico. Los alcalinos se preparan fundiendo la sílice con el carbonato correspondiente ó disolviendo en una lejía alcalina los ácidos parasilícico ó pirosilícico: los demás por doble descomposición. Se caracterizan algunos por la propiedad de dar sílice gelatinosa cuando se les trata por ácido clorhídrico y todos porque mezclados con fluoruro de calcio y ácido sulfúrico desprenden fluoruro de silicio, que haciéndole pasar por un tubito que tenga una gota de agua, se deposita sílice.

584. Sulfaro de silicio.—S₂Si.—Parece que existe este cuerpo en el interior de la tierra y que ciertos volcanes exhalan los productos de su descomposición por el agua (ácido silícico y gas sulfhidrico) como sucede con los geysers de Islandia. Es sólido, cristaliza en agujas largas, blanco, insoluble en el agua que reacciona con él formando ácido silícico é hidrógeno sulfurado; no se funde pero es algo volátil.

Combinaciones del estaño con los metales didínamos.

585. Oxido estannoso.—(protóxido de estaño).—Sn₄O₉—SnO.—Es sólido, se presenta unas veces en cristales negros, otras en un polvo cristalino de color verdoso y otras en un polvo rojo; es insoluble en el agua y arde como la yesca transformándose en anhidrido estánnico; con el agua forma un hidrato (Sn₂O₄H₄ — SnO₂H₂) que es un polvo blanco, que se deshidrata por el calor, convirtiéndose en óxido estannoso; absorbe el oxígeno para pasar á ácido estánnico; se disuelve en los ácidos dando las sales estannosas y con las bases forma los estannitos (SnO₂M₂'); se prepara este hidrato precipitando una disolución de cloruro estannoso por el amoniaco ó el carbonato sódico. El óxido estannoso se obtiene deshidratando el anterior ó haciéndole hervir en presencia del amoniaco.

586. Anhidrido estánnico.—(bióxido de estaño.)—SnO₂.—Se encuentra en la naturaleza constituyendo la casiterila. Es sólido, cristaliza en octaedros de base cuadrada ó en prismas romboidales rectos, trasparentes ú opacos y de color oscuro, casi negro; otras veces es amorfo y de color blanco amarillento; su densidad 6,96; no se disuelve en el agua, con la que forma vários ácidos estánnicos; los cuerpos reductores se apoderan de su oxígeno dejando libre el estaño; los hidrácidos le disuelven formándose la sal estánnica correspondiente; con las bases forma estannatos. Se prepara calentando cualquiera

de los ácidos estámicos para deshidratarlos ó manteniendo el estaño fundido al rojo y agitándole para favorecer su oxidación; se convierte en un polvo agrisado, que se llama *potea de estaño*, y que es el anhidrido impuro.

Se emplea para extraer el estaño, para pulimentar el vidrio y el cristal y para la fabricación de ciertos vidrios y esmaltes.

587. Acidos estánnicos.—No están conformes los químicos acerca de la constitución de algunos de estos ácidos; se admite que el precipitado blanco gelatinoso que se obtiene cuando se trata la disolución de cloruro estánnico por el amoniaco ó cuando se descompone la de un estannato por un ácido, es el ácido estánnico normal ú ortho-estánnico (SnO₄H₄) pero que en cuanto se deseca este precipitado se transforma en ácido meta-estánnico (SnO₂H₂). El ácido estánnico gelatinoso recién precipitado se disuelve bién en las bases y en los ácidos formando con estos, sales estánnicas, pero cuando se le tiene algún tiempo en agua ó calentándole, pierde la propiedad de disolverse en aquellos. Existen además vários ácidos poli-estánnicos parecidos á los polisilícicos.

El ácido meta-estánnico. (SnO₅H₂) es sólido, amorfo, traslúcido y parecido à la gelatina; es bibásico y enrojece débilmente el tornasol; se disuelve en los ácidos y bases enérgicas, formando con estas meta-estánnatos (SnO₅M₂') de los que los de potasio y sodio son solubles. Se prepara este ácido precipitando el cloruro estánnico por la potasa

ó descomponiendo un estannato por un ácido.

Los meta-estannatos se obtienen calcinando el estaño con un nitrato ó fundiendo el anhidrido estánnico con las bases. Algunos se emplean en tintorería por la propiedad que tiene el ácido meta-estánnico de formar compuestos insolubles (lacas) con algunas materias co-

lorantes.

El ácido pentameta-estánnico (Sn₃O₁₃H₁₀) corresponde à los ácidos poliestánnicos y es de estos el único que ofrece algún interés. Se presenta en forma de polvo cristalino, blanco, insoluble en el agua; à 400º pierde cuatro moléculas de esta; de sus diez átomos de hidrógeno sólo dos pueden ser reemplazados por los metales y es por lo tanto bibásico; los ácidos enérgicos, escepto el nitrico, fe disuelven y con los álealis forma sales solubles. Se prepara descomponiendo la sal de sodio de este ácido, por el clorhidrico. Tratando el estaño en granalla ó en hojas por el ácido nítrico hay una reacción muy viva y se transforma en un polvo blanco cuya fórmula es Sn₈O₁₁H₄.

588. Oxisales de estaño — El óxido estannoso se disuelve en los ácidos para formar las sales respectivas; se conocen muchas de estas sales estannosas, constituidas por casi todos los ácidos que se llevan estudiados y por otros que se estudiarán más adelante; son

poco importantes.

También el óxido estánnico es disuelto por algunos ácidos enérgicos dando lugar á sales estánnicas, menos numerosas é importantes que las estannosas.

Algunas de estas sales se obtienen por la acción directa de los ácidos sobre el metal,

589. Caractéres de las sales de estaño. - No precipitan por

el ácido clorhidrico; con el hidrógeno sulfurado dan las estannosas precipitado de color castaña oscuro y las estánnicas, amarillo, ambos solubles en los sulfuros al calinos; con el sulfuro amónico, los mismos precipitados que con el sulfhídrico, solubles en un esceso de reactivo; con los carbonatos alcalinos, precipitados blancos; con la potasa también precipitan en blanco y estos precipitados se disuelven en un esceso de reactivo; con el cloruro mercurico las estannosas dán precipitado blanco que después se va oscureciendo; las estánnicas no precipitan; con el cloruro áurico, las estannosas precipitado purpúreo oscuro, las estánnicas nada. Introducida en las disoluciones de las sales de estaño una lámina de zino, se deposita el estaño metálico.

590. Sulfaro estannoso—S₂Sn₂ ó SSn.—Es sólido, pulverulento unas veces y de estructura laminosa otras; de color gris oscuro ó pardo; su carácter químico es electro-negativo (súlfido). Se prepara por via seca calentando el estaño con azufre y por via húmeda preci-

pitando una sal estannosa por el ácido sulfhidrico.

Syn.—Sólido, cristaliza en láminas exagonales que se reunen formando masas; su color es amarillo de oro y tiene brillo metálico, es blando y muy suave al lacto; no se disuelve en el agua; el calor le descompone al rojo en azufre y sulfuro estannoso. Es electro-negativo (súlfido) y forma cou los sulfuros positivos, sulfosales (sulfo-estannatos), por lo que se le cousidera como el anhidrido del ácido sulfo-estannico; estas sales son solubles y se descomponen por los ácidos, precipitándose el sulfuro estánnico. Se puede preparar por vía seca, sometiendo á la acción del calor en un crisol ó en una sublimatoria, una mezcla bién intima de amalgama de estaño, cloruro amónico y flor de azufre; por vía húmeda, precipitando por el gás sulfhídrico una disolución de una sal estánnica.

Se emplea para el bronceado de estátuas y de adornos de yeso y para frotar las almohadillas de las máquinas eléctricas de disco.

Se conocen además un sexquisulfuro de estaño (S_zSn_z), un biseleniuro (Se_zSn) y se sospecha que forme un seleniuro estannoso (Se_zSn_z=SeSn) y los telururos correspondientes.

Combinaciones de los metaloides tetradínamos con los tridínamos.

592. El carbono forma con el nitrógeno un compuesto muy importante, el cianógeno, cuyos derivados son numerosos é interesantes. Se acostumbra á estudiar este cuerpo y sus derivados en la Química orgánica, pero teniendo en cuenta las grandes analogías del cianógeno con los cuerpos halógenos, que el cianógeno y sus compuestos forman entre las sustancias orgánicas un grupo de cuerpos cuya colocación ofrece algunas dificultades y por último siendo interesante conocer algunos de los compuestos ciánicos, antes de hacer el estudio de

ciertos cuerpos inorgánicos, creemos conveniente colocarle en este sitio, que este que le corresponde por su composición.

Además del cianógeno se conocen algunos compuestos del estaño con el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto, cuyo estudio no ofrece grán interés.

- **593.** HISTORIA.—Descubierto por Gay-Lussac en 1814; su descubrimiento tuvo grán importancia por haber sido el primer cuerpo en el que se observó que siendo compuesto, funciona como si fuera simple; el nombre de cianógeno, derivado del griego, significa engendro azul, porque en unión del hierro forma el azul de Prusia: también se le llama nitruro de carbono.
- **594.** Estado en la naturaleza.—No existe en estado de libertad; se le encuentra en ciertos vegetales unido al hidrógeno, formando el ácido cianhídrico.
- 595. Propiedades físicas.—Es gaseoso, pero entre 25° y 30° ó à 4 atmósferas de presión se liquida y á—34°, 4 se solidifica, dirigiendo una corriente de aire sobre el cianógeno líquido; no tiene color, huele como las almendras amargas y su sabor es acre; tiene por densidad 1,806 y referida al hidrógeno 26; en el estado líquido su densidad es 0,866; el agua disuelve próximamente cuatro veces su volumen de cianógeno y el alcohol hasta 25 volúmenes; por la acción continuada del calor puede transformarse en paracianógeno; esta transformación se produce sometiendole á 350° durante mucho tiempo en vasijas cerradas, y es comparable á la del fósforo ordinario en fósforo rojo; la luz no le altera; la electricidad le descompone.
- 596. Propiedades químicas.—Es de carácter electro-negativo y funciona en casi todas sus reacciones de una manera análoga à los halógenos cual si fuera cuerpo simple como estos; es un radical monodinamo, puesto que de la unión del carbono, tetradinamo, con el nitrógeno, tridínamo, resulta una molécula abierta cuya dinamicidad será igual à uno:

$$N''' = C'' - \delta (CN)' = Cy'$$

En efecto, en casi todas sus reacciones entra como tal radical monodinamo, en algunas sin embargo parece funcionar como si fuera tridinamo. Es combustible, arde con llama purpurea (fig. 106) formándose anhidrido carbónico y el nitrógeno queda libre; por eso se enturbia el agua de barita cuando se la vierte en una probeta en que se haya hecho arder el cianógeno. Este cuerpo es muy venenoso.



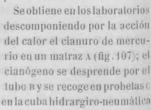
Fig. 106.-Combustión del cianógeno.

Se combina directamente con el hidrógeno á la temperatura de 500° con mucha lentitud, desarrollándose 7,8 calorías; no se combina directamente con otros metaloides y si con algunos metales; forma sin embargo compuestos con el cloro, bromo, yodo, oxígeno y azufre. El agua que tiene en disolución gás cianógeno reacciona con este al poco tiempo, formándose primero oxamida y después oxalato amónico. Con el gás sulfhídrico forma dos combinaciones cristalizadas.

597. Obtención.—Este cuer-

po se produce (1) siempre que se queman materias orgánicas nitrogenadas en presencia de sustancias alcalinas ó cuando se hace pasar una corriente de aire sobre una mezcla de car-

> bonato bárico y carbón á temperatura elevada.





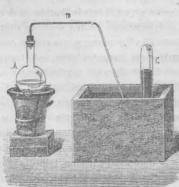


Fig. 107.—Preparación del cianógeno,

⁽¹⁾ La formación del cianógeno por la unión del carbono puro con el nitrógeno se verifica con absorción de caler (—37,3 calorías); para que se forme por la unión directa de sus componentes es necesario el concurso de una energía estraña, como por ejemplo una elevación de temperatura ó la presencia de un álcali ó carbonato alcalino.

En esta preparación siempre queda en el matraz un polvo de color pardo, que se considera como un isómero del cianógeno, resultado de la condensación de cierto número de moléculas de este cuerpo,



Fig. 108.—Liquefacción del cianógeno.

que se llama paracianógeno. La cantidad de este que se produce es pequeña si se calienta rápidamente el matraz al rojo; es mucho mayor cuando la descomposición del cianuro mercúrico se verifica con lentitud á temperatura poco elevada.

Para liquidarle basta calentar dicho cianuro, ó el de plata, en el tubo de Faraday (fig. 108); en el extremo enfriado se condensa el cianógeno por la

presión que él mismo ejerce.

598. Análisis.—Introduciendo en un eudiómetro de mercurio 2 volúmenes de cianógeno y 4 de oxígeno y haciendo saltar una chispa eléctrica, el volúmen no varía; si se introduce despues un poco de potasa, los 6 volúmenes se reducen á 2 que son de nitrógeno, porque se absorbe el anhidrido carbónico; pero los 4 de anhidrido carbónico contienen 2 de carbono, luego los dos de cianógeno estaban formados de 2 de carbono y 2 de nitrógeno y su fórmula será C_2N_2 — Cy_2 que corresponde á 2 volúmenes.

ACIDO CIANHÍDRICO.-CyH.

Peso molecular 27.

- 599. HISTORIA Y SINONIMIA.—Aunque se supone fué conocido desde muy antiguo, se puede considerar como su verdadero descubridor á Scheele que le obtuvo en 1782 del azul de Prusia, por lo que se le llamó ácido prúsico; su composición la determinó Berthollet en 1787 y Gay-Lussac le preparó por primera vez anhidro en 1811. Se le conoce con los nombres de ácido hidrociánico y ciánido hídrico.
- 600. Estado en la naturaleza.—Este cuerpo existe en las hojas de algunas plantas rosaceas (albérchigo, laurel cerezo, etc.) en las almendras amargas, en las semillas de las ciruelas y de las cerezas y en general en todas aquellas partes vegetales donde se pueda desarrollar la fermentación amigdálica, en virtud de la cual la amigdálina se desdobla en esencia de almendras amargas y ácido cianhidrico.

- **601. Propiedades físicas**.—Es un líquido incoloro y trasparente, de olor y sabor intenso à almendras amargas, cuando está diluido en agua, pues el del anhidro no debe apreciarse por ser un veneno muy violento; su densidad es 0,706; se disuelve en el agua en todas proporciones, siendo también muy soluble en el alcohol; à—15° se solidifica, fenómeno que puede producirse soplando el estremo de un agitador de vidrio impregnado de àcido cianhídrico, que se cubre de cristales diminutos de este cuerpo; es muy volátil, à 26°,5 hierve y la densidad de su vapor es 0,947 y respecto al hidrógeno 13,5; la luz y la electricidad le alteran.
- 602. Propiedades químicas.—Es un hidrácido enérgico; enrojece las tinturas azules vegetales y forma sales halógenas (cianuros) sustituyendo su hidrógeno por los metales; arde con llama purpúrea.

Es el veneno más violento que se conoce, bastando que caiga una gota de este cuerpo sobre un punto de la piel de una persona, en el que haya una pequeña rozadura ó sobre una mucosa, como la de la boca ó la del ojo, para que sea absorbido rápidamente y ocasione la muerte en pocos instantes (1); cuando cae una gota sobre un punto en que la piel esté íntegra tarda más en absorberse, pero inmediatamente produce una mancha azulada que persiste durante muchas semanas; también se produce rápidamente la muerte respirando sus vapores. Ante una rapidez tan grande en ocasionar sus efectos, puede decirse que no hay antidotos que sean eficaces; se indican sin embargo como tales, el agua de cloro y el amoniaco líquido, pero para el ácido prásico anhidro son ineficaces aunque se administren á seguida que aquel, como hemos tenido ocasión de observarlo.

El ácido cianhídrico es un cuerpo muy inestable; aunque se le conserve fuera de la acción de la luz que acelera su descomposición, comienza muy pronto á tomar un color parduzco, debido á una sustancia cuya naturaleza no se conoce, que se vá depositando sobre las paredes y el fondo de la vasija que le contiene y trascurridos algunos meses todo él se convierte en una masa negruzca y esponjosa; en esta descomposición se forman productos amoniacales.

El hidrógeno puede transformarle en metilamina, para lo cual no

⁽¹⁾ Hemos tenido ocasión de apreciar que una gota de este ácido anhidro, puesta debajo de la lengua de un perro de mediana talla, produjo su muerte á los 42 segundos.

hay más que hacer actuar sobre él la amalgama de sodio en presencia del agua:

Los cuerpos halógenos se apoderan de su hidrógeno y forman además cloruro, bromuro ó yoduro de cianógeno; el oxígeno á temperatura elevada le quema, produciendo agua, anhidrido carbónico y nitrógeno: $2CNH+O_x=H_sO+2CO_s+2N$.

Los ácidos minerales, como el clorhídrico y el sulfúrico, mezclados con el cianhídrico retardan su descomposición; los hidrácidos pueden formar con él compuestos cristalizables; con el clorhídrico concentrado, produce cloruro amónico y ácido fórmico. Cuando se mezcla el ácido cianhídrico con agua hay contracción de volúmen porque se forma un trihidrato de dicho ácido; cuando el ácido cianhídrico está mezclado con cantidades indeterminadas de agua se le llama diluido ó acuoso; si contiene la cantidad que marcan las Farmacopeas recibe el nombre de medicinal.

603. Preparación.—Se han dado á conocer muchos procedimientos para preparar este cuerpo ya en el estado anhidro, ya diluido en agua: para una obra elemental basta dar á conocer los siguientes:

Tratando el cianuro mercúrico por el ácido clorhídrico se forma cloruro mercúrico y ácido cianhídrico:

La operación se practica en un matraz A (fig. 109) en el que se colocan el cianuro mercúrico y el ácido clorhídrico; calentados estos cuerpos desprenden ácido cianhídrico que en vapor, y mezclado con algo de ácido clorhídrico, marcha por el tubo horizontal BD, cuya primera sección contiene fragmentos de mármol, para saturar al ácido clorhídrico, y la segunda trozos de cloruro cálcico para desecar el ácido cianhídrico, que se condensa en un tubo en forma de U, cerrado por uno de sus estremos y rodeado de una mezcla frigorifica e; se recoge en un recipiente f con el que comunica el tubo en U, por medio de otro recto que arranca de su parte inferior. Es más conveniente valerse de un tubo en U en vez del horizontal BD, porque ade más de disminuir las dimensiones del aparato, permite que se pueda calentarle por medio de un baño de maría para impedir que se con-

dense en él el ácido cianhídrico. Esta operación debe practicarse en un sitio muy ventilado para evitar la acción nociva de los vapores de este cuerpo y deben tomarse cuantas precauciones sean necesarias para precaverse de una intoxicación; no debe perderse de vista que es uno de los cuerpos más peligrosos de manejar.

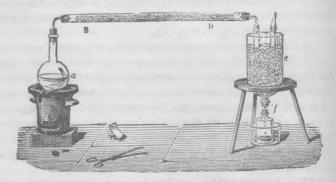


Fig. 109.—Preparación del ácido cianhídrico anhidro.

Puede prepararse el ácido cianhídrico diluido por la acción del ácido sulfúrico adicionado del doble de su peso de agua, sobre el ferrocianuro potásico; la mezcla del ferrocianuro pulverizado y del ácido sulfúrico se coloca en un matraz a (fig. 110); los vapores se condensan en un refrigerante de Liebig b y el ácido cianhídrico acuoso se recoge en un frasco c.

Se conserva este ácido en frascos rodeados de un papel azúl para evitar la acción de la luz y también en tubos cerrados herméticamente por medio de la lámpara de esmaltar y sumergidos dentro de agua fria.

- **604.** Análisis.—Se determina su composición por la análisis orgánica como se dirá en la Química orgánica.
- 605. APLICACIONES.—Apesar de ser tan venenoso se emplea como medicamento, diluido en bastante agua; el ácido cianhídrico medicinal de la Farmacopea española está constituido por 1 parte de dicho ácido anhidro y 8 ⁴/₂ partes de agua.
- 606. Cianuros CyM'. Son las sales halógenas resultantes de la sustitución del hidrógeno del ácido cianhídrico por los radicales metálicos simples ó compuestos; también resultan de la acción de dicho ácido sobre las bases. Pueden ser sencillos y dobles, recibiendo esta última denominación los que resultan de la unión de dos cianuros sencillos, de los que uno de ellos es ge-

neralmente un cianuro alcalino; entre los cianuros dobles hay unos en los que se pueden caracterizar bién los dos metales que les constituyen y otros en los que no es posible hacerlo con tanta facilidad y en los que parece que están ocultas las propiedades características de los cianuros que les forman; estos segundos se han denominado cianuros compuestos y se admite que están constituidos por ciertos radicales resultado de la unión de todo el cianógeno con el metal más electro-negativo de los dos que entran a formarles, como por ejemplo

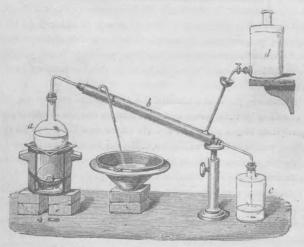


Fig. 110.—Preparación del ácido cianhídrico acuoso.

el que resulta de unir una molécula de cianuro ferroso con cuatro moléculas de cianuro potásico, en el que se admite existe un radical ($(Cy_6Fe)^{IV}=Cfy$) tetradínamo llamado ferrocianógeno:

$$Cy_2Fe$$
, $4CyK = (Cy_6Fe)^{tv} K_4$
ferrocianuro po-

Otras opíniones se han admitido y se admiten para explicar la constitución de los cianuros que demuestran no está bién conocida.

Los cianuros alcalinos son muy solubles en el agua y delicuescentes, los alcalino-térreos y el de mercurio poco solubles, los demás son insolubles; sus disoluciones acuosas se alteran muy pronto; el calor les descompone, escepto á los alcalinos, en cianógeno y metal ó en nitrógeno y carburo metálico. El oxígeno y los cuerpos oxidantes les transforman á temperaturas más ó menos elevadas en cianatos; el azufre les convierte en sulfocianuros (sulfocianatos); los

alcalinos, alcalino-térreos y algunos metálicos, como el de zinc, el de plomo, etc., son descompuestos por los ácidos débiles; otros, como el de mercurio y el de plata, se descomponen por los hidrácidos enérgicos, pero con dificultad por los oxácidos, y otros, como los de hierro, cobalto, oro, etc., resisten á la acción de los ácidos más concentrados y á temperatura elevada.

Se preparan los cianuros, combinando directamente el cianógeno con el metal; por la acción del ácido cianhídrico sobre los metales, los óxidos, los hidratos ó los carbonatos; los alcalinos y alcalino-térreos, por la del nitrógeno, ó sustancias orgánicas nitrogenadas, sobre una mezcla de carbón y del hidrato ó carbonato correspondiente; algunes por la del calor ó de sustancias oxidantes sobre los cianuros compuestos; los insolubles por doble descomposición. Los cianuros dobles se forman disolviendo los de los demás metales en los cianuros alcalinos.

Se reconocen por el olor característico á almendras amargas que desprenden cuando se les trata por un ácido; los solubles dán con el nitrato argéntico un precipitado blanco soluble en el ácido nítrico en caliente y en los cianuros alcalinos, porque se forma un cianuro doble; con las sales ferrosas que contengan algo de sal férrica, forman un precipitado azul; con el ácido pícrico en dissolución acuosa dán los solubles una coloración roja de sangre.

Estas mismas reacciones pueden servir para reconocer el ácido cianhídrico, neutralizándole préviamente por la potasa y además se le puede caracterizar porque con el *sulfhidrato amónico* forma sulfocianuro amónico, el que con una sal férrico produce una coloración roja intensa.

Schoenbein ha descubierto una reacción muy sensible del ácido cianhídrico que consiste en someter á los vapores de este ácido un papel impregnado primero de una tintura alcohólica de guayaco (1) y después de una disolución muy diluida de sulfato de cobre; toma con el ácido cianhídrico una coloración azul verdosa, por insignificante que sea la cantidad de aquel; la gran sensibilidad de esta reacción puede dar lugar á dudas.

Algunos cianuros se emplean en los laboratorios como reactivos y como reductores; otros tienen aplicaciones en Medicina, en la industria y en las artes.

⁽¹⁾ Esta fintura se prepara disolviendo 3 partes de resina de guayaco, tomadas en lo posible del centro de los trozos de dicha resina, en 100 partes de alcohol ordinario rectificado; debe conservarse en frascos oscuros librándoles de la acción de la lúz. La disolución de sulfato cúprico se hace con 20 centígramos de esta sal y 100 gramos de agua. En la tintura de guayaco se impregnan tiras de papel de filtro, se desecan en la oscuridad y se conservan en sitios oscuros; en el acto de usarlas se las humedece en la disolución de sulfato cúprico.

Combinaciones del cianógeno con los enerpos halógenos.

Cloruros de cianógeno - El cianógeno forma dos compuestos con el cloro; uno liquido (ClCy), que es incolero, de olor muy penetrante que produce lagrimeo, soluble en el agua, en el alcohol y en el éter; à -5° se solidifica en cristales blancos y à +15°,5 hierve; es muy venenoso y se altera con facilidad aunque se le conserve en un tubo cerrado à la lámpara, sobre todo sinó está puro; el cloro le convierte en cloruro sólido y el amoniaco en cianamida (NH,Cy). Se prepara por la acción del cloro sobre el cianuro mercúrico o sobre el ácido cianhídrico. El otro cloruro de cianógeno (Cl₅Cy₅) es sólido, cristaliza en láminas ó en agujas de color blanco amarillento, su olor es irrilante y recuerda el de los ratones; muy poco soluble en el agua pero muy soluble en el alcohol; su densidad 4,3; á 140° se funde y a 190º hierve; es muy venenoso y el agua hirviendo le descompone en ácido clorhidrico y ácido cianúrico. Se prepara por la acción de los rayos solares sobre una mezcla de vapor de ácido cianhídrico y gás cloro en esceso.

608. Bromuro de cianógeno.—BrCy. -Sólido, cristaliza en cubos, se funde à $+4^{\circ}$, se volatiliza à $+15^{\circ}$ y hierve à 40° ; el calor le descompone, suponiendo algunos que le transforma en un bromuro (Br₃Cy₃), sólido, amorfo, que no se funde hasta 300°. Se prepara por

la acción del bromo sobre el cianuro mercúrico.

609. Yoduro de cianógeno. - ICy - Sólido, cristaliza en agujas blancas de aspecto sedoso, su olor es irritante, soluble en el éter; es muy volátil, bastando el calor de la mano para sublimarle; á 45º destila y es muy venenoso. Se prepara calentando una mezcla de yodo y cianuro mercúrico, en una sublimatoria ó en un frasco de vidrio colocados en baño de arena.

Combinaciónes del cianógeno con los cuerpos anfigenos.

610. No se conoce ningun compuesto de cianógeno y oxígeno, pero existen combinaciones de cianógeno, oxígeno é hidrógeno, que son los ácidos ciánico (CyOH) y cianúrico (Cy₃O₅H₃) cuyos anhidridos, desconocidos, estarían formados por cianógeno y oxígeno. Estos ácidos son isómeros (1).

611. Acido ciánico .- CyOH. - Este cuerpo, estudiado por Wöhler (1822) solo puede tenérsele por debajo de 0°; es líquido, muy movible, incotoro, de olor penetrante que escita el lagrimeo; á pocos grados sobre 0º se altera produciendo pequeñas explosiones y trans-

^(†) Según Poensgen existe otro ácido, que denomin
ó $diciánico\,({\rm Cy}_{_{2}}\,{\rm O}_{_{2}}\Pi_{_{2}})$ que se forma por la acción del ambidrido nitroso sobre la cianurea, producióndose un cuerpo sólido eristalizado en primas voluminosos, incoloro ó amarillento, poco soluble en agua fria y más en la caliente; el calor le transforma en ácido ciánico. Hallwacks ha demostrado que el supuesto ácido diciánico de Poensgen es idéntico al ácido cianúrico.

formándose en ciamelida ó ácido cianúrico insoluble; es monobásica y con el amoniaco da un cianato isómero de la urea; se prepara destilando el ácido cianúrico (triciánico); se produce al mismo tiempo ciamelida.

612 Cianatos. - CyOM'. - Son sales poco conocidas la mayor parte de ellas, por ser muy inéstables; son solubles los alcalinos é insolubles los de-

más. Se producen por la acción de los oxidantes sobre algunos cianuros

613. Acido cianúrico. - (ácido triciánico.) - Cy303Hz. - Es también sólido, se presenta en cristales pequeños, incoloros, poco solubles en agua fria; algo volátil y el calor le altera transformándole en ácido ciánico. Es tribásico y da cianuratos (Cy₂O₂M₂) que son sales muy poco importantes. Se prepara por la acción del calor sobre la urea.

Sulfaro de cianógeno. - SCy. - Se le considera como 614. un radical compuesto analogo al cianógeno (sulfocianógeno) susceptible de formar sus derivados respectivos. Es sólido, cristalino, de aspecto nacarado, se disuelve poco en el agua, más en el alcohol; à 300 se volatiliza, à 60° se funde; es de caracter electro-negativo y puede originar el ácido sulfociánico (sulfocianhidrico) por lo cual recibe el nombre de anhidrido sutfociánico. Se prepara por la acción del cloro sobre el sulfocianato (sulfocianuro) potásico ó por el yoduro de cianógeno y el sulfocianato (sulfocianuro) de plata.

615. Acido sulfocianico. - (ácido sulfocianhidrico). - CySH. -Este cuerpo tiene la misma composición que el ácido ciánico; se diferencian unicamente en que el oxigeno de este ha sido reemplazado por el azufre. Se sospechó su existencia en los últimos años del siglo pasado; fué aislado por primera vez por Porret en 1808 que le

denominó ácido chiázico sulfurado.

Es líquido incoloro, elor que recuerda el del ácido acético, sabor cáustico, se solidifica á-12° y hierve á -1-85°; en contacto del aire se altera rapidamente; los ácidos diluídos le alteran también; es monobásico y origina los sulfocianatos (su focianuros) (CySM'). Se prepara por la acción del ácido sulfhídrico sobre el sulfocianato de plomo.

Se conocen los derivados del compuesto correspondiente de selenio, que es el ácido selenio-ciánico ó ácido selenio-cianhidrico (CySell). Este cuerpo no ha sido aislado aún de los seleniocianatos ó seleniocia-

nuros (CySeM').

616. Sulfocianatos o sulfocianuros. - CySM'. - Se les conoció con el nombre de rhodanuros. Algunos existen en la vaturaleza como los de potasio y de sodio, que se encuentran en la saliva del hombre, del caballo, del perro y del carnero. Los alcalinos son solubles, los demás son insolubles o poco solubles. Se preparan por la acción del calor sobre una mezcla de azulre y de un cianuro y los insolubles por doble descomposición.

Algunos sulfocianuros se emplean como reactivos, como se verá al estu-

diarlos particularmente.

METALES.

Generalidades.

- 617. HISTORIA.—Si se hubiera de exponer cuanto se refiere á la historia del conocimiento de los metales se necesitarían muchas páginas; para nuestro objeto basta consignar que algunos como el oro, la plata, el cobre, el plomo y algun otro, se conocieron y aplicaron desde tiempos muy antiguos; posteriormente aumentó el número de los metales conocidos con el descubrimiento del zine, del niquel, del cobalto, del antimonio, etc., á lo cual contribuyó el haberse perfeccionado los procedimientos empleados para extraerles; desde el último tercio del siglo pasado hasta hoy, se han descubierto muchos y en los últimos años ha aumentado bastante el catálogo de estos, como ya se ha indicado (83).
- como por ejemplo la plata, el cobre, el mercurio, el hierro en pequeña cantidad, etc.; por regla general se les encuentra formando combinaciones binarias, ternarias, etc., con los metaloides y alguna vez con los metales, así es que son muy abundantes los óxidos metálicos, los sulfuros, los cloruros, y existen además en la naturaleza, bromuros, yoduros, fluoruros, arseniuros y sulfo-arseniuros metálicos y aunque bastante raros, seleniuros y telururos; muy abundantes son también las sales metálicas, como los carbonatos, silicatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, etc., y hay minerales formados por sales dobles, como los alumbres y los silicatos dobles. En el reino orgánico se en cuentran algunos metales, ya formando sales, ya moléculas orgánicas
- 619 Propiedades físicas.—Estado físico.—Todos los metales tienen el estado sólido á la temperatura ordinaria, escepto el mercurio que es líquido y quizás el cesio; muchos de ellos pueden cristalizar y lo hacen generalmente en el sistema cúbico; presentan un brillo especial, llamado metálico, en masa y bruñidos, pues cuando están re-

ducidos á polvo le pierden casi por completo y algunos completamente,

COLOR, OLOR, SABOR.—Su color es variable; el más frecuente es el gris más ó menos azulado; algunos tienen colores característicos, como el cobre que es rojo, la plata blanca con viso amarillento, el zinc blanco azulado, el estroncio amarillento, el oro amarillo. Haciendo que un haz de rayos luminosos se refleje varias veces sobre un mismo metal se modifica bastante su color, viéndose entonces que la plata es amarilla, el cobre rojo escarlata, el zinc azul indigo, el hierro violado, etc. En general son inodoros; algunos despiden un olor particular cuando se les frota con la mano. Tienen también un sabor más ó menos estíptico y desagradable.

DENSIDAD.—Su densidad es muy variable; son más densos que el agua, hecha escepción del litio, que es el menos denso de todos, del potasio y del sodio; sus densidades están comprendidas entre la del litio, 0,59 y la del platino, que cuando está forjado, es 21,5.

ESTRUCTURA, DUREZA.—La estructura de los metales puede ser compacta, fibrosa, cristalina ó laminosa y por consigniente su fractura será lisa, fibrosa, cristalina ó laminosa; estas cualidades varían por algunas causas como los choques, las vibraciones, etc. También es muy variable su dureza y los hay desde los que rayan el vidrio, como el cromo y el manganeso, hasta el potasio y el sodio que pueden aplastarse entre los dedos como la cera, y el mercurio que es liquido.

Tenacidad, ductilidad. — Son propiedades físicas notables de los metales la tenacidad, ductilidad y maleabilidad; unos son muy tenaces, es decir, oponen gran resistencia à dejarse romper, como el cobalto, el niquel y el hierro y otros muy poco, como el plomo. Los hay muy dúctiles, como la plata y el platino, que se dejan estirar en alambres sumamente delgados, hasta el panto de que se pueden hacer hilos de platino que es necesario mirarles con una lente para poder verlos bien; algunos se dejan estender en láminas muy delgadas por medio del martillo ó de los cilindros laminadores; el oro es el cuerpo mas maleable que se conoce; comparten con él es, la cualidad, la plata, el aluminio y el cobre. Para que algunos puedan estirarse en hilos ó estenderse en láminas es necesario de cuando en cuando someterles à la temperatura del rojo y dejarles enfriar lentamente (recocido), porque siuó, se hacen frágiles y no es posible seguir trabajándoles.

CONDUCTIBILIDAD PARA EL CALOR.-Los metales son buenos conduc"

tores del calor, pero unos le conducen mejor que otros, y esta propiedad es interesante por las aplicaciones industriales que de ellos se hacen; segun una tabla formada por Wiedemann y Franz, la conductibilidad mayor la presentan la plata y el cobre; en cambio el plomo es poco conductor del calor.

Fusión.—Por la acción del calor pueden fundirse todos ellos; el ósmio se volatiliza sin fundirse. La temperatura á que se funden el muy diversa; alguno como el mercurio lo hace á —39°; otros, como es rubidio, el potasio, el sodio y el galio, se fundeu por debajo de 100°; el plomo, el cadmio, el zinc y otros lo hacen por debajo de 1000°; en cambio la plata, el cobre, el hierro, el niquel, etc , exigen mayor temperatura y el iridio no se funde hasta 2800°. Algunos metales que no se habria conseguido fundirles en los hornos ordinarios, se les ha fundido por medio de la llàma de la luz oxhidrica.

Volatilización.—No se conoce ningun metal que sea fijo á la acción del calor; el mercurio emite vapores á la temperatura ordinaria y hierve á 360°; otros hierven y se volatilizan á temperaturas más ó menos elevadas de tal manera que es posible destilarlos, y aun los considerados como más fijos, por ejemplo, el platino, se les puede volatilizar, ya empleando corrientes eléctricas muy intensas, ya la llama de la luz oxhídrica. Los vapores que produçen al volatilizarse son, por regla general, incoloros; algunos dan vapores coloreados.

Opacidad—Los metales no dan paso à la luz, son opacos; cuando están fundidos algunos se hacen traslúcidos y otros reducidos à láminas muy delgadas dejan pasar rayos luminosos; los panes de oro dejan pasar rayos verdes; la plata y el hierro cuando se depositan sobre una lámina de vidrio, por la reducción de algunos de sus compuestos, forman capas tan delgadas que dan paso à la luz.

CONDUCTIBILIDAD ELÉCTRICA.—Son también buenos conductores de la electricidad, pero la conducen unos mejor que otros: la plata y el cobre figuran al frente de los que la conducen mejor y en cambio el plomo, el platino y el mercurio la conducen mal, relativamente.

Algunos metales como el hierro, el manganeso, el niquel y el cromo, poseen la propiedad de imantarse, cuando se les coloca en las
condiciones que la Física enseña, bajo la influencia de un imán natural ó artificial ó de una corriente eléctrica.

El cuadro siguiente dá una idea general de las principales propiedades físicas de los metales:

Propiedades físicas de los metales.

COLOR.	DENSIDAD.	ÓRDEN DE DUREZA.	Órden de tenaci- dad (de más á menos)	de ducti- lidad (de más	dad (de más	Örden de con- ductibi- lidad p." el calor. (de más á menos)	PUNTOS DE FUSIÓN.	PUNTOS DE EBULLICIÓN.	Órden de conduc- tibilidad eléctrica (de más á menos).
Rubidio, blanco argent. Pelasio, idem. Sodio, idem. Polata, blanco. Bario, idem argentino. Estroncio, amarillento. Calcio, blanco idem. Magnesio, id. argentino. Zinc. idem azulado. Cadmio, idem argentino. Cobre, rojo. Plemo, gris azulado. Mercurio, blanco arg. Aluminio, idem azulado. Cromo, gris azulado. Mencurio, blanco arg. Aluminio, idem azulado. Manganeso, id. blanq. Niquel, blanco argentino Cobalto, id. Paladio, id. Oro, amarillo. Rodio, blanco agrisado. Iridio, idem. Osmio, blanco azulado.	Potasio	Hierro. Niquel. Paladio Platine Potre. Paladio Potre. Carbona- Gro. Plata. Plata. Plata. Plata. Potasio blandos como la Sodio. Proper de carcio.	Niquel. Hierro. Cobre. Platino. Plata. Oro. Zinc. Plomo.	Plata. Platino, Alum.**	Oro Plata. Alum.* Cobre. Platino. Plomo. Zinc. Hierro. Niquel.	Plata. Cobre. Oro. Zine. Hierro. Plomo. Platine.	Potasio	Mercurio 360° Cadmio 860° Potasio alrojo Zinc 1040° Magnesio 1040°	Cobre Ore. Aluminio. Magnesio. Sodio. Zinc.

620. Propiedades químicas.—Carácter quimico.—Los metales son cuerpos electro-positivos relativamente á los metaloides, pero dentro de este carácter químico, unos son muy electro-positivos, como los que figuran los últimos en la série electro-química (37) y otros más electro-negativos, como los que están inmediatos á los metaloides, algunos de los cuales se han estudiado al lado de estos.

Hay metales que pueden arder con llama muy brillante y á veces característica; esta propiedad es muy notable en algunos que son volátiles, como el zinc y el magnesio; el color de su llama le comunican generalmente á otras con las que se les pone en contacto; también dán una coloración particular á la chispa eléctrica.

Las acciones que sobre los metales ejercen los cuerpos simples y compuestos estudiados anteriormente, son muy interesantes.

631. Acción de los cuerpos simples sobre los metales.—Acción del hidrógeno.—El hidrógeno se combina con algunos formando hidruros metálicos, como el de cobre, el de potasio, el de sodio etc.; estos compuestos que ofrecen escaso interés, son parecidos á las aleaciones, lo que está de acuerdo con la semejanza que el hidrógeno tiene con los elementos metálicos (123).

Acción de los cuerpos halógenos. Los cuerpos halógenos tienen mucha afinidad para los metales combinándose directamente con casi todos, á veces produciéndose combustiones, como el cobre (133) y con los que no, lo hacen indirectamente formando cloruros (161) bromuros (166) yoduros (171) y fluoruros (178) cuyos caractéres generales se han expuesto ya.

Acción del oxigeno. Es muy diferente según que actúe sobre los metales á la temperatura ordinaria ó á una temperatura elevada, que esté seco ó húmedo, que sea puro ó que le acompañen otros cuerpos como sucede, por ejemplo, con el oxígeno del aire.

El rubidio y el potasio son los únicos metales que á la temperatura ordinaria se oxidan en atmósferas de oxígeno ó de aire secos; los demás necesitan para combinarse con el oxígeno puro ó el del aire que la temperatura sea más ó menos elevada, como por ejemplo el mercurio que no se óxida sino entre 300° y 400° y el cobre que lo hace al rojo sombra. Influye notablemente para que se efectúen estas oxidaciones el estado de división en que esté el metal; así por ejemplo el cobre que no arde en el oxígeno aún á temperatura elevada cuando está en masa, lo hace cuando se pone en presencia de este el pol-

vo que resulta de la reducción del óxido cúprico por el hidrógeno; otro tanfo sucede con el hierro que para arder en una atmósfera de oxígeno puro una espiral hecha con una lámina ó con un alambre delgado de dicho metal (fig. 111) es necesario poner al rojo el extremo



de aquella, mientras que el polvo procedente de la reducción del óxido férrico, es pirofórico, es decir, arde cuando se le vierte en el aire ó en el oxígeno á la temperatura ordinaria. Hay metales, como la plata, el oro y el platino que no se oxidan directamente á ninguna temperatura.

El oxígeno húmedo oxida rapidamente à

los metales alcalinos y alcalino-térreos; otros Fig. 111.—Combustión del hie- se oxidan también en contacto con aquel, si rro en el oxígeno. hay en su presencia un ácido débil ó muy di-

luido en agua como sucede en el aire húmedo, en el que la oxidación de algunos metales se facilita por el ácido carbónico que contiene; la presencia de algunas sales favorece también esta oxidación y la de sustancias alcalinas la evita, porque absorben el anhidrido carbónico.

Conocido lo anterior es fácil explicar la alteración que experimentan algunos metales cuando están expuestos à la acción del aire húmedo, como por ejemplo el hierro que se transforma completamente en óxido férrico hidratado; en un principio la oxidación de este metal es muy lenta y se debe al oxígeno disuelto en el agua, que en presencia del ácido carbónico, se une al hierro formándose carbonato ferroso, cuerpo que se transforma en óxido férrico hidratado (orín ó herrumbre) desprendiéndose anhidrido carbónico. Una vez formada una pequeña porción de dicho cuerpo la oxidación avanza con rapidez debido à que entre el óxido formado y el metal se establece una especie de par voltáico que produce la descomposición del agua dirigiéndose su oxigeno al hierro con el que se combina, y el hidrógeno una parte se desprende en estado de libertad y otra se une al nitrógeno disuelto en el agua para formar amouiaco, cuerpo cuya presencia es fácil demostrar en el orín del hierro.

Los metales que por la acción del aire húmedo forman un òxido ó un hidrocarbonato que no sea poroso, como les sucede al zinc y al plomo, dicho compuesto cubre perfectamente la superficie del metal y evita que continúe oxidándose. Para preservar de la oxidación los metales que como el hierro han de estar continuamente expuestos al aire húmedo se les cubre de una sustancia que evite su contacto con aquel; esta sustancia puede ser una grasa, una capa más ó menos espesa de un barniz, un esmalte (utensilios de cocina de hierro esmaltado) ú otro metal, como el zinc (hierro galvanizado), el estaño (hierro estañado), el níquel (hierro niquelado) el cobre etc.

El resultado de estas acciones es la formación de los óxidos é hidratos metálicos, cuyas propiedades se expondrán más adelante.

Acción del azufre. De una manera análoga obra el azufre; cuando está seco y à la temperatura ordinaria no se combina con ninguno, pero si con casi todos ellos à temperaturas más ó menos elevadas, produciendo en muchos casos combustiones muy intensas y en algunos explosiones violentas; el zinc, el aluminio, el platino y sus análogos, resisten á la acción directa del azufre. En presencia del agua este cuerpo se combina con muchos metales á la temperatura ordinaria, con notable desarrollo de calor. En uno y otro caso se forman los sulfuros ó los sulfhidratos metálicos, cuyos caracteres generales se dieron ya á conocer (238).

La acción del selenio y del teluro es análoga á la del azufre y no tiene mucha importancia.

Acción de otros metaloides. Los demás metaloides ó no ejercen acción directa sobre los metales ó si la ejercen es poco interesante; los compuestos binarios resultantes de su combinación tampoco tienen interés; únicamente entre los fosfuros y arseniuros hay alguno que se menciona al estudiar los compuestos metálicos en particular.

Acción de los metales. Los metales se combinan unos con otros, á veces con gran desarrollo de calor, para formar el grupo de cuerpos llamados aleaciones, cuyos caractéres generales se expondrán más adelante.

622. Acción de los cuerpos compuestos sobre los metales.—Acción de los ácidos.—Los ácidos actúan sobre ellos de diferente manera según que sean hidrácidos ú oxácidos y también según la temperatura á que se les hace reaccionar.

Los hidrácidos atacan à casí todos los metales à la temperatura ordinaria ó poco superior à esta, formando la sal halógena correspondiente y desprendiendo hidrógeno; cuando la sal resultante es insoluble cubre al metal no atacado aún é impide que el ácido continúe obrando sobre él; algunos metales, como el oro, el platino, el iridio, etc., no son atacados por los hidrácidos.

Los oxácidos actúan de muy diferente manera según sean enérgicos ó débiles, estén diluidos ó concentrados y á la temperatura ordinaria ó á temperaturas elevadas; la acción de algunos de ellos es necesario estudiarla en particular.

Los oxácidos débiles no atacan sinó à los metales alcalinos y à los alcalino-térreos y si alguna vez actúan sobre los demás, es con mucha lentitud y favorecida su acción por la presencia de otros cuerpos, como el oxígeno. En cambio los enérgicos concentrados é interviniendo el calor, disuelven à casi todos los metales, verificandose à veces reacciones muy intensas; pero si están diluidos varía la manera de actuar, produciéndose la descomposición del agua con desprendimiento de su hidrógeno. Ejemplo notable de estas diversas acciones se tiene en las que el ácido sulfúrico ejerce sobre los metales; concentrado y en caliente forma un sulfato desprendiendo gás sulfuroso (280); diluido y á la temperatura ordinaria, forma con los metales de la 3.ª sección (clasificación de Thenard modificada), el sulfato correspondiente, des prendiéndose hidrógeno, hecho que se utiliza como se ha visto (124) para la obtención de este gás, por medio del zinc y del ácido sulfúrico diluido en agua.

La acción del ácido nítrico sobre los metales varia bastante según la concentración del ácido, la naturaleza del metal y la del compuesto resultante; esta acción puede reducirse á los cinco casos siguientes: 1.º formación de un nitrato metálico con desprendimientos de óxido nitrico, que en contacto del oxígeno del aire forma vapores nitrosos; tal sucede cuando alaca al cobre, al mercurio, à la plata etc.; con los metales alcalinos forma nitratos pero se desprende nitrógeno: 2.º formación de óxidos insolubles de carácter ácido que no se combinan con el ácido nítrico, con desprendimiento de vapores nitrosos: 3.º si el ácido está muy diluido ataca y disuelve á algunos metales como por ejemplo, el zinc y el estaño, desprendiéndose hidrógeno que reaco ciona sobre el ácido nítrico originando nitrato amónico y á veces algde hidroxilamina (377): 4.º algún metal, como el hierro no solo no es atacado por el ácido nítrico fumante sino que adquiere un estado particular que se caracteriza porque pierde la propiedad de ser atacado por el ácido nitrico diluido, estado que cesa en cuanto se le toca con una barra de cobre; este estado del hierro recibe el nombre de

hierro pasivo del cual se han dado varias explicaciones (1): 5 º hay metales, como el oro, el platino y otros inatacables por el ácido nítrico.

Algunos metales no son atacados por los oxácidos, aun los más enérgicos, como no lo son por los hidrácidos, siendo necesario emplear el agua regia para disolverles, transformándoles en cloruros.

Acción del agua sobre los metales.—Es tan interesante, que sirvió para establecer algunos grupos en la clasificación que de estos cuerpos hizo Thenard (110); unos la descomponen á la temperatura ordinaria, otros á temperaturas algo superiores á esta, y otros en fin, no lo hacen sino á temperaturas muy elevadas; en todos estos casos queda libre el hidrógeno y se forma según la naturaleza del metal y la temperatura, un hidrato ó un óxido metálico.

Los demás compuestos que forman los metaloides ó no actúan sobre los metales ó ejercen acciones que no son muy interesantes, algunas de las cuales pueden preveerse atendiendo á las propiedades de dichos cuerpos.

623. Extracción de los metales.—Todo lo que concierne á los procedimientos que se emplean para extraer los metales, sobre todo los más usados, ha llegado á constituir un tratado especial que ha recibido el nombre de Metalurgia.

Las operaciones metalúrgicas se dividen en dos clases; unas mecánicas que tienen por objeto preparar mecánicamente los minerales, separándoles más ó menos completamente de las sustancias estrañas (gangas) que les acompañan y que dificultarian, y aún á veces harian imposible su explotación, y otras, llamadas químicas, por medio de las cuales se extrae el metal del mineral préviamente preparado.

A las operaciones mecánicas corresponden el escogimiento ó apartado á mano por medio del cual se-clasifica el mineral en tres partes constituídas, una por el mineral mas puro, es decir, casi exento de ganga otra por mineral menos puro y la última formada casi exclusivamente por ganga, que se desecha; la primera puede ser sometida desde luego á las operaciones químicas necesarias para extraer el metal; la segunda se la somete á una trituración entre unos cilindros acanalados para después someterla á un nuevo apartado en otras tres clases y por último elmineral resultante de la segunda clase de este nuevo apartado se le pulveriza en máquinas apropiadas y el polvo resultante se le somete á un lavado mecánico para hacer una nueva separación entre el mineral puro y la ganga, en virtud de su distinta densidad.

⁽¹⁾ Según Varenne parece que la pasividad del hierro es debida á la formación sobre la superficie del metal de una capa de burbujas gaseosas de óxido nífrico, muy adheridas á dicha superficie.

A las operaciones químicas de la metalurgia corresponden la tostación y calcinación à que es necesario someter ciertos minerales para transformar los sulfuros, arseniuros, sulfoarseniuros, etc., en óxidos ó sulfatos metálicos, que después han de-reducirse por el carbón, el óxido de carbono ó por otros metales, como se verá al estudiar particularmente estos cuerpos.

624. APLICACIONES,—Los metales se utilizan algunas veces por sus propiedades químicas, pero casi siempre por las físicas, ya solos, ya aleados con otros; sus aplicaciones son muy numerosas, puesto que se emplean para la construcción de multitud de objetos, desde los que se usan en la satisfacción de las primeras necesidades de la vida, hasta los que exigen las industrias más complicadas. El estudio de estas aplicaciones corresponde á los tratados de Química industrial, por más que al hacer el de cada metal en particular, se indicarán algunas de ellas.

ALEACIONES.

625. Constitución de las alenciones. —Ya se ha dicho (99) que se dá el nombre de *aleaciones* á los cuerpos resultantes de la unión de dos ó más metales y que si uno de estos es el mercurio se llaman *amalgamas*.

Aunque pueden formarse con cantidades variables de unos mismos metales, por lo cual pudiera creerse que son mezclas y no combinaciones, como al unirse sus componentes tienen lugar los fenómenos que caracterizan à las combinaciones químicas, es decir, desarrollo de calor (el mercurio al unirse al potasio puede desarrollar 34,2 calorias) y de electricidad y aún algunas veces de luz, y como los compuestos resultantes de la combinación de los metales pueden cristalizar teniendo sus cristales una forma y una composición constantes, no puede quedar duda alguna de que las aleaciones son compuestos definidos disueltos en el esceso del metal que entra en ellas en mayor proporción y no ha encontrado cantidad suficiente de los demás para combinarse.

Es cierto que en muchas ocasiones no se observan los fenómenos caloríficos al formarse las aleaciones, pero es debido ya á la gran conductibilidad de los metales para el cador, ya á las absorciones de este que ocasionan los cambios de estado de algunos de los metales.

626. Propiedades físicas.—Son casi todas sólidas á la temperatura ordinaria; alguna hay liquida como la de potasio y sódio,

cristalizan generalmente en el sistema cúbico, su color es agrisado con brillo metàlico á no ser que éntre en ellas, en cantidad suficiente, uno de los metales que tienen colores característicos, como el cobre que dá aleaciones amarillas, á veces rojizas, el oro, que también las forma amarillas, etc.; su densidad suele ser diferente de la que corresponderia à la mezcla de los metales que las forman, lo cual indica que unas veces al unirse aquellos hay contracción y otras aumento de volúmen; (1) se disuelven en los metales fundidos y al enfriarse cristalizan; su dureza, tenacidad, ductilidad y maleabilidad, difieren algo de las que corresponden à los metales que las constituyen, siendo por regla general menores que las de estos; algunas, sin embargo, hacen escepción; es también diferente su fragilidad, metales que no son frágiles como el cobre y el estaño, forman, cuando se les une en determinadas proporciones, una aleación tan frágil que se la puede pulverizar.

627. Acción del calor.—Sometidas à la acción del calor las aleaciones que contienen algún metal volátil, este se volatiliza y por consiguiente la aleación se descompone; esto es lo que sucede con las del zinc y sobre todo con las amalgamas.

Son siempre más fusibles que el metal menos fusible de los que las forman y algunas lo son mas que todos los metales que contienen, existen aleaciones, como la de Wood formada de hismuto, estaño; cadmio y plomo, que se funde entre 66º y 71º y la de Arcet, constituida por bismuto, estaño y plomo, fusible á 94º,5. Ya se ha dicho que las hay que son líquidas á la temperatura ordinaria.

LICUACIÓN.—Calentadas algunas aleaciones experimentan el fenómeno de la licuación, debido à que se combinan los metales que las forman en proporciones tales que resulta un compuesto fusible à la temperatura à que aquellas se encuentran sometidas; separando este compuesto, queda una materia menos fusible con numerosas oquedades y aberturas. Por medio de un termómetro pueden apreciarse bién los cambios de temperatura en el fenómeno de la licuación.

$$E = \frac{Dd(P+p)}{Pd+Dp}.$$

⁽¹⁾ La fórmula general para hallar la densidad de una aleación binaria es:

en la que ϵ representa la densidad de la aleación, ρ y d las de los dos metales que la forman y P p los pesos de los mismos.

También 'sucede que al fundirse las aleaciones constituidas por metales cuyas densidades son muy diferentes, la parte inferior es más rica en el metal mas denso y la superior en el menos denso. Todos estos hechos hay que tenerlos muy presentes al fabricar los cañones y otros objetos hechos con aleaciones metálicas.

628. Propiedades químicas.—Son análogas á las de los metales que las constituyen; algunas veces sin embargo aquellas se modifican. Por regla general, las aleaciones son menos oxidables que los metales que las forman, como sucede con la de aluminio y hierro, que es tan inoxidable como el aluminio; pero si de la oxidación de aquellos pueden resultar dos óxidos, uno àcido y otro básico, la aleación se oxida rápidamente y hasta puede entrar en combustión, como sucede con la de antimonio y potasio.

Algunos metales que no son atacados por ciertos ácidos pueden disolverse en estos cuando están aleados con otros que tienen la propiedad de dejarse atacar fácilmente por aquellos ácidos, como sucede con el platino unido con la plata (41).

'Ciertas aleaciones, como la de Cooke (antimoniuro de zinc, Sb₂Zn₅) poseen la propiedad de descomponer el agua á la temperatura de la ebullición de esta, propiedad de que carecen los metales que entran en ellas.

- 629. Preparación.—Se preparan las aleaciones fundiendo en un crisol los metales que las han de formar, tomando las precauciones convenientes, como por ejemplo, lá de no agregar los que sean volátiles hasta que no estén fundidos los demás, la de cubrir la masa con polvo de carbón cuando hay metales muy oxidables, para evitar el contacto del aire, etc. Las amalgamas se forman tratando el metal por un esceso de mercurio á la temperatura ordinaria ó poco superior á esta; comprimiendo dentro de una gamuza la masa, se separa el esceso de mercurio (1).
- 630. APLICACIONES.—Los metales se emplean más en forma de aleaciociones que en estado de libertad, porque estas tienen propiedades de que carecen aquellos; así por ejemplo la plata pura es blanda y se la dá dureza uniéndola al

⁽¹⁾ M. W. Spring ha demostrado que sometiendo á una fuerte compresión (7500 almósferas) una mezcla de varios metales en polyo fino se obtienen masas ó bloques homogéneos que tienen todos los caractéres de las aleaciones que se podrían obtener con dichos metales por medio de la fusión. Por este procedimiento ha logrado producir la aleación fusible de Wood.

cobre, sin que pierda las propiedades que la hacen tan estimable para cierto; usos; algunas adquieren por el temple una sonoridad de que carecen los metales que las forman, etc.

En el siguiente cuadro se consignan las aleaciones más importantes por sus usos ó por sus propiedades.

Composición de las aleaciones más usadas.

Aleación para la mone-l'Oro	Metal inglés
Moneda de plata, menor) Plata 83,5 de 5 pesetas	Vajillas y espitas de es-JEstaño 92 taño 8
Moneda de bronce (cal-{Cobre 95 derilla)	Medidas para líquidos 1 Estaño 82 Plomo 48
Joyería y vajilla de oro. Oro	Soldaduras de plomeros Estaño 66 Plomo 33
Vajillas y medallas del Plata 95 plata 1Cobre 5	Soldadura de aluminio Estaño 82 Aluminio 18
Joyería de plata	Caractéres de imprenta Plomo 80 Antimonio. 20
Cobre 90,9 Estaño 9,1	ALEACIONES FUSIBLES.
Bronce de campanas. Cobre 78 Estaño 22	Aleación de Wood; fu-Plomo 4 sible entre 66° y 71°. Estaño 2
Bronce para los espejos Cobre 67 de telescopios	Gadmio 1 á 2
Bronce de aluminio Cobre 90 á 95 Aluminio 10 á 5	Aleación de Arcet; fu-Bismuto 8 Plomo 5 Estaño 5
Similor ó crisocalco Cobre 90 Zinc, 10	Aleación fusible à 486° Estaño 62,82 Plomo 37,18
Latón,	Idfusible á 195° { Estaño 73,82 Plomo 26,18
Metal blanco (plata ale- mana)	Id. fusible á 241° { Plomo 64,4 Estaño 35,9

ÓXIDOS É HIDRATOS METÁLICOS.

631. Definición y fórmulas generales.—Se dá el nombre de óxidos metálicos á los cuerpos resultantes de la combinación del oxígeno con los metales y el de hidratos ó hidróxidos metalicos, á los compuestos ternarios formados por la unión de un metal con el oxígeno é hidrógeno ó lo que es lo mismo, á la combinación de los óxidos con el agua.

Tanto unos como otros se les puede suponer derivados del tipo agua en el que todo ó parte del hidrógeno ha sido reemplazado por los metales; si la sustitución del hidrógeno ha sido total, resultarán los óxidos y si ha sido parcíal, los hidratos metálicos.

Los óxidos é hidratos de los metales monodínamos, así como los óxidos de los didinamos, se derivan del tipo agua sencillo:

$H_{\rm g}O$	Me'O	MHO	M"O.	
agua,	óxido de metal mo-	hidrato de metal mo-	óxido de metal di-	
	nodinamo.	nodínamo.	dinamo.	

Los de metales cuya dinamicidad es mayor, se derivan del tipo agua más ó menos condensado:

Los hidratos pueden ser también considerados como la unión de los metales con una ó más moléculas de oxhidrilo y referirles al tipo hidrógeno.

- 632. Estado en la naturaleza.—Muchos óxidos é hídratos metálicos existen libres en la naturaleza; el hierro oligisto ó hematites roja (óxido férrico), el óxido magnético de hierro, la pirolusita (bióxido de manganeso), la braunita (sesquióxido de manganeso); el corindon y el rubi (óxido de aluminio) y otra porción de minerales pueden servir de ejemplo de óxidos metálicos; la hematites parda (hidrato férrico), la manganita (hidrato mangánico), la brucita (hidrato de magnesio) etc., son ejemplo de hidratos metálicos naturales; otros se hallan en combinación formando óxidos dobles y sales. En el reino orgánico se encuentran algunos óxidos metálicos y pueden citarse el férrico, el mangánico, el cúprico (en la sangre del Limulus cyclops), el plúmbico etc., que existen en la economía animal.
- 633. Propiedades físicas.—Son cuerpos sólidos à la temperatura ordinaria y carecen de brillo metálico; unas veces se presentan amorfos pero más comunmente cristalizados; tienen colores variados, observándose muchas veces que es distinto el del óxido anhidro que el del hidratado, así el óxido mercúrico preparado por vía seca es rojo y por vía húmeda amarillo; el óxido cúprico es negro y su hidrato azul; los óxidos de los metales de las primeras secciones son incoloros ó blancos, los de las secciones siguientes son, por regla

general, coloreados; carecen de olor escepto el tetra-óxido de osmio que tiene olor penetrante; los solubles tienen sabor más ó menos cáustico, los insolubles son insípidos; todos ellos son más densos que el agua y por lotanto los correspondientes á los metales litio, potasio y sodio, que lo son menos que aquella, son más densos que los metales respectivos.

Por regla general son insolubles en el agua, escepto los alcalinos que son múy solubles y hasta delicuescentes y los alcalino-térreos que son algo solubles; los de magnesio, plata y plomo se disuelven muy poco, pero lo suficiente para comunicar al agua reacción básica; se conoce una variedad soluble, preparada por diálisis, de ciertos hidratos metálicos, como el férrico, el alumínico, etc., considerados como insolubles en el agua. Los hidratos alcalinos se disuelven en el alcohol.

634. Acción del calor.—Algunos, muy pocos, son volátiles á temperaturas más ó menos elevadas, como el tetra óxido de osmio, el ácido molíbdico, etc.; otros se funden más ó menos fácilmente; la cal y la magnesia no lo hacen ni aún en la llama de la luz oxhídrica. El calor descompone completamente ciertos óxidos separando el metál, carácter que sirvió para establecer algunas secciones en la clasificación de los metales por Thenard; otros pierden parte de su oxígeno, quedando reducidos á óxidos más fijos á la temperatura á que se les somete, como los bióxidos de manganeso y de bário.

Los hidratos metálicos pierden toda ó parte de su agua por la acción del calor, quedando reducidos á óxidos; los hay que resisten temperaturas elevadas sin perder el agua, como el de potasio y el de sodio.

- **635.** Acción de la luz.—Algunos óxidos, como el mercúrico y el minio, se ennegrecen cuando están durante mucho tiempo á la acción directa de la luz, porque experimentan una reducción.
- 636. Acción de la electricidad.—Empleando corrientes eléctricas suficientemente enérgicas, se conseguiría descomponer todos los óxidos; hasta ahora han resistido á este agente la alúmina y todos los térreos.
- 637. Propiedades químicas.—Hay óxidos de caracter químico muy diferente y en esto está fundada su clasificación.

CLASIFICACIÓN.—Se han dividido los óxidos é hidratos metálicos en cinco clases, á saber:

1.ª Básicos, que son aquellos que tienen los caractères asignados à las bases (102). Esta clase se ha subdividido, según el metal que les forma, en los cuatro grupos siguientes: bases alcatinas, ejemplo, la

potasa y la sosa; alcalino-térreas, como la barita y la cal, terreas, como la magnesia, y otros óxidos de algunos metales raros, y metálicas, como los óxidos básicos de hierro, cobre, plomo, etc

2.ª Acidos, que son los que tienen los caractéres asignados à los acidos en general (101); à esta clase corresponden el ácido crómico,

el plúmbico, el permangánico, etc.

3.ª Salinos, ó sean aquellos que se les puede considerar formados por la unión de otros dos óxidos, de los que uno ejerce las funciones de àcido y el otro de base, como el óxido ferroso-férrico (${\rm Fe_3O_4} = {\rm Fe_2O_5} + {\rm FeO}$) y el minio ó plumbato de plomo.

4.ª Indiferentes, llamados así porque con los ácidos enérgicos son básicos y con las bases poderosas hacen las veces de ácidos, como el óxido de aluminio (alúmina) que forma sales con el ácido sulfúrico, con el nitrico etc. y además aluminatos con la potasa, la sosa, etc.

5.ª Singulares, que son aquellos que no se combinan con los ácidos ni con las bases, necesitando unirse con mayor cantidad de oxígeno para transformarse en ácidos ó perder parte de dicho elemento para ser básicos; ejemplo el bióxido de manganeso (manganesa) que con más-oxígeno puede formar ácido mangánico y perdiendo oxígeno pasa á óxido básico.

Hay óxidos que pueden arder cuando se les coloca en condiciones apropiadas. Algunos son venenos muy violentos; otros pueden convertirse en sustancias tóxicas cuando se les introduce en la economia animal.

La acción de los cuerpos simples sobre los óxidos varía mucho según que dichos cuerpos actúen solamente sobre el metal ó sobre el oxigeno del óxido ó que lo hagan sobre ambos á la vez como se verá al exponer estas acciones en particular.

Acción del hidrógeno,—Reduce à algunos óxidos aún á temperaturas poco elevadas, formándose vapor de agua y quedando el metal libre; se verifican estas reducciones colocando el óxido que se trata de reducir (cúprico, férrico, etc), en un tubo de vidrio poco fusible, terminado en una esfera c en la que se coloca el óxido (fig. 112) cuya emperatura se eleva por medio de una lámpara do de carbones encendidos; por uno de sus estremos se hace llegar gas hidrógeno producido en el frasco A, que se haya desecado préviamente haciéndole pasar por un frasco lavador con ácido sulfúrico ó por un tubo e con cloruro cálcico; por el otro estremo se vé salir vapor de agua quedando

dentro del tubo el metal reducido por el hidrógeno (cobre, hierro etc.).

Hay óxidos que por la acción de este cuerpo pierden solo parte de su exigeno, reduciéndose à otros menos exigenados, como sucede con los bióxidos de manganeso y de bário; otros no se alteran por la acción del hidrógeno, como la potasa, la cal, la alúmina, etc.

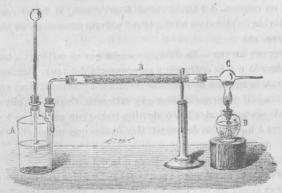


Fig. 112.—Reducción de los óxidos metálicos por el hidrógeno.

Acción de los cuerpos halógenos.—Estos cuerpos reacciouan con los óxidos de diferente manera cuando están secos que cuando lo hacen en presencia del agua, así por ejemplo, el cloro seco y à temperatura elevada se combina con el metal del óxido para formar el cloruro correspondiente y el oxigeno queda libre:

Algunos óxidos resisten á la acción del cloro y es necesario asociarle á otro cuerpo, como el carbón, para que le descomponga y se forme el cloruro del metal.

Cuando el cloro actúa en presencia del agua, obra como oxidante y transforma á los óxidos en otros más oxigenados. Los hidratos de los metales alcalinos y alcalino-térreos se transforman por la acción del cloro en hipocloritos ó cloratos según las condiciones én que actúan. Los otros cuerpos halógenos reaccionan de una manera análoga pero con menos intensidad.

Acción del oxígeno.—Los óxidos é hidratos metálicos susceptibles de peroxidarse absorben el oxígeno puro ó el del aire, unos á tem-

peraturas elevadas y otros á la ordinaria; la energía con que algunos de ellos se unen con el oxigeno es tal, que se producen combustiones enérgicas, como sucede con el óxido ferroso que puede arder en aquel gás para transformarse en óxido ferroso-férrico. A esta acción es debido el que la barita se convierta en bióxido de bário cuando se la calienta en contacto del aire á cierta temperatura, la transformación del protóxido de plomo en minio, la del hidrato manganoso en hidrato mangánico, etc.

Acción del Azufre —Es diferente según que se verifique à temperatura elevada ó à la ordinaria y en presencia del agua; algunos óxidos se transforman en una mezcla de sulfuro y sulfato, otros en sulfuro ó en metal desprendiéndose gás sulfuroso. Cuando se hierve un hidrato de un metal alcalino ó alcalino-térreo con azufre, se forman polisulfuro é hiposulfito del metal. Hay óxidos que no se alteran por la acción de este cuerpo.

La del selenio y teluro es análoga á la del azufre.

Acción de los metaloides tridinamos.—La única que merece mencionarse es la del fósforo que à temperaturas elevadas transforma à algunos óxidos en fosfatos y fosfuro y hervido con los hidratos de los metales alcalinos ó alcalino-térreos produce un hipofosfito con desprendimiento de fosfamina (386). Con los óxidos de los metales de las últimas secciones de la clasificación de Thenard (110), como el óxido mercúrico, forma fosfuros y ácido fosfórico.

Acción del carbono.—Este cuerpo se apodera del oxígeno de los óxidos á temperaturas más ó menos elevadas, dejando el metal libre; algunos sin embargo resisten á su acción aun á las mayores temperaturas, como la magnesia, la alúmina y otros análogos; para descomponer estos es necesario emplear la acción combinada del carbono y del cloro ó el azufre.

En la reducción de los oxidos por el carbón se desprende anhidrido carbónico ú óxido de carbono, según la naturaleza de aquellos y la temperatura á que se opera.

ACCIÓN DE LOS METALES.—Siempre que sobre un óxido actua un mefal más electro-positivo que el suyo, este es desalojado por aquel; hay escepciones á esta regla, pues existen algunos que no se reducen ni aún por los metales alcalinos, como el sexquióxido de aluminio y sus congeneres; en alguna ocasión se producen dos óxidos que quedan unidos. La reducción de los oxidos metálicos por los metales puede explicarse perfectamente teniendo en cuenta las cantidades de calor que aquellos desprenden al combinarse con el oxígeno. Por esta razón los metales alcalinos pueden reducir á casi todos los óxidos, como acaba de decirse.

Acción de los ácidos. —Los hidrácidos reaccionan sobre estos cuerpos produciendo la sal halógena correspondiente y agua (1):

$$M'_2O + 2CIH = 2CIM' + H_2O$$
. $M'OH + CIH = CIM' + H_2O$. $A'_2O + A'_2O + A$

Los oxácidos cuando reaccionan sobre los óxidos é hidratos forman la sal correspondiente, como por ejemplo:

$$M_2$$
'O + $2NO_5H$ = $2NO_5M$ ' + H_2O .
 0 xido. se nítrico. nítrato. agua.
 M 'OH + NO_5H = NO_5M ' + H_2O .
 0 0 hidrato. se nítrico. nitrato. agua.

Los óxidos no básicos cuando se les hace reaccionar con un oxácido, pierden parte de su oxígeno para transformarse en un óxido básico, que se combina con el ácido; en esto está fundada la obtención del oxígeno por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico (186).

Acción del Agua. El agua transforma á los óxidos en hidratos metálicos. Esta acción se efectúa en muchos casos con gran desarrollo de calor; así por ejemplo haciendo caer algunas gotas de agua sobre barita cáustica (BaO) se produce un ruido como el que origina el hierro enrojecido al meterle en el agua; la causa es la combinación de los dos cuerpos para formar el hidrato bárico (BaO + $\rm H_2O = BaO_zH_z$) con desarrollo de 8,8 calorías.

⁽¹⁾ En algún tiempo se creyó que los hidrácidos se combinaban integralmente con los óxidos sin separación de agua, pero analizadas las sales halógenas anhidras se vió que no contienen más que el cuerpo halógeno unido al metal, prueba decisiva que no dejaba dudas acerca de la no existencia del oxígeno del óxido, ni del bidrógeno del hidrácido en estos compuestos. Sin embargo, algunos quínicos fundandose en que hay sales halógenas disueltas en el agua que dejan como residuo cuando se evaporan sus disoluciones, un óxido metálico y desprenden vapores del hidrácido, suponían que en el estado de disolución acuosa tenían aquella constitución (óxido más hidrácido), pero esta hipótesis no es admisible, puesto que al disolverse no se observa ninguno de los fenómenos que acompañarian à acciones tan enérgicas como las que se realizarían entre la sal y el agua; otros hechos que podrían citarse demuestran hasta la óvidencia que las sales halógenas son compuestos binarios.

- 638. Preparación.—Se preparan los óxidos é hidratos metálicos por diversos procedimientos, de los que unos son sintéticos y otros analíticos:
- 1.º Combinando directamente el metal con el oxígeno puro ó el del aire, á temperaturas más ó menos elevadas:

$$Cu + 0 = Cu0.$$

cobre, oxígeno, óxido cúprico,

2.º Oxidando otros óxidos menos oxigenados;

3.º Por la calcinación de algunas sales, como los nitratos, los carbonatos, etc.

$$(NO_5)_2Cu^* = CuO + O + 2NO_2$$
. $CO_5Ca^* = CaO + CO_2$, nitrato de cobre. óxido peróxido carbonato óxido de ambideico cuprico. de nitrógeno, de calcio, do carbo

4 º Deshidratando por el cator los hidratos metálicos:

$$CaO_2H_2 - H_2O = CaO$$
.
hidrato cál-
cico. óxido cál-

5.º Los hidratos insolubles se preparan precipitando las disoluciones salinas por un hidrato soluble:

$${
m Cl_6Fe_2} + 6{
m KOH} = 6{
m ClK} + {
m Fe_2O_6H_6}.$$

.6.º Por la acción de un hidrato sobre algunas sales cuyo ácido forme con aquel un compuesto insoluble:

Descomponiendo algunas sales en condiciones apropiadas y por el procedimiento de Ebelmen, se ha conseguido reproducir artificialmente algunos óxidos cristalizados.

Por el procedimiento de Ebelmen (15) se ha conseguido tener la alúmina cristalizada en romboedros iguales à los cristales naturales de corindon; para ello se disuelve el sexquióxido de aluminio, amorfo, en auhidrido bórico fundido; sometiendo la disolución à una temperatura muy elevada, como por ejemplo, la de un horno de cocer la porcelana, el anhidrido bórico se volatiliza lentamente y la alúmina cristaliza. El sexquióxido de cromo puede cristalizarse de la misma manera valiendose como disolvente del cloruro sódico fundido.

Sainte-Claire Deville y Carón han conseguido reproducir el corindon haciendo reaccionar los vapores de fluoruro de aluminio sobre los de anhidrido bórico; este procedimiento es aplicable á otros óxidos.

SALES. 345

El vapor de agua puede descomponer á algunos fluoruros metálicos produciéndose óxidos cristalizados y ácido fluorhídrico que se desprende. De esta manera ha logrado Hautefeuille obtener el óxido de titano exactamente igual al natural.

Los ácidos clorhídrico y fluorhídrico en corriente muy lenta acs tuando sobre algunos óxidos amórfos pueden transformarles en óxido

cristalizados (Sainte-Claire Deville).

639. APLICACIONES.— En Química se emplean muchos óxidos como reactivos y para la preparación de bastantes cuerpos; en Medicina se usan también muchos como medicamentos; la industria y, las artes se sirven de grán número de ellos como primeras materias.

SALES.

Generalidades.

640. Definiciones.—Hasta la época de Lavoisier se dió el nombre de sal à todo cuerpo susceptible de cristalizar, así es que se llamaban sales á cuerpos como el ácido bórico (509), el ácido tartárico, el azucar, etc.

Lavoisier con más conocimiento de la naturaleza de estos cuerpos, las definió diciendo que eran la combinación de un ácido con una base. Demostrado después que las sales halógenas no contienen ni ácido ni base, esta definición se hizo incompleta, por lo cual diferentes químicos (1) se han ocupado de dar otras, ninguna completamente satisfactoria, porque ó no comprenden á todas ellas ó comprenden á otros cuerpos que no son sales. No es posible en una obra elemental exponer las hipótesis en que se fundan estas definiciones, hipótesis que han tenido mucha importancia en esta ciencia.

Ya se ha visto (103) que hoy se definen las sales diciendo que son cuerpos resultantes de la sustitución de todo ó parte del hidrógeno básico de los ácidos por los radicales metálicos simples ó compuestos ó lo que es lo mismo, cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno lipico de las bases por los radicales de los ácidos. También se dieron à

⁽¹⁾ Berzelius definió las sales diciendo que son las combinaciones de un radical electro-positivo con un cuerpo halógeno simple ó compuesto, ó las que resultan de la unión de un radical electro-positivo con un cuerpo anfigeno y un radical electro-negativo simple ó compuesto. (Tratado de Química por J. J. Berzelius.—Traducción española de los Sres. Saez Palacios y Ferrari, tom. 5.º, pág. 7.)

conocer entonces las divisiónes que se hacen de las sales y su nomenclatura.

Habiéndose emitido diferentes hipótesis para explicar su constitución, tienen que ser distintas las fórmulas que se las asignen. Al tratar de la notación química (89 y 90) se dió una idea acerca de algunas de estas fórmulas.

- 641. Estado en la naturaleza.—Muchas sales existen en la naturaleza, la mayor parte en el reino mineral, algunas en el orgánico tanto vegetal como animal, y de estas unas están formadas por ácidos orgánicos y bases inorgánicas y otras por ácidos inorgánicos y bases orgánicas y otras en fin, cuyos ácidos y bases son orgánicos.
- 642. Propiedades físicas.—Casi todas son sólidas, unas amorfas y otras cristalizadas; presentan coloraciones muy diversas que pueden ser debidas al ácido que las forma (como los cromatos) ó al metal ó metales que contienen. y por lo tanto pueden servir para caracterizar á estos; así por ejemplo las sales de cobre son azules ó verdes, las de cromo, verde de yerba, las manganosas, de color rosa, las ferrosas, verde azulado, las de cobalto, azules ó rosadas, etc; una misma sal puede presentar diverso color cuando es anhidra que cuando contiene agua, como el sulfato cúprico azul que se vuelve blanco cuando se le hace perder el agua de cristalización. Son inodoras; el carbonato amónico, que tiene olor amoniacal bién perceptible, hace escepción.

Las solubles tienen sabor, que por regla general depende de la naturaleza del metal que las forma; unas, como las de plomo, las de glucinio y las de niquel, tienen sabor azucarado al pronto, después estíptico; otras, como las de magnesio, son amargas; las de aluminio, astringentes, las de sodio, saladas, etc; más adelante habrá ocasión de mencionar el sabor tan pronunciado de algunas sales orgánicas.

Son más densas que el agua; de dureza tan variable que mientras unas se aplastan entre los dedos y se dejan rayar por la uña, otras, como ciertos silicatos, rayan el vidrió. Los cristales de algunas sales, como la sal amoniaco (cloruro amónico), tienen cierta elasticidad.

643. Solubilidad.—Son unas solubles y otras insolubles en el agua; las hay tan ávidas de esta, que basta dejarlas en contacto del aire para que absorban su humedad disolviéndose en ella, por lo cual reciben el nombre de sales delicuescentes, como por ejemplo, el carbonate y el acetato potásicos, los cloruros cálcico y magnésico, etc.;

otras por el contrario, abandonan cuando se las deja al aire una parte del agua que contienen, transformándose en un polvo blanco, y se las llama *efforescentes*, como el sulfato, el carbonato y el borato sódicos.

La eflorescencia de las sales es un fenómeno de disociación (35) puesto que se ha observado que una sal se efloresce cuando la tensión del vapor de agua que de ella puede desprenderse á la temperatura del ambiente, es superior á la del vapor acuoso de la atmósfera; por el contrario una sal eflorescida puede absorber el vapor de agua del aire si la fuerza elástica de este es mayor que la del que puede desprenderse de la sal en las mismas condiciones. Según esto todas las sales que contengan agua se efloresceran colocandolas en una atmósfera bien seca, es decir, que en absoluto no puede decirse que existan sales delicuescentes y eflorescentes, sino que estas cualidades dependen de las condiciones del medio en que estén colocadas.

Por regla general las sales se disuelven en el agua mas en caliente que à la temperatura ordinaria, como por ejemplo el nitrato potásico (nitro); algunas como la sal común tienen coeficientes de solubilidad poco diferentes á todas temperaturas y aún las hay más solubles á la ordinaria que á la de la ebullición, como les sucede al sulfato y al citrato cálcico (13).

DETERMINACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DE LAS SALES .-- La solubilidad de las sales en el agua se puede determinar por medios físicos y por medios químicos; si se toma una cantidad conocida de una disolución saturada de una sal, á una temperatura determinada, y se la evapora con las precauciones necesarias, en una cápsula pesada de antemano, lo que esta aumenta de peso, será el de la sal que había disuelta y la diferencia entre la cantidad de disolución que se tomó y el peso de la sal, será el del agua que aquella contenia; con estos datos es fácil referir su coeficiente de solubilidad à una unidad cualquiera (1). A veces no se pueden efectuar las evaporaciones sin que se produzcan pérdidas, apesar de cuantas precauciones se tomen y además hay sales que se descomponen al evaporar sus disoluciones; en estos casos se emplean procedimientos quimicos que consisten en precipitar alguno de los componentes de la sal, de una cantidad conocida de la disolución, por medio de reactivos que le hagan formar parte de un compuesto insoluble; pesando el precipitado se podrá saber la cautidad de dicho componente y por esta, calcular la de la sal que existe en la disolución Por este medio se determina, por ejemplo, la solubilidad del cloruro magnésico, precipitando su cloro en estado de cloruro de plata y deduciendo del peso de este el del cloruro magnésico que habia en la disolución tomada.

Curbas de solubilidad. — Se puede representar gráficamente la so-

⁽¹⁾ Llamando P al peso de la disolución y P al de la sal, se tendrá que P—P será el de agua y por lo tanto la relación entre el peso de esta y el de la sal que tenía disuelta será — P.

lubilidad de las sales á diferentes temperaturas, por medio de lineas

que reciben el nombre de curvas de solubilidad.

Para trazar la curva de solubilidad de una sal se dividen en partes iguales los dos lados de un ángulo reclo; á las divisiones de uno de ellos se las supone grados de temperatura y á las del otro, parte disueltas de la sal en una cantidad dada de agua; determinados aquellos y estas, se levantan en los puntos correspondientes, perpendiculares á los respectivos lados del ángulo, las que necesariamente se encontrarán en un punto; se unen estos puntos por medio de una línea y esta será la curva de solubilidad de la sal.

SATURACIÓN Y SOBRESATURACIÓN. - Cuando una disolución salina contiene toda la cantidad de sal que puede disolver à la temperatura à que se encuentra sometida, se dice que està saturada (12); disminuvendo la temperatura se depositará, por regla general, una parte de la que estaba disuelta; á veces, sin embargo, no sucede así y la disolución permanece inalterable; se dice entónces que está sobresaturada. En el sulfato sódico (SO₄Na₅10H₅O) se observa perfectamente el fenómeno de la sobresaturación; en efecto, si en un tubo que se haya esfirado en su mitad por medio de la lámpara de esmaltar, se coloca una disolución saturada en caliente de dicha sal, se la hace hervir hasta que salga vapor acuoso por el estremo abierto del tubo y se le cierra entónces, soldándole, annque después se enfrie no se deposita nada, pero si se rompe la punta soldada del tubo para que el aire penetre, inmediatamente se transforma el contenido en una masa sólida à partir de la superficie del liquido, observándose una elevación notable de temperatura.

Se puede variar este experimento de diferentes maneras, como por ejemplo, la que consiste en efectuarlo en un matracito de cuello estrecho, donde se hierve la disolución, tapándole con un trozo de papel húmedo cuando está saliendo el vapor por su boca y dejandole enfriar, aquella permanece inalterable, pero en cuanto se le destapa y se introduce en el seno del liquido un agitador de vidrio que tenga adherido en su estremo un cristalito de sulfato sódico (SO₄Na₂10H₂0) se ve comenzar la cristalización á partir de dicho cristalito y propagarse á toda la masa.

De los trabajos efectuados por varios químicos acerca de este fenómeno, resulta que la causa de la separación de la sal de las disoluciones sobresaturadas, es la existencia en el aire de partículas salinas imperceptibles de las mismas sales ú otras de igual constitución molecular á la que hay en la disolución; un aire préviamente tami-

zado por algodón en rama no ocasiona dicho fenómeno, como tampoco le producen cristales de la misma sal que la que contiene la disolución pero que sean de distinta constitución; el sulfato sódico anhidro por ejemplo, no produce la cristalización de las disoluciones sobresaturadas de sulfato sódico con 10 moléculas de agua de cristalización.

Cuando las sales se disuelven en el agua se producen á veces descensos muy notables de temperatura, en los que está fundado el uso que de ellas se hace como mezclas frigorificas (1). Ciertas sales por el contrario, ocasionan un desarrollo de calor al disolverse ó debido á que se combinan con una ó más moléculas de agua. Estos cambios térmicos se explican perfectamente por los principios expuestos en las Nociones de termoquímica (página 14).

Algunas, muy pocas, se disuelven algo en el alcohol y en otros vehículos neutros.

644. Acción del calor sobre las sales.—Sometidas á la acción del calor comienzan perdiendo el agua que tienen interpuesta entre sus moléculas; después algunas se disuelven en su agua de cristalización, cuyo fenómeno recibe el nombre de fusión acuosa; evaporada dicha agua vuelven al estado sólido y si continúa la acción de aquel agente, la sál anhidra puede volver al estado líquido experimentando la llamada fusión ignea; las sales anhidras no pueden experimentar mas que esta última fusión.

Hay sales que hasta el dia no se ha conseguido fundirlas, sometiéndolas à los focos de calor que producen las mayores temperaturas de que hoy puede disponerse; precisamente en esto se funda su empleo para ciertos usos.

(1) Como ejemplo de los descensos de temperatura que pueden conseguirse con las mezclas frigoríficas se consignan las siguientes:

Cuerpos que se mezclan. Partes.	miento.	Cuerposque se mezclan. Partes, miento.
Cloruro sódico (sal co- mún)	20*	Nitrato amónico 1 / de +10° á Agua
Cloruro sódico 2 Cloruro amónico (sal amoniaco) 1 Hielo 5 Cloruro sódico 5 Nitrato amónico 12	24*	Sulfato sódico cristali- zado. A cido clorhidrico di- suelto. $\frac{4}{3}$ de $\frac{10^{\circ}}{20^{\circ}}$.
Cloruro cálcico crista- lizado	de 0° á—45°	Fosfato sódico cristalizado

Muchas sales se volatilizan habiéndolas que lo verifican à temperaturas poco elevadas y que pasan del estado sólido al gaseoso; sus vapores se condensan cuando la temperatura desciende, produciéndose la sublimación de aquellas, que à veces es necesario favorecerla con una corriente de un gás ó de un vapor inerte.

Cuando sé echan en el fuego ciertas sales cristalizadas se oyen unos chasquidos debidos á que los cristales se rompen y saltan en fragmentos á distancias á veces considerables; esta decrepitación de las sales se explica por la evaporación que experimenta el agua interpuesta que contienen dichos cristales, cuyo vapor adquiere la tensión suficiente para vencer la resistencia que á su expansión le opone la cohesión de las moléculas de la sal. También se ha querido explicar este fenómeno por la desigual dilatación de las capas del cristal.

El calor descompone á muchas sales, produciendo en unos casos la separación del anhidrido del ácido que forma la sal, como sucede en los carbonatos; en otros se desprenden diversos cuerpos procedentes de la descomposición de dicho ácido, como por ejemplo en los nitratos y nitritos y en casi todas las orgánicas; cuando se echan sobre carbones encendidos sales que en su descomposición por el calor dejan libre mucho oxígeno, este activa la combustión y se dice que aquellas deflagran; el resíduo de la acción del calor sobre las sales puede ser otra sal, el óxido metálico ó el metal libre. Se conocen algunas que no se alteran por la acción del calor; generalmente las bases fijas dan estabilidad á los ácidos y los ácidos fijos á las bases.

- **645.** Acción de la luz.—Hay sales que son trasparentes, otras que son traslucidas y otras opacas. La luz obra químicamente sobre algunas reduciéndolas más ó menos completamente; el mejor ejemplo que puede citarse es la alteración que experimentan algunas de plata, como el cloruro, el bromuro y el yoduro, que se ennegrecen cuando se exponen á la acción de dicho agente (36).
- **646.** Acción de la electricidad.—Frotando ciertas sales se electrizan positivamente; en otras se producen las dos electricidades polarizadas cuando se calientan sus cristales.

La acción química de la electricidad sobre las sales constituye un caso particular de la que ejerce sobre todos los compuestos químicos (37). De una manera general puede decirse que en la electrolisis de las sales el metal se dirige al polo negativo y el resto, ó sea el residuo halogénico, al positivo; pero además de esta acción principal, se pro-

ducen otras secundarias, cuyo sentido varía según la naturaleza del metal y del resíduo halogénico.

Si el metal de la sal es de los que descomponen el agua á la temperatura ordinaria, se verifica esta descomposición y se forma el hidrato correspondiente, con desprendimiento de hidrógeno; á su vez el residuo halogénico (101) puede atacar al metal que forma el reéforo positivo, dando orígen á diversas reacciones y si no le ataca, se desprende si es gaseoso, ó actúa sobre el agua regenerando el ácido y separándose gas oxígeno, si procede de una oxisal.

Suponiendo que la sal sometida à la electrolisis sea el sulfato sódico, se observan las dos fases siguientes:

De suerte que en último término se tendrá en el polo negativo la base y en el positivo el ácido de la sal, y si el experimento se verifica colocando en un tubo en U la disolución del sulfato sódico, teñida de azul con tintura de violetas ó de malvas, en la que estén sumergidas dos láminas de platino que comuniquen con los reóforos de una pila, se observa que en el estremo donde termina el negativo la disolución toma color verde (carácter de las bases), y en el opuesto, color rojo (carácter de los ácidos). Esto fué lo que hizo creer en algún tiempo que las sales se descomponían por la electricidad en ácido y base, hecho que fué uno de los fundamentos de la teoría dualística (89).

Se consigue demostrar la separación del metal en la electrolisis de estas sales, verificándola en un aparato cuyo reóforo negativo sea el mercurio con el cual se amalgama el metal, sustrayéndole así del contacto con el agua.

Cuando se verifica la electrolisis de sales cuyo metal no descompone el agua à la temperatura ordinaria, como por ejemplo el sulfato cúprico, aquel se deposita en el polo negativo sobre la sustancia en que éste termina, que si es un molde formado de guttapercha, de estearina, etc. que se le haya hecho buen conductor por medio de ciertos barnices, el metal se depositará sobre toda su superficie, obteniéndose una reproducción del objeto con que se formó dicho molde,

siendo la capa metálica que se forme tanto más delgada cuanto menes concentrada sea la disolución salina y más débil la corriente eléctrica que produce su descomposición En esto se fundan la galvanoplastia y el dorado, el plateado, el niquelado etc. galvánicos, cuyos detalles corresponden á las obras de Química aplicada.

Algunas sales han resistido hasta ahora á la acción descomponente del fluido eléctrico.

647. Propiedades químicas.—Las sales tienen caractères genéricos dependientes del ácido que las forma y otros específicos que dependen del radical metalico; los primeros se han expuesto al estudiar cada ácido en particular; los segundos se espondrán al estudiar los metales.

Son unas neutras, otras ácidas y otras básicas; estos caractéres se determinaban por la diferente acción que ejercen sobre las tinturas azules vegetales, especialmente sobre la de tornasol; se consideraban neutras aquellas en que las propiedades del ácido y de la base se neutralizan tan completamente que no alteran la tintura de tornasol; ácidas aquellas en las que las propiedades del ácido no son completamente neutralizadas por la base por lo cual enrojecen dicha tintura, y básicas aquellas en las que las de la base no lo son completamente por el ácido, debido á lo cual devuelven el color azul á la tintura de tornasol enrojecida (1).

Pero este concepto de la neutralidad de las sales era muy poco preciso, puesto que algunas, cuya constitución es la misma que la de las evidentemente neutras, dan reacción ácida ó básica con la tintura de tornasol, según que estén formadas por un ácido enérgico y una base débil, ó viceversa, por una base poderosa y un ácido débil; por eso se modificó dicho concepto y se consideró como sal neutra á toda la que tiene la misma constitución que las que existen en la naturaleza con aquel carácter, sea cualquiera la acción que ejerza sobre la referida tintura.

Según la definición que hoy se admite de las sales, deben considerarse como neutras á las que resultan de la sustitución de todo el hidrógeno básico de los ácidos por los radicales metálicos; como ácidas

⁽¹⁾ El color azul de la tintura de tornasol es debido á una sal de calcio del ácido lúlmico que es rojo; como este ácido es muy débil, la sal que forma con el calcio es descompuesta más ó menos completamente por los demás ácidos que le dejan en libertad á lo que
se debe el color rojo que la tintura adquiere. Las bases forman con el ácido lítmico, lítmatos de color azul, por lo que dan dicho color á la tintura enrojecida por un ácido.

las que proceden de la sustitución de parte de dicho hidrógeno básico, y como básicas las que resultan de la combinación de una sal neutra con el hidrato ó el óxido del metal que las forma. También se consideran como tales á las subsales que no tienen suficiente radical del ácido, que está sustituido por el oxhidrilo.

Hay sales que absorben tan rápidamente à ciertos cuerpos comburentes que dan origen à verdaderas combustiones; este fenómeno se observa mas principalmente en las orgánicas, aunque también puede tener lugar en alguna inorgánica. En cambio las hay que ceden con facilidad su oxígeno, ú otro elemento electro-negativo, funcionando como cuerpos oxidantes.

Muchas son venenosas produciendo con más ó menos rapidez sus efectos tóxicos, otras son completamente inocentes y se las introduce en nuestro organismo en cantidades bastante considerables, sin que ocasionen en aquel ninguna alteración nociva.

648. Acción de los cuerpos simples sobre las sales.

—De una manera general puede decirse que los elementos químicos ejercerán sobre ellas acciones que estarán en conformidad con su carácter químico respectivo, es decir, que los que son oxidantes ocasionarán oxidaciones, los reductores, reducciones. y los que no tienen ni uno ni otro carácter, no las alterarán.

Se expondrán estas acciones en particular comenzando por las de los metaloides y después las de los metales.

1.º Acción de los metaloides.—El hidrógeno reduce á algunas sales oxigenadas convirtiendo en agua parte ó todo su oxígeno y rebajándolas á menos oxigenadas; sometidas las sales férricas, las mangánicas, etc., á la acción de dicho gás, sobre todo en estado naciente, pasan á ferrosas, manganosas, etc. En algunos casos el hidrógeno reemplaza á los radicales metálicos dejando á estos en libertad; puede favorecerse esta manera de actuar por medio de la presión (39).

Los cuerpos halógenos funcionan como oxidantes, cuando actúan en presencia del agua, y esto explica por qué transforman á las sales ferrosas, manganosas, mercuriosas, etc., en férricas, mangánicas, mercuricas, etc.; en alguna ocasión se unen con el radical metálico de la sal para formar un compuesto insoluble.

El oxígeno peroxida á ciertas sales, siendo absorbido por ellas á veces con gran rapidez, fenómeno que suele manifestarse por cambios en sus coloraciones, como sucede con las ferrosas, manganosas, cu-

prosas, al pasar á férricas, mangánicas, cúpricas, cuyo color es diferente que el de aquellas.

El azufre dirige su acción unas veces sobre el metal de la sal al que transforma en sulfuro, como sucede con las de plomo; otras, sobre los demás elementos dando origen á reacciones más ó menos complicadas de las que suele resultar un sulfato metálico ó un hiposulfito. El selenio y el teluro reaccionan de una manera análoga.

Los demás metaloides no originan reacciones que merezcan ocuparse de ellas en particular; únicamente el fósforo precipita á ciertos metales de sus disoluciónes salinas(350) y el carbono que ejerce también su acción reductora á temperaturas elevadas; esta acción del carbono se utiliza en algunas metalurgias y en la preparación de algunos óxidos metálicos, como se verá más adelante.

2.º Acción de los metales.—Los metales electro-positivos reemplazan á los más electro-negativos que ellos, en sus disoluciones salinas. Este hecho ya es conocido desde muy antiguo; según se dijo (pág, 32, nota), sirvió á Richiert para formular la ley que lleva su nombre; desgraciadamente es bastante limitado, pues presenta numerosas escepciones dependientes de las acciones secundarias que se producen entre los metales y los demás elementos de las sales y los del agua en que se hallan disueltas. Algunas de estas acciones se han explicado por las corrrientes eléctricas que se originan en el contacto del metal precipitante con el que se precipita de la sal en el seno de su disolución.

Los metales que se depositan al introducir otro en su disolución salina suelen formar cristales algo voluminosos que se asemejan á las hojas de ciertos vegetales, por lo que estas cristalizaciones reciben el nombre de árboles metálicos y se las distingue con el del personage mitológico á quién en otro tiempo se dedicó el metal que cristaliza; así por ejemplo se llama arbol de Saturno, al que forma el plomo sobre una lámina de zinc que se introduce en una disolución de una sal plúmbica, como el acetato; arbol de Júpiter, al que en iguales condiciones forma el estaño; arbol de Diana, à la amalgama cristalizada que forma la plata cuando se introduce en la disolución poco concentrada de una de sus sales, un poco de mercurio.

Cuando el metal que se precipita de la sal cubre completamente al que se introduce en la disolución, cesa pronto la acción por falta de contacto entre este metal y la sal.

Accion de los cuerpos compuestos sobre las sales.

- 649. Actúan sobre ellas de la misma manera que los cuerpos simples, según es su carácter químico; los oxidantes, como los peróxidos de hidrógeno, de cloro, de nitrógeno, etc., oxidándolas; los reductores, como el sulfuro, el seleniuro y el telururo de hidrógeno, los hidrógenos fosforados, arsenical y antimoniado, el óxido de carbono y aun el mismo gás amoniaco, reduciéndolas en algunos casos, dando origen á reacciones más ó menos complejas, en otros; algunas de estas acciones se expondrán más adelante, puesto que los gases sulfhidrico, selenhídrico y telurhídrico funcionan como ácidos, siquiera sean muy poco enérgicos. La del agua y la de los ácidos, bases y sales, deben tratarse en particular.
- **650.** Acción del agua sobre las sales.— Además de la acción física de este cuerpo sobre las sales, que ya se ha dado á conocer (**643**), hay que exponer la acción química que ejerce sobre algunas de ellas.

Hay sales que al ponerlas en contacto del agua se fraccionan, desdoblándose en una sal básica, generalmente insoluble, y otra ácida soluble; ejemplo de esto se tienen en las de bismuto y de antimonio y en algunas orgánicas.

AGUA DE CRISTALIZACIÓN. Al unirse el agua con las sales algunas veces no hacen más que adicionarse á la sal una ó más moléculas de este cuerpo, constituyendo lo que se llama agua de cristalización (215); este número de moléculas es constante para cada sal, á una misma temperatura, pero varía con esta, influyendo notablemente en la forma de los cristales y en alguna de sus propiedades físicas. Las sales que cristalizan sin unirse á ninguna molécula de agua reciben el nombre de anhidras, lo mismo que aquellas á las que se les separa por la acción del calor el agua con que han cristalizado, sin que cambien por eso sus caractéres químicos; estas, cuando se las pone otra vez en contacto del agua vuelven á unirse con ella produciendo á veces notables aumentos de temperatura.

AGUA DE CONSTITUCIÓN. Hay algunas sales que reaccionan con el agua apropiándose los elementos de una ó más moléculas de esta,

transformándose en otras diferentes, como por ejemplo, el pirofosfato sódico que calentado con agua pasa á orthofosfato:

$$Ph_2O_7Na_4 + H_2O = 2PhO_4HNa_9$$

pirofostato orthofostato sódico, sódico

Inversamente, algunas sales calentadas suficientemente pierden una ó más moléculas de agua, transformándose en otras distintas. Esta agua que al unirse con las sales ó al separarse de ellas las convierte en otras diferentes ha recibido el nombre de agua de constitución.

AGUA DE INTERPOSICIÓN. Además del agua de cristalización y de la de constitución hay que considerar en las sales cristalizadas el agua de interposición ó sea la que dejan interpuesta entre su masa al formarse los cristales en una disolución acuosa.

Acción de los ácidos, de las bases y de las sales sobre las sales.—Le yes de Berthollet aplicadas á estas acciones.—Su explicación por los principios de la Termoquímica.

- 651. Las acciones de los ácidos, de las bases y de las sales so. bre las sales son casos particulares de lo que se dijo (44) acerca de la influencia sobre las acciones químicas, de las condiciones en que se verifican. Es preciso exponerlas con alguna estensión por la importancia tan grande que tienen para el estudio de estos cuerpos, pues permiten preveer muchas de sus reacciones.
- 652. Acción de los ácidos.—Si el ácido que actúa sobre la sal es el mismo que el de esta, puede ocurrir que no la altere ó que se limite á disolverla, cual si fuera un disolvente neutro ó que se combine con ella transformándola en una sal ácida; pero si es diferente, su acción será una de las que expresan las tres leyes siguientes:
- 1.ª Una sal es siempre descompuesta por un ácido más fijo que el suyo, desprendiéndose este ó su anhidrido. En esta ley está fundada la preparación de los ácidos y anhidridos gaseosos y volátiles, como indican los ejemplos siguientes:

$${
m NO_5K+SO_4H_2=SO_4HK+NO_5H.}$$
 nitrato ácido sul-potásico. sulfato ácido ác. nítrico potásico. voltátil).

arbonato de se nítrico nitrato de calcio.

El ácido silícico desaloja al rojo á otros más enérgicos que él, pero que á dicha temperatura se volatilizan.

2.ª Una sal es descompuesta por un ácido que pueda formar con el metal de aquella una nueva sal insoluble en las condiciones en que se opera. Ejemplo:

$$\begin{array}{c} NO_3Ag + \\ \text{nitrato argéntico} \\ \text{lice} \\ \text{(soluble)}. \end{array} \begin{array}{c} \text{ClH,aq} = NO_3H + \text{aq} \\ \text{de. clorhi-} \\ \text{de. nitrico.} \end{array} + \begin{array}{c} \text{cloruro argéntico.} \\ \text{(insoluble)}. \end{array} \end{array})$$

A esta acción puede referirse la de los ácidos sulfhidrico, selenhidrico y telurhídrico, que dan con las sales de ciertos metales, sulfuros, seleniuros ó telururos metálicos insolubles.

3.ª Una sal cayo ácido sea insoluble ó poco soluble es descompuesta por otro ácido que forme con el metal de aquella una nueva sal soluble. En esta ley está fundada la preparación de los ácidos insolubles ó poco solubles. Ejemplos:

$$BO_3H_3Na + CIH$$
, $aq = CINa + aq + BO_3H_5$
borato mono-
sódico. drico. dico (sotuble). (poco sotuble).

- 653. Acción de las bases.—Cuando el radical metálico de la base que se pone en contacto de una sal es el mismo que el de esta, ó no ejerce ninguna acción ó se combina integralmente con ella originando una sal básica; si es distinto su acción será una de las que expresan las leyes siguientes:
- 1 * Una sal es descompuesta por las bases fijas, cuando de aquella se puede separar una base volátil. Ejemplo:

En esta ley está fundada la preparación de las bases orgánicas volátiles.

2.ª Una sal soluble es descompuesta por las bases solubles cuando de aquella se puede separar una base insoluble ó poco soluble en las condiciones en que se opera. En esta ley se funda la preparación de los óxidos é hidratos insolubles. Ejemplo:

$$SO_4Cu$$
" + $2KOH$ = SO_4K_2 + CuO_4H_2
sulfato cu-
prico. potásico. potásico. (insoluble).

3.8 Una sal soluble es descompuesta por las bases que pueden formar.

con su ácido otra sal insoluble ó poco soluble en las condiciones en que se opera. Ejemplo:

$$CO_3K_2 + CaO_9H_2 + aq = 2KOH + aq + CO_3Ca$$
"
carbonato
potásico
calcico.
(soluble).

carbonato
calcico.
(insoluble).

Cuando se hace hervir la disolución de una sal con una base insoluble, se forma en algunos casos una nueva sal precipitándose la base de la sal primitiva. Hirviendo una disolución de nitrato de cobre que tiene color azul, con óxido de plata, se forma nitrato de plata cuya disolución es incolora, y se precipita óxido cúprico.

- **654.** Acción de las sales sobre las sales.—Las leyes que regulan esta acción, cuando de ella puede resultar algún compuesto insoluble ó volátil, son las siguientes:
- * 1 ª Cuando de la acción mútua de dos sales puede resultar una tercera insoluble ó menos soluble que aquellas, en las condiciones en que se opera, la reacción se verifica. Ejemplo:

$$SO_4Na_2 + (NO_5)_2Ba$$
" = $2NO_5Na + SO_4Ba$ " sulfato sódico nitrato bárico nitrato sódico (soluble). sulfato bárico (soluble).

2.ª Cuando de la acción mútua de dos sales puede resultar una tercera más volátil que aquellas, en las condiciones en que se opera, la reacción se verifica. Ejemplo:

$$SO_4Hg + 2CINa = SO_4Na_2 + Cl_2Hg$$

sulfato mer-
cúrico. sódico. sódico. cloruro mercú
rico (volátit).

Disoluciones de dos sales y no se forma otra insoluble ó menos soluble, existen en la disolución cuatro sales, las dos primitivas más otras dos procedentes del cambio reciproco de una parte de los elementos de aquellas; así por ejemplo, si á una disolución poco concentrada y apenas coloreada de sulfato férrico, se agrega otra incolora de acetato sódico, el líquido toma enseguida el color rojo de sangre característico del acetato férrico; se demuestra además la formación de esta sal porque la disolución dá precipitado negro con el sulfhidrico, lo que no hace el sulfato férrico, de suerte que en la disolución existen las cuatro sales siguientes (1):

Sulfato férrico, Acetato sódico Sulfato sódico, Acetato férrico

⁽¹⁾ Segun Bomstetten ha demostrado en esta reacción la descomposición de ambas sales es completa, habiendo en el líquido sulfato sódico y acetato férrico. Los cambios tér-

Estas acciones explican porque una sal puede disolverse en las disoluciones saturadas de otra sal, como sucede por ejemplo con el clorura sódico que se disuelve en bastante cantidad en una disolución saturada de nitrato potásico y que disuelta en ésta permite que pueda disolver más cantidad de nitro. Como el nitrato potásico y el cloruro sódico reaccionan dando nitrato sódico y cloruro potásico, según lo que se ha dicho antes, resultará que cuando se agrega cloruro sódico à la disolución saturada de nitrato potásico disminuve la cantidad de éste por la reacción mencionada y por lo tanto puede después disolver más nitro.

ACCIÓN DE LAS SALES SOLUBLES SOBRE LAS INSOLUBLES. - En algunos casos las sales insolubles reaccionan sobre las solubles; como ejemplo puede citarse la acción que tiene lugar cuando se calienta una disolución de nitrato de plata con fosfato tricálcico, en la que se produce fosfato triargéntico amarillo é insoluble, quedando en disolución nitrato de calcio. También pueden reaccionar dos compuestos insolubles de una manera análoga; si se calienta en agua el cloruro argéntico con sulfuro de zinc, ambos recién precipitados y blancos, se transforman muy pronto en sulfuro de plata, negro é insoluble, y cloruro de zinc soluble (Malaguti). Por último si se hacen actuar las disoluciones concentradas de los carbonatos alcalinos sobre los sulfatos, los fosfatos, los arseniatos, etc., insolubles, como los de bario, calcio, etc., se produce un carbonato insoluble y un sulfato, un fosfato, un arseniato, etc., alcalino soluble; la acción inversa también se realiza, es decir que puede reaccionar el sulfato, el fosfato, el arseniato, etc., alcalino, sobre el carbonato bárico, el cálcico, etc., para formarse sulfato bárico y carbonato alcalino; de suerte que entre estas acciones puede llegarse à producir una especie de equilibrio. Para que los carbonatos alcalinos lleguen à descomponer completamente à los sulfatos, fosfatos, etc., insolubles, es necesario ponerles en un gran esceso y mejor por via seca, es decir, fundiendo la mezcla de ambas sales y tratando después por agua la masa fundida; de estos hechos se saca partido en análisis química para atacar á ciertos minerales inatacables por los acidos enérgicos.

655. Explicación de estas acciones por los principios de la termoquímica. - Las leyes anteriores formuladas por Berthollet en los últimos años del siglo pasado y primeros del actual, están fundadas en la correlación que existe entre las propiedades fisicas de la solubilidad ó volatilidad de alguno de los cuerpos que intervienen en las reacciones y la verificación completa de estas, habiendo creido aquel químico que bastaba la influencia de dichas propiedades para determinar aquellas, pudiendo por lo tanto preveerse lo que no permitia preveer el conocimiento solo de la energia relativa de los

cuerpos que intervienen en estas acciones.

micos que tienen lugar al mezclar una disolución de sulfato amónico con otra de carbonato potásico demuestran que la descomposición es también completa y que por lo tanto en el liquide existen sulfate potásico y carbonato amónico (Berthelot).

La experiencia ha demostrado que en algunos casos los resultados que se obtienen en la práctica están en contradicción con lo que expresau las leyes de Berthollet, y que la influencia de la insolubilidad ó de la volatilidad no se realiza sinó en el caso de que las reacciones sean exotérmicas, es decir, se verifiquen con desprendimiento de calor, pues en el caso contrario no hay concordancia entre dichas leves y los resultados de la experiencia. Por lo tanto estas acciones caen bajo el dominio de los principios generales de la termoquimica (26) y más directamente de el del Trabajo máximo.

Para demostrar que las reacciones que se verifican al actuar los acidos, las bases ó las sales sobre las sales, se realizan conforme al referido principio del trabajo máximo, aunque no tenga lugar la producción de cuerpos insolubles ó volátiles, bastará citar algunos ejem-

plos, como los siguientes:

Según la primera ley de las que regulan la acción de los ácidos sobre las sales (652) se ha visto que el ácido nítrico descompone al carbonato cálcico formándose nitrato cálcico y desprendiéndose anhidrido carbónico gaseoso y esta reacción se debe según Berthollet à la volatilidad del cuerpo resultante; haciendo que se verifique en el seno de la cantidad de agua necesaria para que todo el anhidrido carbónico quede disuelto, se realiza igualmente la descomposición completa del carbonato cálcico por el ácido nitrico, porque hay desarrollo de calor y sin que pueda atribuirse à la volatilidad del cuerpo resultante. Por la misma razón se descompone el borato sódico por el ácido clorhidrico (3 a ley) aunque el ácido bórico, poco soluble, no se deposite por verificarse la reacción en la cantidad de líquido necesaria para

El cloruro amónico será descompuesto completamente por la cal (653-1.ª ley) aunque todo el amoniaco que se desprende quede en disolución, no pudiéndose por le tanto atribuir la descomposición à la volatilidad del cuerpo resultante, sinó à las cantidades de calor pro-

Según la 2.ª lev (653) el cianuro mercúrico en disolución se debería descomponer por la potasa precipitandose óxido mercúrico insoluble y quedando disnelto cianuro potásico y sin embargo no se reael ciamuro potásico formándose cianuro mercúrico y potasa ambos solubles. Las cantidades de calor que se producen en estas reacciones

Al mezclar dos disoluciones una de oxalato potásico y otra de cloruro mercúrico, deberia formarse (654-1.ª lev) cloruro potásico y oxalato mercúrico insoluble y sin embargo no sucede así sinó que el cloruro potásico disuelve al oxalato mercúrico, conforme á lo que ha-

Podrian citarse más ejemplos, pero con los expuestos queda suficientemente démostrado que las leyes de Berthollet no se realizan sino en cuanto sus resultados están conformes con los principios de la Termoquimica y que por medio de estos se pueden preveer, como lo demuestra la experiencia todos los dias, los resultados que se obtendran Con esto se dan por terminadas las generalidades de los metales y se pasa al estudio particular de estos cuerpos.

Estudio particular de los metales y de sus combinaciones inorgánicas.

que atendiendo á su dinamicidad se clasifican los metales en cuatro familias, á saber: 1.ª Metales monodinamos; se subdivide en dos grupos, comprendiéndose en el primero el Cesio, Rubidio, Pôlusio, Sodio, Lilio y Talio y en el segundo la Plata: 2ª Metales didinamos: se subdivide en cuatro grupos, el primero de los cuales comprende el Bario, Estroncio y Calcio; el segundo, Magnesio, Zinc y Gadmio; el tercero, Plomo, Cobre y Mercurio y el cuarto, Aluminio, Cromo, Hierro, Manganeso, Cobalto, Niquel y Urano: 3.ª Metales tridinamos, que son el Oro, Indio, Molibaeno y Tungsteno: 4.ª Metales tetradinamos: comprende el Platino, Iridio, Paladio, Osmio, Rodio y Rutenio.

PRIMERA FAMILIA.

657. Metales monodinamos. — Los metales comprendidos en esta familia son cesio, rubidio, potasio, sodio, litio, talio y plata, á los que hay que agregar el radical compuesto amonio, cuyos derivados tienen muchas analogías con los del potasio y sodio. Se caracterizan porque su átomo tiene un poder de combinación igual á uno y no se combinan más que con un solo átomo de cloro, de bromo ó de yodo, etc., para formar los compuestos respectivos; sus sales halógenas se derivan por lo tanto de una molécula del hidrácido correspondiente, cuyo hidrógeno ha sido reemplazado por cualquiera de estos ra dicales metálicos.

Sus óxidos é hidratos corresponden al tipo agua sencillo en el que los dos átomos, ó uno solo, de hidrógeno, han sido sustituidos por otros dos, ó uno, de cualquiera de estos metales: los sulfuros y sulfhidratos se derivan de la misma manera, de una molécula de ácido sulfhídrico, y otro tanto puede decirse de los seleniuros y telururos.

Las sales del mismo género de los metales de esta familia tienen la misma constitución y son muy análogas en sus propiedades.

Si bién es cierto que la plata se parece por su dinamicidad y por otros ca, ractéres á los metales alcalinos, no lo es menos que tiene algunos, tanto físicos

como químicos, que la aproximan al cobre y sus análogos, por lo cual hay autores que la estudian con estos y la suponen una dinamicidad igual á dos. Aunque no se admita esta suposición, debe sin embargo formar un grupo aparte dentro de la familia de los monodínamos, así como debería suceder también con el talio porque presenta caractéres que difieren algo de los que corresponden á esta familia y que le aproximan á los metales pesados.

PRIMER GRUPO.

Metales alcalinos.

658. Caractéres generales de estos metales.— Han recibido esta denominación porque sus óxidos (álcalis) tienen los caractéres de las bases enérgicas, así es que transforman en verde el color azul de ciertas tinturas vegetales y restablecen el color azul de la de tornasol enrogecida por los ácidos.

Está formado este grupo por el cesio, rubidio, polasio, sodio, amonio, litio y talio, y caracterizado por la solubilidad de sus hidratos y de la mayor parte de sus combinaciones, como por ejemplo los fosfatos y carbonatos que los de los demás metales son insolubles; el talio y el litio presentan algunas escepciones puesto que el cloruro y el yoduro de talio son casi insolubles y el fosfato trilítico es también muy poco soluble, no siendo éste el único carácter que diferencia al litio de estos metales, pues tiene además otros que le asemejan al magnesio.

En cambio, el cesio, el rubidio y el potasio son tan análogos que es difícil distinguir entre sí muchas de sus combinaciones; son también muy parecidos a los de potasio los compuestos correspondientes de sodio; se diferencian en que estos suelen contener más cantidad de agua, son eflorescentes y tienen distinta solubilidad que los de potasio, que por regla general son delicuescentes.

CESIO -Cs' y RUBIDIO.-Rb'

Peso atémico del cesio... 133. Peso atémico del rubidio... 85,4.

659. HISTORIA DE SU DESCUBRIMIENTO.—Idea general de la espectrografía.—Fueron descubiertos por Bunsen y Kirchhoff en 1860 y 1861, por un procedimiento fundado en las modificaciones que ciertas sustancias volatilizadas en el interior de algunas llamas, producen en los espectros luminosos de estas, y que ha recibido el nombre de análisis espectroscópico 6 espectral.

ESPECTROGRAFÍA. Cuando se observan los espectros de llamas en cuyo interior se volatilizan ciertos cuerpos, particularmente sustancias metálicas, se

vé que aquellos están formados exclusivamente por rayas brillantes, distintas en coloración, en posición ó en número para los diferentes elementos, pero invariables para cada uno de ellos, de tal manera, que son un carácter de gran valor porque permiten distinguir perfectamente unos metales de otros. Estos hechos descubiertos por Bunsen y Kirchhoff y aplicados á la análisis química, constituyeron la parte de esta, conocida con el nombre de espectrografía.

La sensibilidad de este procedimienio de análisis es tan grande, que basta $\frac{1}{3000000}$ de milígramo de cloruro sódico para que aparezca la raya amarilla que caracteriza al espectro de este metal.

El aparato de que se sirvieron Bunsen y Kirchhoff para estas observaciones y que ha sido modificado después, récibe el nombre de espectroscopio ó espectrógrafo; su descripción corresponde á las obras de Física. El foco luminoso que mejor se presta para ellas es el dardo de gas del alumbrado obtenido por un mechero Bunsen; puede servir también la llama del hidrógeno y la de una lámpara de espíritu de vino bién limpio. El mejor medio de colocar en el interior de la llama las sustancias que se han de volatilizar, es un alambre de platino que tenga uno de sus estremos doblado en forma de anillo pequeño, en el que se pone aquella y que se sostiene con la mano ó con un sostén especial.

No ha sido esta la única ventaja que se ha obtenido con él; observaron Bunsen y Kirchhoff que ciertas sustancias (la lepidolita de Sajonia y el resíduo de evaporar 44.000 litros del agua mineral de Durckhein) producian espectros que no correspondian á ninguno de los metales conocidos; tratando de investigar á qué cuerpos eran debidos, descubrieron dos nuevos metales, *césio* y *rubidio*, que han recibido estos nombres, el primero por las dos rayas azules y el segundo por las dos rojas con que se maniflestan en el espectro. Otros químicos han descubierto después por este procedimiento, el tálio, el indio y el galio, como se dirá más adelante.

660. Estado natural.—Los compuestos de estos dos metales se encuentran en muchas especies minerales asociados á los de potasio, sodie y litio, siendo notable bajo este punto de vista el mineral llamado pollux, de la isla de Elba, que contiene 25,5 010 de césio; se les halla en los residuos de la evaporación de muchos litros de casi todas las aguas minerales (1). Grandeau descubrió en el salino de la meiaza que deja el azucar de remolacha, cerca de un 2 010 de cloraro de rubidio y se halla también este metal en las cenizas de algunos vegetales, como el tabaco, el té, etc.

⁽¹⁾ Los Sres. Bonet y Saenz Diez, distinguidos catedráticos de Química de la Universidad de Madrid, han hallado el césio ó el rubidio en casi todos los manantiales de nuestro pais, que llevan analizados. Otros experimentadores han hallado también dichos metales en las aguas minerales de España analizadas por ellos.

661. Propiedades.—Hasta ahora no se ha conseguido aislar el césio, conociéndose solo su amalgama; se sospecha es líquido à la temperatura ordinaria; se altera rapidamente cuando se intenta aislarle y es electro-positivo en presencia de una disolución de cloruro potásico y de otros cloruros alcalinos, por lo cual se supone es el elemento más electro-positivo que hoy se conoce.

El rubidio es sólido, blanco argentino, muy brillante, blando, ducfil y maleable; su densidad 1,516; se funde à 38,º6 dando un líquido parecido al mercurio; al rojo se volatiliza y su vapor es azul verdoso; se oxida en contacto del aire más rápidamente que el potasio, tomando un color gris azulado y descompone el agua con mucha intensidad.

662. Obtención — El césio se ha intentado aislarle por la electrolisis de su cloruro, pero los glóbulos metálicos que se reunen alrededor del alambre de hierro, en que termina el reóforo negativo de la pila de gran potencia que es necesario emplear, arden inmediatamente; si dicho reóforo se le hace terminar dentro de mercurio, se obtiene una amalgama de la que no se ha podido aislar el metal.

El rubidio se extrae colocando dentro de un tubo de hierro una mezcla de tartrato ácido de rubidio, tartrato de cálcio y carbón en polvo; se calienta al rojo y el vapor del metal se condensa en un recipiente que contiene nafía ó petróleo, dentro de cuyos liquidos hay que

conservarle.

663. Compuestos más importantes que forman el cesio y el rubidio.—Se conocen los cloruros de estos dos metales (ClCs y ClRb) y algunos cloruros dobles, como el de platino y cesio y el de platino y rubidio; se han preparado también el bromuro, yoduro y cianuro de rubidio; estas sales halógenas son muy análogas à las co-

rrespondientes de potasio.

Los hidratos (CsOH y RbOH) son bases muy enérgicas que tienen mucha analogia con el hidrato potásico; saturan à los àcidos para formar las sales respectivas de las que las más importantes que hasta ahora se han estudiado son el clorato y el perclorato de rubidio, dos sulfatos de césio, uno neutro (SO₄Cs₂) y otro ácido (SO₄HCs) y los mismos de rubidio, los nitratos y los carbonatos; de estos últimos el de césio

es soluble en el alcohol absoluto y no lo es el de rubidio.

664. Caractéres de las sales de césio y de las de rubidio.—Unas y otras son incoloras; no precipitan por el acido clorhidrico, por el sulfhidrico, por los sulfuros solubles, ni por los carbonatos alcalinos; con el ácido tartárico dan precipitados blancos cristalinos, que son los tartartos ácidos de estos metales, mas soluble en el agua el de césio que el de rubidio y ambos mas que el tartrato ácido de potasio; con el cloruro platínico, dan precipitados amarillos, que son cloruros dobles de platino y de estos metales, menos solubles en el agua que el doble cloruro platínico-potásico; las sales de césio y las de rubidio dán á la llama del alcohol una coloración purpúrea; el espectro del césio se caracteriza por dos rayas azules y el del rubidio por dos rojas.

POTASIO,-K'

Peso atémico 39,137.

665. HISTORIA. Descubierto por Davy en 1807, descomponiendo la potasa por una corriente eléctrica; un año después perféccionaron este procedimiento Berzelius y Pontin; Gay-lussac y Thenard idearon al poco tiempo el medio de extraerle en mayor cantidad reduciéndo la potasa por el hierro al rojo blanco y Brunner en 1823 utilizó para extraer el potasio la reducción del carbonato potásico por el carbón, hecho descubierto por Curadeau en 1808, empleando un aparato que es el mismo que hoy se emplea con las modificaciones introducidas por Dony, Mareska y Sainte-Claire Deville.

- 666. Estado en la naturaleza.—No existe libre; muchas de sus combinaciones son muy abundantes en el reino mineral y en el orgánico, como se verá al estudiarlas en particular.
- 667. Propiedades físicas.—Tiene color blanco argentino y brillante, es blando, se le puede aplastar entre los dedos y cortarle con un cuchillo; su densidad es 0,865 à 15°; se funde à 62°,5 y se volatiliza antes del rojo, transformándose en un vapor verde que ataca al vidrio.
- 668. Propiedades químicas.—Después del césio y del rubidio es el cuerpo más electro-positivo; es muy combustible ardiendo con intensidad en atmósferas de gases ó de vapores comburentes; es nocivo por la gran afinidad que tiene para el oxígeno y para otros elementos de los que constituyen los tejidos orgánicos á los que cauteriza rápidamente.

No se combina con el hidrógeno á la temperatura ordinaria; calentado á la de 300° en una atmósfera de dicho gas, forma un hidruro de potasio HK₂ (?) cuerpo sólido, cristalino, de color blanco argentino y brillante como una amalgama de plata; calentado en el vacio ó en una atmósfera de hidrógeno, se funde sin descomponerse; á 200° comienza á disociarse y á 410° se descompone por completo; se inflama expontáneamente en contacto del aire.

El potasio se combina con los cuerpos halógenos, ardiendo en atmósferas de cloro, de vapor de bromo ó de yodo y en el gas cianógeno; si se proyecta un fragmento de potasio sobre bromo líquido produce una explosión; el resultado de estas acciones es la formación de las sales haloideas correspondientes.

En el oxígeno ó en el aire completamente secos y à la temperatura ordinaria apenas se altera; à temperatura elevada arde transformándose en peróxido de potasio; en el oxígeno ó en el aire húmedos se oxída inmediatamente, tomando color violáceo y formándose después una costra blanquecina sobre la superficie del metal, que es debída al hidrato ó al carbonato potásico que se ha producido; para preservarle de la oxídación se le conserva dentro de nafta, de benzina ó de

otro carburo de hidrógeno líquido. Tambien se combina directamente con el azufre, en cuyo vapor arde, con el selenio y teluro y con algunos de los demás metaloides, formando los compuestos binarios respectivos.

Sustituve al hidrógeno de los hidrácidos; arde en los gases clorhidrico y sulthídrico; sustituye igualmente al de los oxácidos, pero con estos y en general con todos los compuestos oxigenados actúa como reductor por la gran afinidad que tiene para el oxígeno.



Descompone el agua á la temperatura ordínaria formando hidrato potásico é hidrógeno que se desprende; se demuestra esta propiedad echando un pequeño fragmento de potasio sobre agua contenida en una campana de cristal (fig. 113); inmediatamente el metal toma la forma de una esfera brillante que se mueve rápidamente sobre la superficie del agua por el desprendimieto de gas hidrógeno. Fig. 11,3 - Descomposición del que se inflama por el mucho calor que se desa-

rrolla (47,8 calorías) y arde con una llama agua por el potasio. violada por que le acompaña algo de vapor de potasio; el glóbulo metálico và disminuyendo de volúmen, la llama se apaga de pronto y entónces se oye un chasquido, proyectándose fragmentos de potasa cáustica que pueden dañar al que presencia el experimento; por esta razon conviene que la vasija donde se practica aquel sea bastante profunda y que no contenga agua más que hasta su mitad ó hasta una tercera parte. La reacción que se produce es la siguiente:

 $K_{\bullet} + 2H_{\bullet}O = 2KOH + H_{\bullet}$

Obtención. - Se le obtiene reduciendo el carbonato potásico por el carbón á la temperatura del rojo intenso; se produce óxido de carbono y el potasio queda libre:

> $CO_5K_2 + 2C = 3CO + 2K$. carbonato carbón óxido potasio, potásico. de carbono.

Esta mezcla se prepara quemando cremor tártaro (tartrato ácido de potasio) para que se convierta en carbonato potásico y carbón, á los que se debe agregar un poco de creta (carbonato cálcico) para que el potasio no reaccione sobre el óxido de carbono y haya pérdidas.

La operación se practica en un vaso cilíndrico de hierro á una de

cuyas bases se atornilla un cañón de fusil en el que enchufa un recipiente también de hierro, que es una caja estrecha, rectangular, formada de dos piezas que se sujetan por medio de tornillos de presión, de tal modo, que dejan en uno de sus bordes una abertura por la que salen los gases mientras que los vapores de potasio se condensan en su interior. Terminada la operación, se separa el recipiente y se le deja enfriar sumergido dentro de nafta ó petróleo, para después separar el potasio adherido á sus paredes, que es impuro porque le acompaña un compuesto negro que forma con el óxido de carbono; se le purifica colocándole en una muñeca de lienzo, fundiéndole dentro de nafta y comprimiéndole para que pase á través de aquel, separándole asi de las impurezas; por último se le destita en una retorta de hierro y sus vapores se reciben en un recipiente que contenga nafta.

670. APLICACIONES.—Tiene muy pocas, porque en todos aquellos casos en que se le emplea como reductor enérgico le reemplaza el sodio, que se obtiene más fácilmente y á menos precio: se emplea en Química para el análisis de algunos gases.

SALES HALÓGENAS DE POTASIO.

671. Cloruro potásico.—CIK — Se halla en la naturaleza constituyendo el mineral llamado sylvina; en Stassfurt existen formaciones de sulfato y de cloruro potásicos y de cloruro doble de potasio y de magnesio; se halla disuelto en el agua del mar y en la de algunos manantiales; en las cenizas de muchos vegetales hay cloruro potásico y acompaña al cloruro sódico en la economía animal, conteniéndole en mayor cantidad que este, los glóbulos rojos de la sangre y el extracto acuoso de la carne y de algunas glándulas.

Cristaliza en cubos, es incoloro, sabor parecido al de la sal comun; se disuelve en el agua, más en la caliente que en la fria, es muy poco soluble en el alcohol; echado en el fuego decrepita, es fusible y volátil al rojo; el aire no le altera.

Se le puede preparar tratando el hidrato ó el carbonato potásicos por el ácido clorhídrico ó calcinando el clorato potásico. Generalmente en la industria se purifica el cloruro potásico natural ó el de las cenizas de algunos vegetales.

Se le emplea en la fabricación del nitrato y del clorato potásicos, en la del alumbre y como abono.

672. Bromuro potásico.—BrK.—Acompaña algunas veces, aunque en cantidades muy pequeñas, al cloruro. Cristaliza en cubos incoloros, de sabor salado, decrepita y se funde sin descomponerse; muy soluble en el agua y algo en el alcohol. Se prepara tratando el

hidrato potásico por el bromo y calcinando la mezcla de bromuro y bromato potásicos que resulta; también por doble descomposición entre el bromuro ferroso ó el de zinc y el carbonato potásico; se precipita carbonato ferroso ó de zinc y queda en disolución el bromuro potásico (1).

Se emplea en Medicina, siendo un agente terapéutico importante.

673. Yoduro potàsico — IK. — Existe en pequeña cantidad en el agua del mar y de algunos manantiales salados, así como en las cenizas de los vegetales que viven en aquellos, acompañando á otros yoduros.

Cristaliza en cubos, es incoloro, de sabor salado ligeramente ácre, muy soluble en el agua, más en la caliente, y algo en el alcohol, se funde al rojo sin descomponerse y es algo volátil. El yodo es muy soluble en la disolución de esta sal, constituyendo el yoduro potásico yodurado.

Se prepara como el bromuro, tratando el hidrato potásico por el yodo y calcinando la mezcla de yoduro y yodato que resulta; precipitando una disolución de yoduro ferroso ó zíncico por el carbonalo de potasio..

Es una sal muy usada en Medicina, constituyendo uno de los medicamentos más importantes de que aquella dispone. Se usa también en la fotografía.

674. Fluoruro potásico.—FlK.—Es incoloro, cristaliza en cubos como los anteriores, que cuando se depositan à temperatura baja contienen dos moléculas de agua de cristalización; muy soluble en el agua y hasta delicuescente y muy poco en el alcohol; el calor le funde. Con el ácido fluorhidrico forma un fluorhidrato y con los fluoruros de boro y de silicio, fluoruros dobles; el fluorhidrato se descompone por el calor desprendiendo ácido fluorhidrico, hecho que se utiliza para preparar este ácido (175); ataca al vidrio.

$$6Br + 6KOH = 5BrK + BrO_5K + 3H_9O.$$

⁽¹⁾ Se puede obtener el bromuro potásico de las aguas madres de algunas salinos; para ello se las trata por una corriente de cloro que transforma los bromuros que aquellas contienen en cloruros dejando el bromo libre; se las agita con éter que disuelve á este mejor que el agua y le separa del resto del líquido; se decanta la disolución eterea de bromo y se la trata por una lejía de potasa hasta que pierda todo el color, porque se forman bromuro y bromato potásicos:

Se destila para aprovechar el éter y el residuo se calcina para transformar el bromato en bromuro.

Se prepara el fluoruro de potasio tratando el carbonato potásico por un pequeño esceso de ácido fluorhídrico; se evapora la disolución en una cápsula de platino y se calcina el resíduo para desalojar el esceso de ácido.

675. Cianuro potásico.—Cyk.—Cristaliza en cubos ó en octaedros regulares, siendo isomorfo con el cloruro de potasio; es incoloro, sabor cáustico y algo à almendras amargas, muy soluble en el agua y delicuescente, insoluble en el alcohol absoluto pero soluble en el que contiene agua sobre todo en caliente; se funde al rojo y es volátil; al rojo blanco se descompone. Es un reductor muy enérgico y muy venenoso; les cuerpos oxidantes le transforman en cianato y el azufre en sulfocianato; los ácidos le atacan desprendiendo ácido cianhidrico; su disolución acuosa se altera facilmente en contacto del aire desprendiendo olor á almendras amargas; cuando se la hace hervir se transforma en formiato amónico; esta disolución disuelve á muchos cianuros metálicos, porque se forman cianuros dobles, y también al cloruro, bromuro y yoduro de plata.

Se puede preparar combinando directamente el cianógeno con el potasio ó tratando el hidrato ó el carbonato potásicos por el ácido cianhídrico. Generalmente se hace esta preparación calcinando al rojo sombra en una retorta de barro, el ferrocianuro potásico desecado; se forman carburo de hierro y cianuro potásico, desprendiéndose nitrógeno:

$$\mathrm{Cy_6FeK_4} = 4\mathrm{CyK} + \mathrm{C_9Fe} + 2\mathrm{N},$$
 ferrocianuro cianuro potasico. de hierro, geno.

Se trata la masa por alcohol poco concentrado y caliente, que disuelve al cianuro potásico y no al carburo de hierro, se evapora la disolución alcohólica y se deposita el cianuro disuelto, que se puede fundir después dándole la forma de tabletas ó de cilindros pequeños (1).

Se emplea en los laboratorios como reactivo, en Medicina y en algunas artes.

676. Sulfocianuro (sulfocianato) potásico.—CySK.—Cristaliza en prismas largos y estriados parecidos á los del nitro; es incoloro, de sabor salado y algo picante, muy soluble en el agua y en el alcohol y delicuescente; el calor le oscurece, pero por enfriamiento vuelve

⁽⁴⁾ En Newcastle se prepara en grandes cantidades el cianuro potásico haciendo pasar una corriente de nitrógeno sobre carbón de madera impregnado de una lejía de potasa y calentado al rojo; se forma cianuro potásico y se desprenden agua y óxido de carbono;

à quedar incoloro. Se prepara calcinando una mezcia de ferrocianuro potásico y de azufre; se trata después la masa por alcohol caliente para que se disuelva el sulfocianuro, que cristaliza por enfriamiento.

Se emplea en los laboratorios como reactivo.

ÓXIDOS DE POTASIO.

677. El potasio forma dos óxidos, un peróxido de la fórmula $K_{\rm g}O_4$ que se produce cuando se tiene el metal fundido por mucho tiempo en presencia de un esceso de oxígeno, y un protóxido $K_{\rm g}O_5$, sólido, de color grís, fusible y volátil; es un cuerpo muy ávido de agua, á la que absorbe produciéndose una elevación considerable de temperatura y transformándose en hidrato potásico:

$$K_{2}O + H_{2}O = 2KOH.$$

Se le prepara tratando el hidrato potásico por el potasio.

$$KOH + K = K_2O + H.$$

HIDRATO POTÁSICO. -- KOH.

(Potasa caustica.)

- 678. HISTORIA Y SINONIMIA, —Fué considerado como cuerpo simple hasta 1807 en que Davy le descompuso por la pila, descubriendo el potasio (665) Ya Lavoisier creyó que era un cuerpo compuesto por sus propiedades y sobre todo por la de neutralizar los ácidos, como los óxidos de metales ya conocidos. Se le conoce además con los nombres de hidróxido de potasio, álcali vegetal, piedra de cauterio, etc.
- 679. Propiedades.—Es sólido, blanco, inodoro, de sabor á lejía y muy cáustico; muy soluble en el agua, con la que forma lejías, en el alcohol y delicuescente; el calor le funde y es algo volátil á una temperatura muy elevada; se descompone algo al rojo blanco.

Es una base muy enérgica que neutraliza á todos los ácidos para formar las sales potásicas; ataca y corroe á las materias orgánicas disolviendo algunos tejidos vegetales y animales, es por lo tanto un veneno muy activo cuyos antidotos serán las sustancias ácidas. El cloro bromo y yodo actúan sobre este cuerpo produciendo cloruro, bromuro ó yoduro y además clorato, bromato ó yodato; si actúan sobre disoluciones diluidas se produce una sal menos oxígenada; en el aire húmedo absorbe rápidamente el agua y el anhidrido carbónico para formar carbonato potásico muy delicuescente. Reacciona con el agua

desarrollandose una gran cantidad de calor (13,4 calorías) cuando se ponen ambos cuerpos en contacto; puede combinarse con dos moleculas de aquella para formar un compuesto cristalizado (KOH, 2H₂O).

- 680. Preparación.—Se prepara hirviendo en una caldera de hierro una disolución de carbonato potásico, en diez partes de agua. con una lechada de cal, hasta que filtrando un poco del líquido y tratándole por un ácido va no dé efervescencia: es necesario en esta operación renovar el agua de la disolución á medida que se va evaporando porque si se dejara concentrar mucho, el hidrato potásico reaccionaría sobre el carbonato cálcico regenerando el carbonato potásico y la cal; se deja sedimentar el carbonato de calcio que se ha formado, mas la cal escedente, la caldera para que no tenga acceso el aire; se decanta despues el líquido, que tiene en disolución el hidrato potásico y se le evapora en una caldera de hierro bién limpia, hasta que la potasa quede sólida; se la funde en una cápsula de plata y la masa fundida se vierte sobre una piedra de jaspe ó en moldes cilindricos de hierro (rielera) para que se solidifique, guardandola después en frascos bién cerrados; el hidrato así preparado no es puro y recibe el nombre de potasa á la cal. Para purificarle se le disuelve en alcohol, se deja la disolución en reposo para que sedimenten los cuerpos insolubles en aquel, se decanta el liquido, se le destila, para separar la mayor parte del alcohol, y se termina la evaporación en una cápsula de plata, fundiendo el hidrato potásico en la misma y vertiéndole sobre la piedra de jaspe ó en la rielera para que se solidifique, constituyendo la potasa al alcohol.
- 681. APLICACIONES.—Es un reactivo muy usado en Química tanto en estado sólido como en disolución acuosa ó alcohólica; en Medicina se usa como cauterio; en la industria se emplea para fabricar los jabones blandos y para otros vários usos.

SULFUROS Y SULFHIDRATO DE POTASIO.

682. Se conocen cinco sulfuros de potasio, á saber:

monosulfuro.			4					SK
bisulfuro								
trisulfuro	è			,	4			SK,
tetrasulfuro.								
pentasulfuro,								

son poco importantes hecha escepción del primero. Forma además un sulfa hidrato (KSH) correspondiente al hidrato.

683. Monesulfuro de potasio.— SK₂.—Es sólido, amorfo, de sabor hepático, delicuescente, muy soluble en el agua y su disolución es incolora y cáustica; se combina con el azufre para formar polisulfuros potásicos amarillos ó rojos; el aire le altera porque absorbe la humedad y el anhidrido carbónico, transformándose en carbonato, polisulfuro é hiposulfito potásicos; algunas veces se inflama por la acción del oxígeno; el ácido sulfhídrico le convierte en sulfhidrato. Se prepara por vía seca y por vía húmeda: por vía seca, calcinando el sulfato neutro de potasio con carbón:

$$SO_4K_4 + 4C = 4CO + SK_8$$

La operación se practica en una retorta de barro en la que se coloca una mezcla bién íntima de sulfato potásico en polvo y negro de humo; á la boca de la retorta se adapta un tubo doblado en ángulo recto que su porción vertical tenga una longitud de más de 760 milimetros y cuyo extremo se sumerge en una vasija que contenga mercurio; calentando al rojo hasta que no se desprendan gases, se produce la reacción antes mencionada; se deja enfriar lentamente la retorta ascendiendo el mercurio en el tubo por el vacio que queda, destapándola después y arrojando al aire el polvo que contiene, este arde (piroforo de Gay-Lussae). Por via húmeda, tratando la mitad de una lejia de potasa por el hidrógeno sulfurado, hasta que huela mucho à este gás, para formar sulfhidrato potásico y agregando después la otra mitad de la lejia, para que el sulfhidrato se transforme en monosulfuro:

1 · a
$$KOH + SH_2 = H_2O + KSH$$

2 · a $KSH + KOH = H_2O + SK_2$

También puede obtenerse por doble descomposición entre el sulfuro de bário y el sulfato potásico.

Se emplea alguna vez en los laboratorios como reactivo.

684. Polisulfuros de potasio.—Fundiendo una mezcla de azufre y de carbonato potásico, se desprende anhidrido carbónico y por enfriamiento queda una masa de color pardo, llamada higado de azufre, formada por un polisulfuro de potasio con mezcla de sulfato, hiposulfito y carbonato potásicos; si se pone el azufre en esceso, el polisulfuro que resulta es un pentasulfuro potásico, que se puede preparar también hirviendo una lejía de potasa con un esceso de flor de azufre; el liquido pardo rojizo que resulta contiene el pentasulfuro mezclado con hiposulfito.

Se conocen vários seleniuros y un telururo de potasio, poco im-

portantes.

Sales anfigenas de potasio.

685. Hipoclorito potásico (agua de Javel).—No se le prepara mas que en disolución acuosa, tratando una disolución de hipoclorito cálcico por otra de carbonato potásico; se forma hipoclorito potásico que queda en disolución y carbonato cálcico que se precipita. Como

el hipoclorito cálcico contiene cloruro cálcico, resulta el producto mezclado con bastante cloruro potásico.

Se emplea como agente de descoloración y de desinfección.

686. Clorato potásico.—Clo₅K.—Descubierto por Berthollet en 1786 (sal de Berthollet) y determinada su composición por Gay-Lussac (1814). Cristaliza en láminas romboidales trasparentes parecidas á escamas, incoloro, de sabor parecido al del nitro, poco soluble en agua fria y más en la caliente; fusible á 400° y á mayor temperatura se descompone, primero en cloruro y perclorato potásicos y oxígeno (186) y por último en cloruro potásico y oxígeno, por lo cual deflagra cuando se le echa sobre carbones encendidos. Es un oxidante muy enérgico que detona por el choque ó por el calor, cuando está mezclado con sustancias ávidas de oxígeno.

Se prepara en los laboratorios por la acción del cloro sobre una disolución concentrada de hidrato potásico; se forma cloruro y clorato potásicos y por ser este menos soluble que el cloruro, cristaliza antes.

En la industria para evitar el empleo de la potasa ó del carbonato, cuyo precio es elevado, se transforma el clorato de calcio en clorato de potasio, para lo cual se hace pasar la corriente de cloro sobre una mezcla de hidrato cálcico, cloruro potásico y agua; se forma clorato cálcico que con el cloruro potásico pasa á clorato potásico y cloruro de cálcio:

$$6CI + 3CaO_2H_2 + CIK = 3CI_2Ca + CIO_5K + 3H_0O.$$

Se emplea en los laboratorios para la preparación del oxígeno y de otros cuerpos y para producir oxidaciones; se usa mucho en Medicina en disolución y bajo la forma de pastillas; se emplea en la fabricación de ciertas pólvoras usadas en los fuegos artificiales; forma parte de la pasta de algunas cerillas fosfóricas y es la base de la que constituye las llamadas cerillas sin fósforo.

68%. Perclorato potásico.—Cio₄K.—Cristaliza en prismas trasparentes, incoloros, muy poco solubles en el agua fria y algo más en la caliente; el calor le descompone en cloruro potásico y oxígeno. Se prepara por la acción de un calor moderado sobre el clorato y tratando la masa por agua fria, cuando ya no se desprende más oxígeno, para disolver el cloruro.

Los oxácidos del bromo y del yodo forman también las sales potásicas correspondientes, análogas á las del cloro.

688. Sulfato nentro de potasio.—(sulfato bipotásico).— SO4K3.—Se le conoce además con los nombres de sal policresta de Glasser, tártaro vitriolado, sal de duobus, arcano duplicado. Existe en Stassfurt acompañando al cloruro; en las inmediaciones del Vesubio sobre la lava de este volcan; disuelto en el agua del mar y de algunos manantiales salinos; en la ceniza de las plantas maritimas y en la de muchos vegetales; en la orina y en la ceniza de casi todos los líquidos y tejidos animales.

Cristaliza en prismas exagonales terminados por pirámides de seis caras, incoloros, trasparentes, de aspecto vítreo, muy duros y de sabor salado algo amargo; es poco soluble en el agua è insoluble en el alcohol; se funde al rojo sin descomponerse; no se altera en contacto del aire.

Se le obtiene como residuo de la preparación industrial del ácido nitrico por medio del ácido sulfúrico y del nitrato potásico; se prepara saturando el sulfato ácido de potasio por el carbonato potásico. Se extrae de las cenizas de algunos vegetales y purificando el sulfato potásico natural.

Se le emplea alguna vez en Química y en Medicina; en la industria sirve para la fabricación del alumbre y del nitrato potásico.

689. Sulfato ácido de potasio.—(sulfato monopotásico, bisulfato potásico).—SO₄HK.—Se le ha encontrado en una gruta cerca de Nápoles; cristaliza en agujas ó en octaedros romboidales; incoloro, de sabor ácido, mucho más soluble en el agua que el anterior, se funde á 197º y á mayor altura se descompone desprendiéndose vapor acuoso, anhidridos sulfúrico y sulfuroso y oxigeno, quedando como residuo sulfato neutro; su reacción es muy ácida. Se utiliza para obtenerle el residuo de la preparación del ácido nítrico por el nitrato potásico, en vasijas de vidrio (140); se le puede preparar también calentando el sulfato neutro con ácido sulfúrico.

Se emplea en análisis química como reactivo para la vía seca.

690. Nitrito potásico.—NO₂K.—Es una sal cristalina, incolora, muy delicuescente, que se prepara fundiendo en un crisol de hierro el nitrato potásico, añadiéndole después el doble de su peso de plomo y removiendo la masa constantemente con una espátula de hierro; se trata por agua, filtra y se pasa por el líquido, primero gás carbónico y luego gás sulfhidrico, para precipitar todo el plomo; se evapora después hasta sequedad.

Se emplea alguna vez como reactivo en análisis química.

691. Nitrato potásico. - (nitro, salitre). - NOsk. - Es una sal

que abunda formando eflorescencias en los terrenos salitrosos (salitrales) que existen en varias comarcas de España, de Hungria, de Egipto, de Bengala. etc.; se la halla en las paredes de ciertos establos, cuadras y cuevas y en las de algunos edificios antiguos.

Cristaliza en prismas rectos rombales muy largos agrupados en haces que les hacen aparecer como prismas exagonales estriados longitudinalmente, alguna vez cristaliza en romboedros y siempre anhidro, es decir, sin agua de cristalización; es incoloro, produce sobre la lengua una sensación de frescura y algo picante; muy soluble en el agua caliente y menos en la fria, algo soluble en el alcohol; fusible à 350° y à mayor temperatura se descompone dando primero nitrito y oxígeno y después una mezcla de óxido y de peróxido de potasio, nitrógeno y oxígeno; por eso cuando se le echa sobre el fuego deflagra, puesto que activa la combustión; es muy oxidante y mezclado con sustancias combustibles, como el azufre, el carbón, etc., las quema, ya por un choque, con detonación, ya calentando la mezcla; otras veces produce oxidaciones á la temperatura ordinaria ó poco superior à esta, añadiendole ácido sulfúrico que deja en libertad al nítrico.

En los países donde existen nitrerías naturales se extrae el nitro sometiendo las tierras que le contienen á la acción del agua caliente para separar las sustancias insolubles; concentradas las disoluciones el nitro cristaliza, pero impuro (nitro bruto); este nitro contiene hasta un 5 por 100 de sustancias estrañas constituidas mas principalmente por cloruro sódico y materias terrosas. Se le purifica como se dirá mas adelante.

En los países donde no existen nitrerias naturales se las hace artificiales mezclando materias animales, cenizas de maderas y sustancias calizas, como yesones y escombros con las que se hacen unas especies de tapias ó paredones en dirección perpendicular á la de los vientos mas dominantes en el país; se riegan estos materiales frecuentemente con orínes y aguas inmundas y trascurrido algun tiempo se forma en ellos, en la parte mas espuesta á la acción del viento, bastantes eflorescencias de nitro, que se separa y se trata como se ha dicho para las tierras salitrosas.

Se obtiene también nitro impuro tratando por agua hasta que no disuelva nada, los yesones y escombros procedentes del derribo de las paredes de cuadras, establos, cuevas etc. que contienen eflorescencias de dicha sal, las disoluciones obtenidas se tratan por cenizas de ve-

getales para transformar los nitratos cálcico y magnésico que contienon, en nitrato potásico. Con el objeto de no necesitar el empleo de cenizas cuyo precio es bastante elevado, se tratan primero por cal los liquidos procedentes del tratamiento de los vesones para transformar las sales magnésicas en cálcicas; después por sulfato sódico para precinitar la cal en estado de sulfato cálcico y por último por cloruro potásico para transformar el nitrato sódico en nitrato potásico separándose por la concentración cloruro sódico, que ya se ha dicho se disuelve próximamente lo mismo á todas temperaturas.

NITRIFICACIÓN.—La formación del nitro en las nitrerías es debida à la oxidación de las sustancias orgánicas nitrogenadas y de los compuestos amoniacales que de ellas se desprenden, originando ácido nitrico que transforma en nitratos los carbonatos alcalinos y alcalinotérreos en cuya presencia se produce aquel; el carbonato potásico de las cenizas transforma en nitrato potásico á los nitratos cálcico y magnésico que se han formado durante el trabajo de la nitrificación, en las nitrerias artificiales.

Como en muchas nitrerías naturales no concurren las circunstancias mencionadas anteriormente, por lo que no puede atribuirse á ellas la formación del nitro, se supone que es debida á la evaporación activa que hay en los climas mas ó menos cálidos donde dichas nitrerias existen, cuyo fenómeno va siempre acompañado de la formación de nitrito amónico, que en presencia de los carbonatos alcali-nos y alcalino-térreos del terreno y del oxígeno del aire, se transforma en nitratos.

Hoy se cree que la nitrificación es el resultado de una fermentación que se efectúa, como otras varias, merced á un organismo viviente.

La purificación del nitro bruto procedente de las nitrerias naturaes ó artificiales, se efectúa disolviéndole en agua hirviendo (100 de nitro en 20 de agua) con lo cual quedan como insolubles una gran parte de las sustancias que le impurifican, que se separan del fondo de las calderas; se añade después algo de agua y un poco de cola fuerte para clarificar la disolución, puesto que la cola arrastra consigo todas las sustancias que enturbiaban aquella, que se separan bajo la forma de espumas; se deja enfriar agitando sin cesar para que el nitro cristalice en arenillas reteniendo poca cantidad de aguas madres, en las que están los cloruros, y se hacen escurrir; después se colocan dichas arenillas en cajas de doble fondo, el superior agujereado, apretando la masa cuanto se pueda y se lavan con disoluciones saturadas de nitro puro que no disolverán mas cantidad de esta sal pero si á los cloruros (654), purificando de esta manera el nitrato potásico hasta que no llega á tener mas que unas 2 milésimas de sales

estrañas; después se le deseca en secadores calentados con el calor de los mismos hornos.

Hoy dia procede una gran parte del nitro que se consume en la industria y en las artes de una doble descomposición entre el nitrato sódico natural procedente del Perú y el cloruro potásico; hirviendo y concentrando réunidas disoluciones de dichas sales, se deposita cloruro sódico, menos soluble y queda en disolución el nitrato potásico.

Esta sal tiene numerosas aplicaciones; se la emplea para la preparación del ácido nítrico, del carbonato potásico puro y para oxidar á muchas sustancias; ^también se emplea en Medicina, pero la mas importante de sus aplicaciones es para la fabricación de la *pólvora* (1).

(i) **Pólvora.**—Es una sustancia formada por una mezcla de nitrato potásico, azufre y carbón, en proporciones diversas segun la aplicación que se la haya de dar. La gran fuerza espansiva que desarrolla la pólvora al quemarse, es debida á la gran cantidad de gases que se producen en su combustión y á la temperatura tan elevada á que se hallan sometidosestos gases por el calor de dicha combustión; en efecto, la pólvora se quema á unos 300° y dá una masa gaseosa que ocupa unas trescientas veces el volúmen de aquella, pero como la temperatura se eleva á más de 1100°, dicho volúmen se quintuplica por lo menos y ocupa por lo tanto unas 1500 veces mas que la pólvora de que procede. Verificándose estos fenómenos en espacios muy limitados (cañones de las armas de fuego, agujeros de los barrenos etc.) aquellos gases ejercen una gran presión sobre los cuerpos que impiden su espansión.

La reacción que expresa los cambios químicos que tienen lugar al quemarse la pólvora ordinaria es la siguiente:

El azufre además de aumentar la inflamabilidad de la pólvora, contribuye á que no se forme potasa que retendría una parte del anhidrido carbónico; el carbón por la gran cantidad de calor que desarrolla al quemarse y por el mucho gás que se produce en su combustión dá á la pólvora una gran fuerza de proyección.

Composición de las pólvoras.—Las cantidades de nitro, azufre y carbón que se emplean para fabricar las pólvoras varian algo de las que expresa la reacción anterior (que puede considerarse como una composición teórica de la pólvora) segun que se haya da aplicar á las armas de fuego para la guerra (pólvora de guerra) ó para la caza (pólvora de caza) ó á los barrenos de las minas (pólvora de minas), como puede verse á continuación:

Componentes,	Composición teorica de la pólvora	Pólvora de guerra (española).	Pólvora de caza.	Pólvora de minas.		
Nitro	74,86 41,84 18,30	75,00 12,50 12,50	76,90 9,60 13,50	62,00 20,00 18,00		
	100,00	100,00	100,00	100,00		

69.2. Carbonato neutro de potasio.—(carbonato bipotásico.)— CO_5K_2 —Esta sal, que se conoce en el comercio con el nombre de potasa, existe disuelta en el agua de algunos manantiales, en pequeña cantidad; en mayor cantidad en la ceniza de muchos vegetales procedente de la descomposición de las sales potásicas de ácidos orgánicos que contienen dichos vegetales; se la encuentra también en la sangre y en otros líquidos animales y en la orina humana después de la ingestión de sales potásicas neutras de ácidos vegetales.

Es sólido, cristaliza difícilmente en octaedros romboidales que contienen dos moléculas de agua (${\rm CO_5K_2}, {\rm 2H_2O}$), blanco, de sabor acre, algo cáustico, muy soluble en al agua y delicuescente, se disuelve en la humedad atmosférica dando un líquido espeso que los antiguos llamaron aceite de tártaro por deliquio; el calor le funde pero no le descompone; su reacción es básica; á una temperatura elevada el vapor de agua puede desalojar á todo ó parte de su anhidrido carbónico transformándole en hidrato potásico; el anhidrido carbónico le convierte en carbonato ácido de potasio.

Se prepara quemando el tartrato ácido de potasio (cremor tártaro); resulta una mezcla de carbonato neutro de potasio y de carbón, lla-

La composición de las pólvoras de guerra varía también algo en las distintas naciones y segun la naturaleza del arma de fuego en que se haya de emplear.

Fabricación de la pólvora.—El azufre que se emplea en la fabricación de las pólvoras es el refinado (200) porque la flor de azufre contiene siempre acido sulfuroso y aun sulfúrico que reaccionando sobre el nitrato potásico alteraría la composición y las cualidades de las pólvoras. Los carbones que se prefieren para esta fabricación son los de madera de arraclan, de chopo, de sauce, de tilo etc.; estos carbones deben obtenerse sometiendo las maderas de dichos vegetales á una carbonización lenta en cilindros de hierro fundido cuya temperatura se eleva por medio del vapor de agua recalentado.

El azufre y el carbón se muelen juntos y se les mezcla después con el nitro puro, humedeciendo la mezcla con un poco de agua; se la coloca en unos morteros de madera de roble y se la golpea durante muchas horas con unos pilones de hierro con mango de madera; se la dá después la forma de galletas que se desecan y se las reduce á granos sobre cribas en las que hay un disco de madera animado de un movimiento de rotación. Por úl* timo la pólvora granulada se la deseca al sol en verano y en aire caliente en invierno:

Ensayo de las pólvoras.—Se determina la composición de una pólvora, tratando un peso conocido de ella por agua destilada hasta que esta no disuelva nada; evaporando esta disolución y pesando el residuo se tendrá la cantidad de nitro; la mezela de acufre y carbón que habrá quedado, se la deseca y trata por sulfuro de carbeno que disolverá todo el azufre, evaporando el disolvente quedará aquel libre y se pesa; por último se deseca y pesa el carbón que queda como residuo. Las cantidades de nitro, azufre y carbón se refleren a 100 partes como se ha visto en los ejemplos anteriores.

mada flujo negro, que tratada por agua para disolver el carbonato, filtrando para separar el carbón y evaporando la disolución en una cápsula de plata, queda la sal pura. Mezclando el cremor con un poco de nitrato potásico se quema también el carbón y resulta una sustancia llamada flujo blanco, que está formada por carbonato potásico y alguna vez contiene algo de cianuro y de nitrito potásicos.

En la industria se prepara este carbonato, incinerando las maderas y otras sustancias vegetales, lexiviando las cenizas obtenidas y evaporando hasta sequedad las lejias que contienen disuelto el carbonato potásico y otras sales, resulta el salino que es el carbonato muy impuro; se le calcina al rojo en un horno de reverbero para destruir todas las sustancias orgánicas que aún contiene, constituyendo entonces la potasa bruta, conocida con los nombres de potasa de Rusia, de Toscana, de Dantzick, de Tréveris, de América, etc. Se refina esta disolviéndola en su peso de agua fria, con lo cual no se disuelve más que el carbonato potásico porque el cloruro y el sulfato no son solubles en las disoluciones concentradas de dicho carbonato. Decantando la disolución y evaporada á sequedad deja como residuo la potasa del comercio que contiene un poco de carbonato sódico.

Se obtiene también el carbonato potásico del comercio utilizando los resíduos de la extracción del azucar de las remolachas, que dán

un salino que contiene un 32 por 100 de dicho carbonato.

Las aguas procedentes de lavar en frio las lanas sucias, evaporadas á sequedad, calcinando el resíduo y tratado por agua dan un carbonato potásico casi puro, sobre todo exento de carbonato sódico; cada 1.000 kilógramos de lana que se somete al lavado pueden dar 75 de carbonato potásico.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y para varias preparaciones; en la industria para preparar la potasa cáustica; en la fabricación del vidrio de Bohemia y de los cristales usados en óptica; en la del silicato potásico, etc.

693. Carbonato ácido de potasio.— (carbonato monopotásico: bicarbonato potásico).—CO₅HK.— Cristaliza en prismas oblicuos incoloros, de sabor menos cáustico que el anterior y menos soluble que él en el agua; no es delicuescente; à una temperatura superior à 65° se descompone desprendiendo anhidrido carbónico y agua y transformándose en carbonato neutro; dá reacción básica.

Se prepara haciendo pasar una corriente de anhidrido carbónico

sobre una disolución acuosa de carbonato neutro.

694. Silicato tetrapotásico.—(vidrio soluble).—SiO₄K₄.—Es sólido, amorfo, incoloro, vítreo, muy duro, soluble en el agua y fusible; dá reacción básica; en contacto del aire seco no se altera, pero el aire húmedo le delicuesce; absorbe el anhidrido carbónico y deja depositar silice trascurrido algún tiempo.

Se prepara fundiendo en un crisol una mezcla de pedernal, hidrato o carbonato potásico y carbón en polvo; después de fria la masa se la pulveriza, se trata por agua hirviendo para disolver todo el silicato y separarle de las materias insolubles que le acompañan, y se concentra la disolución. También se obtiene disolviendo en potasa algunas variedades de silice.

380 SODIO.

Se emplea para cubrir las maderas, ciertos tejidos y piedras (silicatización) de un barniz brillante, impermeable y que evita que los objetos combustibles á los que cubre, ardan con llama. Haciendo una mezcla de cola y de silicato potásico y adicionando diversas materias colorantes se obtienen pinturas sobre piedras, maderas, etc., de una gran duración.

695. Caractéres específicos de las sales de potasio.— Son casi todas ellas incoloras y las que tienen color lo deben á los cuerpos con quienes está combinado el metal; son delicuescentes y cristalizan por regla general en la forma prismática.

No precipitan con el ácido clorhídrico, con el sulfhídrico, con los sulfuros solubles, ni con los carbonatos alcalinos; con el ácido perclórico dán precipitado blanco de perclorato potásico, poco soluble en el agua; con el tartárico
en esceso dán un precipitado blanco cristalino de tartrato ácido de potasio; con
el hidrofluosilicico, precipitado gelatinoso, casi incoloro, de hidrofluosilicato potásico; con el pícrico, precipitado amarillo de canario de pierato potásico; con el
cloruro platínico, precipitado amarillo cristalino de cloruro doble de platino y de
potasio; á la llama del alcohol la dán un color violado purpúreo y observando
el espectro de las llamas coloreadas por un compuesto volátil de este metal, se
ven dos rayas, una roja y otra violada.

SODIO.—Na'.

Peso atómico. 23.

- 696. HISTORIA,—Descubierto por Davy en 1807, al mismo tiempo que el potasio; perfeccionado después el procedimiento de extracción por Gay-Lussac y Thenard, Brunner y Sainte-Claire Deville,
- 679. Estado en la naturaleza.—No se le encuentra libre; sus combinaciones son muy abundantes en el reino mineral y algunas se hallan en el orgánico, como se verá al exponerlas.
- 698. Propiedades.— Son muy análogas á las del potasio; cristaliza en octaedros de color blanco argentino, su densidad 0,985; blando como la cera, á la temperatura ordinaria, pero aumenta su dureza con el frio; se funde á 95°,6 y al rojo se volatiliza. Es menos electropositivo que el potasio por lo cual es también menor su afinidad para los cuerpos electro-negativos como el oxígeno; arde con llama amarilla característica y corroe las sustancias y tejidos orgánicos, por lo cual debe evitarse ponerle en contacto con éstos.

Se combina con el hidrógeno cuando se le mantiene fundido en

una atmósfera de este gás á una temperatura de 300°; al hidruro de sodio se le atribuyen las fórmulas H.Na (?) y la de H.Na. (?) y tiene las mismas propiedades que el de potasio, aunque es menos alterable que éste en contacto del aire.

El oxígeno y el aire bién secos no alteran al sodio que puede fundirse en presencia de ellos sin arder, pero si están húmedos, vá perdiendo poco á poco el brillo argentino tomando un color azulado cadavez más oscuro, terminando por cubrirse de una capa de hidrato ó de carbonato sódico. Con los demás metaloides funciona como el potasio y lo mismo sucede con los ácidos; se une con aquél y forma una aleación que es líquida; descompone el agua á la temperatura ordinaria, formando hidrato sódico é hidrógeno que se desprende, pero que no arde á no ser que se haya añadido al agua una sustancia, como la goma ó el azucar, que haciéndola más espesa, dificulte los movimientos del glóbulo metálico sobre su superficie. Na 2 + 2 H 20 = 2 Saot

699. Obtención. - Se obtiene como el potasio reduciendo el carbonato sódico por el carbón, añadiendo á la mezcla de estos cuerpos un poco de crela para hacerla menos fusible; la operación se practica en el mismo aparato que se describié al tratar del potasio. En la estracción industrial del sodio el vaso de hierro se ha reemplazado por un cilindro largo A (fig. 114) del mismo metal, rodeado de un lodo refractario; una de sus bases comunica, por medio de un tubo de hierro, con el recipiente C aplastado cuyas mitades están sujetas por los tornillos de presión vv; el sodio-líquido desciende del recipiente \dot{a} un vaso V donde se le recoge. Se le purifica fundiéndole debajo de aceite de nafta y vertiéndole después en una rielera. Se le conserva en aire puro.

700. APLICACIONES. - Se le emplea como agente reductor en la estracción del boro y del silicio; la mayor parte del sodio que se estrae se utiliza para la metalurgia del magnesio, del aluminio y de otros metales más electro-negativos que el sodio.

CLORURO SÓDICO-CINA.

(Sal común, sal gema, sal marina.)

701. Estado en la naturaleza.—Es muy abundante en la naturaleza; se le encuentra en el reino mineral en estado solido, constituyendo en muchas localidades estensos criaderos de sal gema ó sal de mina, debiendo mencionarse en nuestro pais las minas de Cardona

(Barcelona), Mingianilla (Guenca), Valtierra (Navarra) y otras muchas y en el extranjero las de Wiellizka, Stassfurt, Norwich, etc.; existe en disolucion en el agua del mar y de muchos manantiales salados, abundantes también en nuestro pais. Todos los vegetales y particularmente los que viven á las orillas del mar y de los manantiales salados contienen cloruro sódico, así como los líquidos y tejidos de la economía animal.

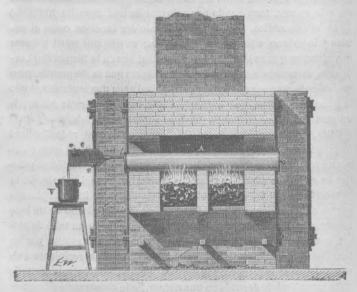


Fig. 114.-Obtención del sodio.

702. Propiedades.—Cristaliza en cubos que se agrupan unos con otros formando tolvas, es decir, unas pirámides cuadrangulares huecas; algunas veces cristaliza en octaedros; es incoloro, de sabor salado característico; el agua á 18º disuelve 35 010 de esta sal y á 100º un 40,4 010, su solubilidad por lo tanto es próximamente la misma á todas temperaturas; cuando se mezcla con agua congelada produce un descenso de temperatura de 20º; es insoluble en el alcohol absoluto. Echados los cristales de cloruro sódico sobre carbones encendidos, decrepitan; al rojo se funde y cuando se enfria forma una masa blanca cristalina; á la temperatura á que se funde el platino, hierve; se volatiliza al rojo blanco. Aunque es una sal anhidra puede combinarse

con el agua y cristalizar con dos moléculas de esta, enfriando su disolución á—12°; el aire no altera al cloruro sódico puro, en el aire muy húmedo se delicuesce algo.

- Extracción. El cloruro sódico se extrae del agua del mar (1) ó de los manantiales salados ó explotando los criaderos de sal gema. Del agua del mar y de los manantiales salados se la separa sometiéndola à la evaporación espontánea; se favorece esta aumentando la superficie del líquido lo que se consigue, bien colocando el agua en estangues de poco fondo hechos sobre terrenos poco permeables, como se hace en las salinas situadas en las orillas del mar en los países cálidos ó templados, bien haciéndola descender varias veces por una especie de muros altos ó bastimentos hechos con haces de ramas de espino debajo de cobertizos abiertos á todos los vientos, en dirección perpendicular à los que más suelen dominar en el pais; así es como se acelera la evaporación de las aguas saladas en aquellos puntos donde el terreno es muy accidentado ó poco impermeable; la evaporación de los líquidos en este caso se termina en calderas. Cuando la sal gema es hastante pura no hay más que extraerla de los criaderos, haciéndose esta explotación á cielo descubierto si la capa de sal está poco profunda, como sucede en Cardona, ó por medio de galerias si está muy profunda. Si no es bastante pura hay que disolverla para separar las impurezas y evaporar las disoluciones.
- **704.** APLICACIONES.—El cloruro sódico es un cuerpo de numerosas aplicaciones; en los laboratorios se le emplea para la preparación del ácido clorhídrico, como fundente algunas veces y como reactivo; en la economía doméstica se emplea en grandes cantidades para sazonar casi todos los alimentos; la industria consume mucha sal común en la fabricación del ácido clorhídrico, del sulfato sódico y de la barrilla artificial, como se verá más adelante; sirve para el barnizado de la loza ordinaria porque se forma un silicato alumínico-sódico fusible, etc., etc.

El bromuro, yoduro, fluoruro y cianuro sódicos son análogos á los compuestos correspondientes del potasio y se preparan como estos

705. Óxidos de sodio. - Se conocen un protóxido (Na.O) y otro

(1)	Cada 100	00 pa	rtes	de i	igi	ia (del	ma	rl	Ie	dite	err	áne	eo è	on	tie	ien	:		
	Agua.																		,	958,40
	Cloruro																			27,20
		pota																		0,10
	,	mag	nési	co.										0						6,10
	Sulfato	de m	agne	esio																7,60
	4,2	> (le ca	leic																0,20
	Carbon	atos	álci	co y	n	nag	gné	sico).											0.20
	Carbon																			0,20
	Yoduro	s, bro	mur	osy	S	ale	s a	moi	nic	as,								-		indicios.

óxido cuya fórmula es Na_2O_2 , que se producen en las mismas circunstancias que los de potasio.

HIDRATO SÓDICO.—NaOH.

(Sosa cáustica).

- 706. Propiedades, Este cuerpo es muy parecido en sus propiedades físicas y químicas á la potasa cáustica de la que se distingue en que su energía química es algo menor y en que cuando se la deja en contacto del aire absorbe como aquella, el anhidrido carbónico y se transforma en carbonato sódico, que no es delicuescente como el potásico, si no eflorescente.
- **707. Preparación.**—Se prepara como la potasa con solo reemplazar el carbonato potásico por el sódico y como en aquella, se obtiene primero la sosa á la cal y después la sosa al alcohol.
- **708.** APLICACIONES.—Se emplea en los laboratorios como reactivo y en la industria para preparar el jabón duro, por lo cual se conoce á la preparada industrialmente con el nombre de sosa de jaboneros.
- 709. Sulfaros y sulfhidrato de sódio.—Corresponden por sus propiedades y composición à los de potasio y se preparan como estos. El monosulfuro sódico existe en algunas aguas minerales llamadas por esto sulfurado-sódicas; cristaliza en grandes prismas rectangulares terminados por pirámides cuadrangulares; es incoloro cuando está puro, muy soluble en el agua y algo en el alcohol, su reacción es básica y se altera con menos rapidez que el potásico.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y en Farmacia para preparar ba-

ños sulfurosos artificiales.

Sales antigenas mas importantes del sódio.

710. Hipoclorito sódico.—CloNa'.—Este cuerpo, que solo se le prepara en disolución acuosa conocida con el nombre de liquido de Laburraque, tiene el olor característico del ácido hipocloroso, es muy oxidante y descolorante y se emplea alguna vez como reactivo en Quimica. Se prepara dirigiendo una corriente de eloro sobre una disolución poco concentrada de hidrato ó de carbonato sódico y también por doble descomposición entre el hipoclorito de cálcio y el carbonato sódico.

va sulfito neutro de sódio (sulfito bisódico) SO_3Na_2 .—Es una sal que cristaliza en prismas oblícuos, incoloros, unas veces anhidros y otras con 7 moléculas de agua de cristalización (SO_3Na_2, TH_2O); es soluble en el agua y el calor le descompone transformándole en sulfato y sulfuro; su reacción es ligeramente básica; en contacto del aire se oxida y pasa á sulfato. Se prepara tratando por el anhidrido sulfuroso la mitad de una disolución de hidrato ó de carbonato sódico, hasta

Macht Son Seg Heta. Sostleta + Mac H = Mac + Sos Man

que huela mucho á gás sulfuroso y adicionando entónces la otra mitad de aquella.

Se emplea con el nombre de *anticloro* para separar las últimas porciones de gás cloro de las materias blanqueadas por este, y para conservar los cadáveres en las salas de disección.

712. Sulfito ácido de sodio (sulfito monosódico, bisulfito de sosa). -SO₃HNa.—Cristaliza en prismas unas veces anhidro y otras con agua de cristalización; es incoloro, huele á gás sulfuroso, tiene sabor desagradable; soluble en el agua y descomponible por el calor; es más reductor que el anterior, su reacción es algo ácida; el oxígeno del aire le transforma en sulfato. Se prepara dirigiendo una corriente de gás sulfuroso á una disolución de hidrato ó de carbonato de sodio hasta que huela mucho á dicho gás.

Se emplea en los laboratorios como agente reductor.

soa).—SO₄Na₂.—Esta sal se halla en gran cantidad en la naturaleza; en el reino mineral se la encuentra auhidra (lenardita) é hidratada, ya libre, ya formando sulfatos dobles, siendo nuestro país citado por la abundancia de dicha sal en muchas localidades; en disolución en el agua del mar y de muchos manantiales salados y en algunas charcas y lagunas muy abundantes también en España (1); las cenizas de casi todos los vegetales, muy particularmente de los que crecen junto al mar y aguas saladas, contienen sulfato sódico; acompaña al potásico en la orina y en la ceniza de muchos líquidos y tejidos animales.

Es sólida, cristaliza en octaedros si está anhidra y en prismas romboidales rectos cuando está hidratada, incolora, de sabor salado y amargo desagradable; muy soluble en el agua y su mayor coeficiente de solubilidad es à 18º la anhidra, y á 33º la cristalizada; puede dar disoluciones sobresaturadas; à 39º pierde el agua y queda anhidra; es fusible y poco volátil; se combina con dístintas cantidades de agua según la temperatura á que se la hace cristalizar; en efecto de 5º à 7º cristaliza con siete moléculas; á mayor temperatura lo hace con diez moléculas (SO₄Na₂, 10H₂O) constituyendo entónces la sal de Glaubero; estos cristales se eflorescen en contacto del aire y mezclados con ácido clorhídrico producen un gran descenso de temperatura (pág. 349, nota).

⁽f): A pocos kilómetros de Valladolid, en el pueblo de Laguna, existe una coyas a pocontienen en disolución una gran cantidad de sulfato sódico.

Se prepara tratando el cloruro de sodio por el ácido sulfúrico; se desprende ácido clorhídrico y queda un sulfato ácido de sodio, que à una temperatura más elevada reacciona sobre otro tanto cloruro sódico y se transforma en sulfato neutro (158). La industria practica la preparación de esta sal en hornos de diversas formas cuya descripción y detalles corresponden á los tratados de Química industrial (1). Puede extraerse también el sulfato sódico de las aguas que le llevan en disolución, sometiéndolas á descensos de temperatura.

Tiene muchos usos; en Medicina se emplea como purgante; sirve para la fabricación del carbonato sódico por el procedimiento de Leblanc; se emplea también en la fabricación del vidrio ordinario.

714. Sulfato ácido de sodio (sulfato monosódico, bisulfato de sosa)—SO₄HNa.—Cristaliza en prismas cuadrangulares, incoloros, de sabor ácido, solubles en el agua; el alcohol precipita de esta disolución sulfato neutro, dejando disuelto ácido sulfúrico; el calor descompone esta sal comenzando por separar agua (2SO₄HNa = H₄O + S₂O₇Na₉); la sal resultante recibe los nombres de disulfato y de anhidrosulfato sódico; à mayor temperatura pierde anhidrido sulfúrico y se transforma en sulfato neutro. Se combina con el agua y puede cristalizar con dos moléculas de ésta.

Se prepara tratando el cloruro sódico por el ácido sulfúrico. En los laboratorios se utiliza el residuo de la preparación delácido clorhidrico.

Se emplea para preparar el anhidrido sulfúrico.

715. Sulfo-sulfato ó hiposulfito sódico (thiosulfato sódico).—S₂O₃Na₂.—Descubierto por Vauquelín en 1802. Cristaliza en prismas romboidales bastante voluminosos, con cinco moléculas de agua de cristalización (S₂O₃Na₂,5H₂O); es incoloro, de sabor algo amargo y fresco, muy soluble en el agua é insoluble en el alcohol; à 56° experimenta la fusión acuosa y á mayor temperatura pierde el agua de cristalización y después se descompone en pentasulfuro y sulfato sódicos:

 $4S_{2}O_{3}Na_{2}$, $5H_{2}O = 20 H_{2}O + S_{5}Na_{2} + 3SO_{4}Na_{2}$.

No se altera en contacto del aire; su disolución deja depositar azufre y se transforma en sulfito; es un cuerpo muy reductor.

Se prepara hirviendo una disolución de sulfito sódico con flor de azufre, se filtra el líquido y concentra para que cristalice el hiposulfito. También se puede preparar por doble descomposición entre el hiposulfito de calcio y el carbonato sódico.

⁽¹⁾ Se está ensayando para la preparación de esta sal un procedimiento que consiste en hacer actuar sobre el cloruro sódico á una temperatura proxima al rojo, una mezcla de anhidrido sulfuroso, aire y vapor de agua (Hargreaves).

Se emplea en los laboratorios como reductor; en la industria como anticloro y en la fotografía por la propiedad que tiene de disolver el cloruro, bromuro y yoduro de plata.

716. Nitrato sódico (nitro cúbico ó del Perú).—NO₃Na.—Esta sal es abundante en la naturaleza, formando bancos de mucha estensión en Perú y en Chile; su formación se explica por las mismas causas que la del nitrato potásico. Cristaliza en romboedros anhidros muy parecidos á cubos, incoloros, de sabor fresco y picante, en el aire húmedo es delicuescente, es muy soluble en el agua, más en la calienfe, y al disolverse produce un grán descenso de temperatura; se funde por debajo del rojo sin descomponerse; al rojo se descompone como el nitrato potásico.

Se extrae lo mismo que este, tratando por agua las tierras que le contienen y haciéndole cristalizar.

Se emplea para preparar el ácido nítrico y el nitrato potásico al que reemplaza en muchas de sus aplicaciones; no sirve para la fabricación de pólyoras por ser delicuescente.

- 717. Fosfatos de sodio.—Se conocen el orthofosfato monosódico (PhO₄H₂Na), el bisódico (PhO₄HNa₂), y el trisódico (PhO₄Na₃). El más importante de todos es el segundo, llamado comunmente, aunque con poca propiedad, fosfato neutro de sodio. El pirofosfato sódico se produce por la acción del calor sobre el orthofosfato bisódico; el metafosfato, calcinando el orthofosfato monosódico.
- T18. Fosfato bisódico (orthofosfalo sódico).—PhO₄HNa₂. Existe en la orina, en los líquidos animales y en el extracto acuoso de todos los tejidos. Cristaliza en prismas romboidales oblícuos, trasparentes, incoloros, solubles en el agua, de cuya disolución cristaliza con doce moléculas de esta (PhO₄HNa₂, 12H₂O) de las que pierde cinco á la temperatura ordinaria efloresciéndose; se disuelve algo en el alcohol; à 100° pierde toda el agua de cristalización y á mayor temperatura se transforma en pirofosfato sódico; su reacción es básica.

Se prepara tratando el fosfato monocálcico por el carbonato sódico; se precipita carbonato cálcico y queda en disolución el orthofosfato sódico, que concentrando aquella, cristaliza.

Se emplea como reactivo en Química y en Medicina como purgante.

719 Arseniato sódico.—AsO₄HNa₂.—Se presenta en cristales voluminosos, que contienen doce moléculas de agua de cristalización y son muy eflorescentes, perdiendo cinco moléculas de dicha agua por

cima de 20°; es soluble, más en caliente que en frio. Se prepara tratando el carbonato sódico por el ácido arsénico. Es bastante usado en Medicina.

Se conocen otros dos arseniatos, el monosódico y el trisódico, que no ofrecen gran importancia, así como tampoco el arsenito (AsOzHNas).

720. Borato sódico (biborato sódico, tetraborato sódico, bórax. borraj, atincar). -B40, Na, .-Existe en disolución en el agua de algunos lagos de Asia y de América del Sur. Cristaliza en grandes prismas exagonales que contienen diez moléculas de agua de cristalización (B407Na2, 10H20) cuando los cristales se depositaná la temperatura ordinaria, pero cuando lo hacen por cima de 60º no retienen más que cinco molèculas (B4O7Na, 5H2O) y son octaédricos; es incoloro, más soluble en el agua caliente que en la fria; por la acción del calor experimenta la fusión acuosa, aumentando antes bastante de volumen; á mayor temperatura pierde el agua de cristalización y queda el bórax anhidro, que al rojo se funde en un líquido trasparente y al solidificarse se transforma en una masa amorfa, incolora, vitrea y dura; tiene reacción alcalina; en contacto del aire se efloresce el bórax prismático y no el octaédrico; en cambio el aire húmedo no altera á aquel y hace perder la trasparencia al octaédrico y al fundido; disuelve, cuando está fundido, algunos oxidos metálicos tiñéndose de vários colores.

Se obtenia antes concentrando las aguas que le llevan en disolución y purificándole por repetidas cristalizaciones. Hoy se prepara neutralizando el ácido bórico de Toscana con el carbonato de sodio y también utilizando un doble borato sódico cálcico que es bastante abundante en la naturaleza.

Se emplea como reactivo por la vía seca; en Medicina como antiséptico, en las artes como fundente.

721. Carbonato neutro de sodio (carbonato bisódico, sosa, sal de sosa). - CO_zNa₂. - Es sólido, cristaliza en prismas romboidales oblicuos que contienen diez moléculas de agua (CO3Na2, 10H2O) y reciben el nombre de cristales de sosa; son incoloros, de sabor á lejía, muy solubles en el agua, teniendo su mayor coeficiente de solubilidad á 38°, insoluble en el alcohol; por la acción del calor experimenta la fusión acuosa, después pierde el agua de cristalización y queda la sal anhidra, que es un polvo amorfo, blanco, fusible al rojo y soluble en el agua con desarrollo de calor porque se combina con esta; es muy efforescente perdiendo en el aire á la temperatura ordinaria nueve moléculas de agua; tiene reacción básica.

En los laboratorios se le prepara sometiendo á la acción del calor el carbonato ácido de sodio, puro, para transformarle en carbonato neutro y también purificando por repetidas cristalizaciones los cristales de sosa del comercio.

En la industria se preparaba antes todo el carbonato sódico incinerando las plantas barrilleras (1) muy abundantes en nuestras costas de levante y del mediodía; la ceniza resultante es el carbonato sódico bruto (barrilla natural) que forma masas duras de color agrisado, debido al carbón y sustancias estrañas que le acompañan, y cuya riqueza en carbonato sódico es muy variable, habiendo sido las barrillas de Alicante, de Cartagena y de Málaga, las más estimadas bajo este punto de vista (algunas contienen un 30 por 100 de carbonato sódico). El cirujano Leblanc (1791), ideó un procedimiento para preparar la barrilla artificial por la acción del calor sobre una mezcla de sulfato sódico, carbonato cálcico (creta) y carbón; se forma oxisulfuro de cálcio insoluble, carbonato sódico y se desprende óxido de carbono. Sometiendo á un lavado metódico las barrillas, se disuelve el carbonato sódico, quedando como insolubles gran parte de las sustancias que las impurifican; las lejías así obtenidas se evaporan y dejan como resíduo un carbonato sódico más puro. Los detalles de esta fabricación, que es de una grandisima importancia, pueden verse en los tratados de Quimica industrial.

Hoy se prepara también esta sal por doble descomposición entre el cloruro sódico y el carbonato ácido ó bicarbonato de amonio, en disolución acuosa concentrada; se forma cloruro amónico muy soluble y carbonato ácido de sódio menos soluble:

Para efectuar esta reacción se satura de gas amoniaco una disolución concentrada de cloruro sódico y después se hace pasar por ella una corriente de gas anhidrido carbónico que forma primero bicarbonato amónico y produce después el bicarbonato sódico que se deposita quedando en disolución cloruro amónico, que tratado por cal dá el amoniaco necesario para otras operaciones. El bicarbonato sódico sometido á la acción del calor se transforma en carbonato neutro, perdiendo agua y anhidrido carbónico, que se utiliza para transformar el amoniaco en bicarbonato amónico (2):

$$2CO_5HNa = H_9O + CO_9 + CO_5Na_9$$

Sirve para preparar la sosa y como reactivo en los laboratorios; la industria consume grandes cantidades de este carbonato en la fabricación de la sosa cáustica, en la del vidrio, etc., por lo cual tiene grán importancia industrial; debiendo

⁽¹⁾ Las que se utilizaban y aun se utilizan en algunos puntos para preparar las barrilas, son las salsolas kali, soda y vermiculata, la salicornia fructicosa y la suada fructicosa y la maritima.

⁽²⁾ Este procedimiento ha introducido una transformación completa en la industria de la sosa, puesto que en él no se necesita, como en el de Leblanc, ácido sulfúrico para obtener el sulfato sódico, y por lo tanto se ha simplificado notablemente esta fabricación.

su valor las barrillas á la cantidad de sosa que contienen, se determina esta por un procedimiento breve y sencillo conocido con el nombre de alcalimetria.

722. Alcalimetria.—Reciben en análisis química el nombre de procedimientos volumétricos los que están fundados en el empleo de disoluciones valoradas, es decir, que contienen en un volumen determinado una cantidad dada de un reactivo; averiguando cuanto de estas disoluciones es necesario emplear para neutralizarse los cuerpos que contienen 6 para producir una reacción conocida, es fácil calcular la cantidad de algunos de dichos cuerpos; se conoce la terminación de las reacciones generalmente por medio de reactivos coloreados ó por la aparición de ciertos precipitados. La volumetria recibe diversos nombres según el cuerpo que se trata de determinar, como los de hidrotimetria (217) sulfhidrometria (237) acidimetria, si se trata de averiguar la cantidad de un ácido en un líquido cualquiera, alcalimetria, cuando se propone determinar la cantidad de un álcali, etc.

Para practicar esta última es necesario tener preparada de antemano una disolución normal de ácido sulfúrico (ó de oxálico) que contenga en un litro el peso de un equivalente (49 gramos) ó de una molécula (98 gramos) de cualquiera de dichos ácidos ó una fracción conocida de este peso; es evidente que un volumen cualquiera de esta disolución neutralizará completamente un volumen igual de otra de carbonato sódico puro que contenga en un litro, el peso de un equivalente (53 gramos) ó de una molécula (106 gramos) de esta sal (anhidra) ó una fracción de este peso igual á la del ácido normal. Tratando por agua un peso de barrilla ó de la sosa que se trata de ensayar, igual al equivalente ó al peso molecular del carbonato sódico puro, hasta que se disuelva todo lo soluble, y tratando un volumen conocido de esta disolución per el ácido normal, habría que emplear un volumen igual de este si aquel fuera puro, pero no siéndolo, el consumo de ácido será tanto menor cuanto menos sosa contenga; este consumo expresará la cantidad de esta; así por ejemplo si 100 c. c. de aquella disolución no consumen para neutralizarse mas que 25 c. c. del áci" do normal, la riqueza de las barrillas será 25 010 de sosa. Por medio de la tintura de tornasol se puede precisar la neutralización del ácido y para agregar este se emplean tubos graduados de diversas formas que se llaman buretas.

723. Carbonato ácido de sodio (carbonato monosódico, bicarbonato de sosa).—CO5 HNa.—Existe en disolución en algunas aguas minerales, como las de Vichy, las de Spa, las de Carlsbad y las de varios manantiales de nuestro país, como por ejemplo las de Mondariz (Pontevedra). Cristaliza en prismas rectangulares, incoloros, de sabor salado ligeramente alcalino, poco soluble en el agua fría y algo más en la caliente; su disolución comienza á descomponerse á poco más de 60º é hirviéndola durante largo rato se transforma en sexquicarbonato; también se descompone por el calor la sal sólida, que generalménte se presenta en un polvo amorfo blanco ó en terrones más ó menos voluminosos; su reacción es básica apesar de llamarse carbonato ácido.

Se prepara tratando el carbonato neutro por el anhidrido carbónico, para lo cual se utilizan en la industría los manantiales de este gás que existen en la naturaleza ó el que se produce en ciertas acciones, como la fermentación del zumo de la uva. Se emplea para la preparación de aguas gaseosas, como la de Seltz, en pequeña cantidad, y bastante en Medicina.

724. Sexquicarbonato sódico (natrón, sal trona, salitrón). —(CO_s)_s H₂Na₄.— Existe en disolución en algunos lagos de Hungría y de América; en Egipto, en Persia y enotras localidades se le encuentra combinado con dos moléculas de agua, formando costras blancas muy duras; es más soluble en el agua caliente que en la fria; se descompone por el calor transformándose en carbonato neutro. Puede considerársele como la unión de los carbonatos neutro y ácido:

$$CO_3Na_9 + 2CO_3HNa = (CO_3)_3H_9Na_4$$
.

Se produce siempre que se hierve una disolución de bicarbonato sódico. 725. Silicatos de sodio.—Son muy análogos á los de potasio, se preparan como éstos y tienen las mismas aplicaciones.

726. Caractéres de las sales de sodio.—Cristalizan generalmente en el sistema cúbico, son incòloras, escepto las formadas por ácidos coloreados; su sabor es salado y ligeramente amargo el de algunas; se disuelven en el agua, menos el antimoniato sódico; son eflorescentes y menos nocivas que las correspondientes de potasio.

Como éstas, no precipitan por el ácido clorhidrico, por el sulfhidrico, ni por los sulfuros y carbonatos solubles; tampoco precipitan por los reactivos que se consignaron para las potásicas; con el antimoniato potásico producen precipitado blanco de antimoniato sódico; dán á la llama del alcohol un color amarillo característico y el espectro de dicha Ilama ó de cualquier otra que contenga algún compuesto sódico volatilizado, presenta una raya amarilla muy característica.

RADICAL AMONIO .- (NH4)' o Am'.

727. Teoría del amonio.—Existe un grupo de sales bastants numeroso y muy importante, formadas por la acción de los ácidos sobre el amoniaco anhidro ó hidratado; dichas sales, llamadas por esta razón amoniacales, son isomorfas con las correspondientes del potasio y del sodio y presentan además con éstas grandes analogías. Deseando algunos químicos explicar estas analogías y hacer desaparecer la escepción que á la ley del isomorfismo hacen estas sales, puesto que no tienen la misma composición que sus isomorfas las potásicas y sódicas, idearon la teoria del amonio.

Según ésta, en las sales formadas por el amoniaco existe un grupo de átomos (NH₄) formado por dicho cuerpo más tanto hidrógeno como la tercera parte del que ya contiene aquél (NH₅+H=NH₄) procedente de los ácidos que las forman; dicho grupo de átomos constituye un radical hipotético que se supone funciona en los compuestos amoniaca-

les como el potasio y el sodio en los suyos y que por analogía con estos ha recibido el nombre de *amonio*; por lo tanto las sales amoniacales, ó mejor *amónicas*, contienen un radical metálico compuesto, monodinamo, cuya admisión explica perfectamente el isomorfismo y las demás analogías que entre ellas y las potásicas y sódicas existen, como lo expresan los ejemplos siguientes:

K' potasio.	Na' sodio	(NH ₄)' amonio.
ClK cloruro potásico.	ClNa cloruro sódico.	ClNH ₄ = ClH+NH ₃ cloruro amóni-
KOH hidrato potásico.	NaOH hidrato sódico.	$(NH_4)OH = NH_2 + H_2O$ hidrato amóni- co.
NO ₅ K nitrato potásico.	NO ₃ Na nitrato sódico.	NO ₃ (NH ₄) =NO ₃ H+NH ₃ nitrato amóni- co.
SO ₄ K ₂ sulfato potásico neutro.	SO ₄ Na ₂ sulfato sódico, neutro.	SO ₄ (NH ₄) ₂ =SO ₄ H ₂ +3NH ₃ sulfato amonico neutro.
SO ₄ HK sulfato ácido de potasio.	SO HNa sulfato àcido de sodio.	SO ₄ H(NH ₄) = SO ₄ H ₂ +NH ₃ etc. sulfato ácido de amonio.

Esta teoría no fué admitida por todos los químicos y se la hicieron objeciones, algunas de bastante valor, entre ellas la de no estar suficientemente justificada la admisión de un cuerpo hipotético como el radical amonio. El deseo de contestar á dicha objección, haciendo indiscutible la existencia de dicho radical, impulsó á varios quimicos á practicar experimentos para aislarle, que hasta ahora han sido infructuosos, aunque no del todo, puesto que se ha conseguido preparar su amalgama.

AMALGAMA DE AMONIO.—Guiado por la analogía, Berzelius sometió á la electrólisis la sal amoniaco, haciendo en un fragmento de esta una pequeña oquedad en la que echó mercurio, dentro del cual introducia el reóforo negativo de una pila, poniendo el positivo en contacto con la cara inferior del fragmento; haciendo atravesar la corriente el clorhidrato de amoniaco se descompuso, el cloro se dirigió al polo positivo y el amoniaco, más el hidrógeno del ácido clorhidrico, al mercurio, que aumentó considerablemente de volúmen convirtiéndo-se en una masa con el brillo metálico del mercurio, de la consistencia de la manteca, que cuando se la toca conserva la impresión del dedo, flota sobre el agua y se descompone rápidamente desprendiéndose de ella numerosas burbujas de amoniaco é hidrógeno, en la proporción

necesaria para formar el amonio. Este cuerpo es la amalgama de amónio, que enfriada por la mezcla de ácido carbónico sólido y éter, cristaliza en cubos, se hace dura y quebradiza, como la fundición de hierro, toma color gris azulado y pierde gran parte de su brillo metálico.

Se la puede preparar mas fácilmente tratando una disolución de cloruro amónico por una amalgama de sodio:

Compuestos amónicos más importantes.

728. Cleruro amónico.—(clorhidrato de amoniaco, sal amoniaco.)—ClNH₄.—Conocido desde muy antiguo; existe en algunos terrenos, en los excrementos y en la orina de los camellos (que era de donde se extraia antes) y en pequeña cantidad en otros principios animales (370 y 371).

Se presenta en masas constituidas por la agrupación de cristales cúbicos ú octaédricos, dispuestos de tal manera que la dan aspecto fibroso y tienen cierta elasticidad; es incoloro, de sabor fresco, picante y ligeramente amargo; es bastante soluble en el agua, mas en la caliente; se disuelve algo en el alcohol; al disolverse produce descensos de temperatura bastante considerables; el calor le volatiliza sin fundirle y à temperaturas elevadas se disocia en ácido clorhídrico y amoniaco, debido á lo cuál no ha existido conformidad respecto à la densidad de su vapor; tiene tendencia á formar sales dobles con otros cloruros mas electro-negativos.

Se prepara calentando una mezcla de sulfato amónico y cloruro sódico; se forma sulfato sódico y se desprende cloruro amónico que se condensa en recipientes apropiados:

En la industria se obtiene esta sal dirigiendo sobre ácido clorhidrico los productos amoniacales que se desprenden cuando se calientan con cal las aguas de condensación del gas del alumbrado ó los que se producen en otras reacciones, como la putrefacción de la orina ó la destilación seca de ciertas sustancias; la sal amoniaco resultante se la sublima y al condensarse sus vapores forman costras bastante gruesas de color agrisado por las impurezas que contiene.

En los laboratorios se la purifica disolviéndola en agua, filtrando la disolución, tratándola por sulfuro amónico para precipitar el hierro en estado de sulfuro, se trata el líquido, después de separar aquel precipitado, por ácido clorhídrico puro para transformar en cloruro amónico el esceso del sulfuro empleado; concentrándole cristaliza la sal muy pura.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y para preparar el amoniaco; en Medicina como medicamento; en las artes para limpiar algunos metales del óxido que les cubre, que se transforma en agua y en un cloruro volátil.

Se conocen el bromuro (BrNH₄), yoduro (INH₄), fluoruro (FINH₄) cianuro (CyNH₄) y sulfocianuro (CySNH₄) amónicos. Algunas de estas sales tienen aplicaciones, pero son menos importantes que la anterior.

729. Hidrato amónico.—(NH₄'OH.—Cuando el gás amoniaco se disuelve en el agua se supone que se forma este hidrato del que va se trató al estudiar la disolución acuosa de dicho gás (**73**).

Ya entonces se indicó que según los trabajos modernos de Tomassi y de Bouty parece que no existe en la disolución acuosa de gás amo-

niaco el hidrato del radical amonio.

Para emitir esta opinión se funda Tomassi en que el calor de formación de todos los hidratos metálicos solubles calculado teóricamente, coincide con el hallado experimentalmente; tal sucede con los hidratos de sodio, de litio, de talio, de bario, de calcio, etc., mientras que para el amoniaco difiere mucho el calor de combinación calculado teóricamente (54,2 calorías) con el hallado experimentalmente (21 calorías) lo cual induce á suponer que la constitución de la disolución del amoniaco en el agua es diferente de la de los hidratos alcalinos. Los trabajos de Bouty sobre la conductibitad para las corrientes eléctricas del amoniaco disuelto en agua y de los álcalis potasa, sosa, litina etc., en disolución acuosa, parece confirman la opinión de Tomassi.

- **730.** Sulfuros y sulfhidrato amónicos Lo mismo que el potasio y el sodio puede el amonio reemplazar á todo ó parte del hidrógeno del ácido sulfhidrico, formándose el mononosulfuro ó el sulfhidrata de aquel radical; el monosulfuro amónico disuelve diversas cantidades de azufre produciéndose vários polisulfuros, admitiéndose que existen el bi, tri, tetra y pentasulfuro amónico, correspondientes á los del potasio y además un heptasulfuro.
- **731.** Monosulfuro amónico.— S(NH₄)₂.— Se produce en la descomposición de las sustancias orgánicas sulfonitrogenadas; es sólido á—18°, incoloro, de olor fétido, soluble en el agua y á la temperatura ordinaria se descompone desprendiendo amoniaco y transformándose en sulfhidrato amónico; su disolución, que es incolora recién preparada, toma muy pronto color amarillo por la acción del aire, transformándose en polisulfuro.

Se obtiene haciendo llegar à un recipiente frio dos volúmenes de

gás sulfhídrico y cuatro de gás amoniaco; su disolución se prepara haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado en esceso, por un volumen conocido de amoniaco cáustico, hasta transformarle en sulfhidrato de amonio, y agregándole después otro volumen igual del mismo amoniaco cáustico; debe conservarse en frascos bién cerrados.

En disolución es uno de los reactivos más empleados en la análisis química de las sustancias minerales, para precipitar muchos metales en estado de sulfuros.

732. Sulfhidrato amónico.—SH(NH₄).—Es sólido, incoloro, de olor fétido, muy soluble en el agua y se volatiliza sin descomponerse; su disolución acuosa es incolora pero toma muy pronto color amarillo cuando se la deja en contacto del aire. Se forma haciendo llegar à un recipiente frio una mezcla de volúmenes iguales de los gases amoniaco y sulfhídrico; se prepara en disolución haciendo pasar una corriente de hidrógeno sulfurado en esceso, por amoniaco cáustico.

Se emplea también como reactivo en la análisis química.

Sales anfigenas de amonio.

733. Perclorato amónico.—ClO₄(NH₄).—Cristaliza en prismas rectos solubles en agua; se prepara combinando directamente el ácido perclórico con el amoniaco ó por doble descomposición entre el perclorato sódico y el cloruro amónico.

Se emplea en análisis química en la determinación de la potasa.

734. Sulfato neutro de amonio.—SO₄(NH₄)₂.—Acompaña algunas veces al ácido bórico natural; cristaliza en prismas exagonales; isomorfos con los del sulfato potásico; es incoloro, de sabor amargo y picante, soluble en el agua, más en la caliente, insoluble en el alcohol, se funde á 140° y se descompone á 180° en sulfato ácido y amoniaco y por último en sulfito ácido, agua y nitrógeno; forma vários sulfatos dobles y se prepara dirigiendo sobre ácido sulfúrico los productos amoniacales que se mencionaron al tratar de la preparación del cloruro.

Se emplea para obtener el alumbre amoniacal y forma parte de los abonos artificiales.

El sulfato ácido (SO4H(NH4)) no tiene importancia.

735. Nitrito amónico.—NO₂(NH₄).—Se forma esta sal algunas veces en la naturaleza (691). Es blanca muy delicuescente, á 66° se descompone en agua y nitrógeno por lo que se la emplea para obtener este cuerpo (335); se altera con mucha facilidad sobre todo si está disuelta. Se prepara por doble descomposición entre el nitrito bárico y

el sulfato amónico: también puede prepararse haciendo llegar á un recipiente frio ana mezcla de óxido nítrico, gás amoniaco y oxígeno.

736. Nitrato amónico.—NO₅(NH₄) —Cristaliza en prismas de seis caras, isomorfos con los del nitrato potásico; es incoloro, de sabor fresco y picante, muy soluble en el agua y algo delicuescente; produce al disolverse un descenso de temperatura de+10º à-13º; se funde à 200° y hácia 250° se descompone dando agua y óxido nitroso (415): calentado de repente se inflama (nitrum flamans) porque se descompone produciendo mucha elevación de temperatura y desprendiendo óxido nítrico, peróxido de nitrógeno y amoniaco; por eso deflagra cuando se le echa sobre carbones encendidos; se combina con el amoniaco para formar vários compuestos.

Se prepara neutralizando el amoniaco cáustico por el ácido nítrico

y concentrando la disolución para que cristalice.

Se emplea para obtener el óxido nitroso y algunas mezclas frigoríficas.

Fosfato bi-amónico (fosfato neutro de amonio).-PhO₄H(NH₄)₂. - Cristaliza en prismas cuadrangulares, efforescentes, solubles en el agua, fusibles por el calor y á mayor temperatura se descompone dejando como residuo ácido metafosfórico y separándose amoniaco y agua. Hirviendo la disolución de este fosfato se transforma en fosfato mono-amónico (PhO, H, (NH,)); si por dicha disolución se hace pasar una corriente de gas amoniaco se forma un fosfato triamónico (PhO4(NH4)5) que es poco soluble y se utiliza en la fabricación del azucar para neutralizar los jarabes. Se prepara tratando el fosfato monocálcico por el carbonato amónico; se precipita carbonato cálcico y el fosfato queda en disolución que cristaliza evaporándola.

Se emplea como reactivo y para hacer menos combustibles algunos tejidos

vegetales y animales.

738. Fosfato sódico-amónico (sal microcósmica, sal de la orina). - PhO, HNa(NH,), 4H, O - Cristaliza en prismas oblícuos de base rombal, se prepara mezclando una disolución de fosfato bisódico con

otra de cloruro amónico y cristalizando por enfriamiento.

Se emplea en la análisis química por vía seca con el nombre de sal de fosforo. Carbonato neutro de amonio. - CO. (NHA) . - Se produce haciendo pasar una corriente de anhidrido carbónico en esceso por amoniaco cáustico, para formar carbonato ácido y añadiendo después un volumen igual de amoniaco. No se le conoce más que en disolución porque cuando se intenta separarle del agua, se transforma en sexquicarbonato y aun en bicarbonato, desprendiendo amoniaco.

740. Carbonato ácido de amonio-(bicarbonato amónico)-CO₂H(NH₄) - Cristaliza en prismas rectos romboidales, blancos, poco soluble en el agua fria, insoluble en el alcohol; á 36º se descompone su disolución desprendiendo anhidrido carbónico y transformándose en sexquicarbonato; se disocia por la acción del calor en agua, amo-

niaco y anhidrido carbónico.

Se prepara haciendo pasar una corriente de gás carbónico por amo-

niaco cáustico ó por una disolución de sexquicarbonato.

741. Sexquicarbonato amónico (sal volátil de Inglaterra). --(CO_x)_xH_o(NH_o)₄. --Como el sexquirearbonato sódico, resulta de la unión del carbonato neutro y del carbonato ácido:

> $(60)_{3}(NH)_{3} + 2(CO_{3}H(NH_{4})) = (CO_{3})_{5}H_{9}(NH_{4})_{4}$ CD3 (NH1/2

LITIO. 397

Cristaliza en prismas rectangulares que contienen dos moléculas de agua de cristalización; es incoloro, tiene olor amoniacal y sabor picante; se disuelve en el agua, el calor le sublima y á mayor temperatura le descompone; en contacto del aíre se altera y poco á poco se transforma en carbonato ácido, volviéndose opaco y pulverulento.

Se prepara calentando una mezcla de cloruro ó sulfato amónico y carbonato cálcico (creta) en una retorta de barro á cuya boca se adapta una alargadera que comunica con un recipiente en el que se condensan los vapores de la sal:

$$3({\rm SO_4(NH_4)_2}) + 3{\rm CO_5Ca} = 3{\rm SO_4Ca} + 2{\rm NH_5} + ({\rm CO_5})_{\rm 5}{\rm H_2(NH_4)_{4^*}}$$

Se le obtiene cristalizado disolviéndole en amoniaco cáustico y dejando la disolución por espacio de muchos días en contacto del aire para que se depositen los cristales.

Se emplea en análisis química como reactivo; se mezcla á la masa con que se fabrican el pan de precio elevado y ciertos productos de pastelería; sirve para hacer más sensible el aroma del tabaco; se le emplea algo en perfumería.

742. Caracteres de las sales amónicas.—Son incoloras, si el ácido no tiene color, de sabor salado y picante, casi todas solubles en el agua y volátiles.

No precipitan por el ácido clorhidrico, por el sulfhidrico, ni por los sulfuros y carbonatos solubles: con el ácido hidrofluosificico, dan precipitado blanco gelatinoso; con el cloruro platínico, precipitado amarillo de cloruro doble de platino y amonio, poco soluble en el agua, insoluble en una mezcla de alcohol y éter, y se descompone por el calor dejando un resíduo de platino metálico: con el ácido fosfomolibdico, precipitado amarillo, insoluble en los ácidos: calentadas con un álcalió 6 con una tierra alcalina, desprenden amoniaco, que se reconoce por su olor característico, por los humos blancos que dá con el ácido clorhídrico, debidos al cloruro amónico que se forma, y porque vuelve azul el papel rojo de tornasol.

LITIO.—Li'.

Peso atómico. . . . 7.

743. HISTORIA.—Davy y Brandes aislaron este metal en cantidad muy pequeña por medio de una fuerte corriente eléctrica, en un álcali descubierto en 1817 por Arfwedson y denominado por Bercelius litina para indicar que se le había hallado en un mineral, mientras que la potasa y la sosa, únicos álcalis conocidos hasta entonces, se les había encontra to en el reino vegetal. Puede decirse que hasta 1855 no ha sido bién conocido el litio, merced al procedimiento empleado para aislarle por Bunsen y Mathiessen.

744. Estado en la naturaleza.— No existe libre; su óxido forma parte de bastantes minerales, como la lepidolita, la petalita, etc., aunque en cantidad pequeña; algunas aguas minerales contienen en disolución compuestos de lítio y por medio del análisis espectral se ha visto que también los hay en las cenizas de muchos vegetales.

745. Propiedades.—Tiene color blanco de plata, es el menos denso de todos los metales (0,59), flota sobre el agua y sobre la nafta y el petróleo; se le puede estirar en hilos y estender en láminas delgadas; es más duro que el potasio y el sodio, se funde á 180° y se volatiliza con dificultad al rojo. Es menos electro-positivo que los anteriores, se oxida más dificilmente que ellos en contacto del aire húmedo y arde con llama blanca intensa; se combina directamente con el cloro, bromo y yodo á la temperatura ordinaria y con el azufre y el fósforo á temperatura elevada; forma aleaciones con el oro y con algunos otros metales pesados, como la plata y el platino, á los que ataca y agujerea; descompone el agua á la temperatura ordinaria, pero sin fundirse; es atacado por los ácidos sulfúrico y nitrico con grán rapidez, flota en ellos, se funde y arde.

746. Obtención.—Se obtiene sometiendo á la electrolisis el cloruro lítico fundido en un crisol (fig. 115) sirviendo de reóforo positivo una barrita de carbón de retortas y de

negativo un alambre de hierro.

747. Compuestos más importantes que forma el litio.—Con los cuerpos halógenos forma un eloruro (ClLi), un bromuro (BLi), un fuoruro (FlLi), de los que el más importante es el primero, porque sirve para la extracción del metal.

Con los anfigenos forma un óxido (Li₂O) y el hidrato correspondiente, la litina (LiOH), que es el compuesto más importante de este metal, porque con él pueden formarse todos demás; se la extrae de ciertos minerales como la lepidolita y la petalta. Forma también varios sulfuros que se preparan como los

Fig. 115.—Obtención del litio. de potasio y sodio. Se conocen muchas sales de litio, como el *sulfato* (SO₄Li₂), el *nitrato* (NO₅Li), el *fosfato trilitico* (PhO₄Li₂) y el *carbonato* (CO₅Li₂) que de algún tiempo á esta parte se usa bastante en Medicina.

748. Caractéres de las sales de litio.—Son incoloras, de sabor salado algo quemante, muy solubles en el agua y algunas delicuescentes; hacen escepción el fosfato y el carbonato que son muy poco solubles, carácter que las aproxima á las sales magnésicas.

No precipitan por el ácido clorhidrico, por el sulfhidrico, ni por los sulfuros solubles; con los carbonatos solubles, cuando están en disolución concentrada, dán precipitado blanco de carbonato lítico: con los fosfatos solubles dán también precipitado blanco de fosfato trilítico, reacción que se utiliza para determinar cuantitativamente la lítina: comunican á la llama del alcohol una colora-

TALIO. 39

ción roja purpúrea característica y en el espectrógrafo se observa una raya roja intensa y también característica.

TALIO.—Tl'.

749. HISTORIA.—Examinando al espectrógrafo el sedimento formado en las cámaras de plomo de una fábrica de ácido sulfúrico, observó Crookes en 1861 una hermosa raya verde que le indicó la existencia de un elemento químico no conocido, que supuso sería un metaloide análogo al teluro ó al silicio. En 1862 Lamy aisló por primera vez este cuerpo y dió á conocer sus propiedades.

750. Estado en la naturaleza.—Existe en muchas piritas y en ciertas blendas y calaminas; hay un mineral (la crookesita) que contiene cerca de 16,5 por 100 de talio; algunas aguas minerales lle-

van en disolución compuestos de este metal.

751. Propiedades.—Es cristalino, blanco, su densidad 44,86 es mayor que la del plomo, poco tenazy maleable, bastante blando para dejarse rayar por la uña, deja huella sobre el papel, se funde à 290° y se volatiliza al rojo blanco. Funciona en sus reacciones unas veces como monodinamo y otras como tridinamo; teniendo esto en cuenta y además por alguno de sus caractéres físicos, hay autores que le estudian entre los metales tridinamos. Se combina directamente con los cuerpos halógenos; el oxígeno y el aire húmedos le oxidan à la temperatura ordinaria, cubriéndole de una capa gris oscura de hidrato ó de carbonato que preserva el resto del metal de la oxidación. Los ácidos le atacan fácilmente; no descompone el agua á la temperatura ordinaria à no ser en presencia de los ácidos enérgicos, con desprendimiento de hidrógeno, carácter que le separa también de los metales alealinos.

Se extrae fundiendo el cloruro de talio con cianuro potásico ó con flujo negro, ó precipitándole de una de sus disoluciones salinas por

medio de una lámina de zinc.

- 752. Compuestos mas importantes que forma el ta110.—Forma dos clases de compuestos, unos taliosos, análogos á los
 de los metales alcalinos y otros tálicos, que le separan de éstos; en los
 primeros funciona como monodínamo, en los segundos como tridinamo. Se conocen dos cloruros (CITI y Cl₂TI) el primero poco soluble en
 agua y el segundo que se descompone en contacto con ella; un protóxido (Tl₂O) y un peróxido (Tl₂O₅); el protóxido origina un hidrato parecido á los alcalinos; forma también dos sulfuros insolubles. Las sales taliosás, como el sulfato, el fosfato, el carbonato, etc., son análogas,
 y algunas isomorfas, á las de potasio, y venenosas.
- 753. Caractéres de las sales de talio.—Son incoloras; precipitan en blanco por el ácido clorhídrico y el precipitado es soluble en gran cantidad de agua; no precipitan, cuando están neutras ó ácidas, por el ácido sulfhídrico: dán precipitado negro de sulfuro de talio con los sulfuros solubles: el yoduro potásico produce en ellas un precipitado amarillo insoluble en un esceso de reactivo: introducida en las disoluciones de las sales de talio una lámina de

400 PLATA.

zinc, se precipita el talio metálico; dán á la *llama del alcohol* color verde y el espectro de las llamas coloreadas por los compuestos de talio está caracterizado por una hermosa raya verde.

SEGUNDO GRUPO.

PLATA.-Ag'.

Peso atómico. . . . 107,93.

- **754.** HISTORIA.—Este metal, cuyo nombre se deriva de una palabra griega que significa blanco, se le conoce desde la más remota antigüedad; fué dedicado á Diana y los alquimistas le designaron por el símbolo de la Luna, aludiendo á su brillo y á su blancura. Se ignora como se extraia antes de la época de los romanos; se sospecha que éstos emplearon ya la copelación, procedimiento muy usado por los árabes en el siglo IX para afinar la plata; tampoco se sabe con seguridad quien fué el inventor del procedimiento americano para extraer este metal por amalgamación, que se atribuye por unos á Bartolomé de Medina y por otros á Juan de Córdoba, ambos españoles, que vivieron en la segunda mitad del siglo XVI.
- 755. Estado en la naturaleza. Existe nativa (plata dentritica, plata virgen), en estado de cloruro (plata cornea), de sulfuro (argirosa), de sulfo-antimoniuro (argiritrosa), de sulfo-arseniuro, de seleniuro, de telururo, de bromuro, de yoduro y de amalgama; muchas piritas de cobre y galenas contienen plata.
- **756. Propiedades físicas.**—Cristaliza en octaedros regulares; es el metal más blanco y susceptible de'mayor pulimento, cuando un haz de rayos luminosos se refleja varias veces en este metal tiene color amarillo, su densidad 10,4, cuando está puro es bastante blando y tenáz, después del oro es el metal más dúctil y maleable, conduce bien el calor, se funde á 1000° y hierve á unos 2000° desprendiendo vapores azules; cuando está fundida tiene mayor densidad que en el estado sólido y posee la propiedad de disolver unos 20 volúmenes igual al suyo, de oxígeno, cuyo gás se desprende cuando se enfría, rompiendo la costra sólida formada en la superficie del metal, proyectando parte de este fuera y dando lugar á una especie de vegetaciones ó asperezas; se díce entonces que la plata se gallea.
- 757. Propiedades químicas.—Por sus caractères físicos y por algunos químicos, este metal debe figurar al lado de los que se lla-

man metales pesados (cobre, plomo, mercurio, etc.), pero alendiendo à la analogía que existe entre muchos de sus compuestos y los correspondientes del potasio y de otros metales alcalinos, se estudia hoy al lado de éstos; no hay conformidad entre los químicos acerca de su dinamicidad, pues mientras la mayoría le considerá como monodinamo, algunos suponen es didínamo, aunque sin fundamentos muy sólidos hasta ahora.

Los cuerpos halógenos actúan sobre ella, pero las sales resultantes son insolubles, cubren al metal é impiden continúe la acción; no se oxida en contacto del oxígeno del aire; el ozono húmedo la convierte en óxido de plata; con casi todos los demás metaloides puede combinarse directamente; forma aleaciones con los metales, algunas interesantes. Los hidrácidos la atacan formándose una sal halógena y desprendiéndose hidrógeno; esta acción se detiene pronto porque la sal formada cubre al metal é impide que aquellos continúen actuando; con el ácido sulfhídrico forma sulfuro de plata, negro, que es el cuerpo de que se cubren los objetos construidos con este metal cuando se exponen á las emanaciones sulfhídricas; los oxácidos enérgicos, como el sulfúrico y el nítrico, disuelven á la plata formándose la sal correspondiente; el agua oxigenada se combina directamente con ella y produce hidratos de plata; los álcalis no la atacan, por lo que se emplean vasijas de este metal para evaporar sus disoluciones y fundirles.

758. Extracción de la plata.—Los procedimientos de extracción de la plata de los minerales que la contienen, varian según la naturaleza de éstos y pueden dividirse en dos clases, á saber, por via húmeda y por via seca. A su vez los procedimientos por vía húmeda pueden ser por amalgamación y por disolución y precipitación.

Los procedimientos por amalgamación son dos, el americano y el

sajón.

Procedimento americano.—Se le llama así por ser el que se emplea en América (Méjico, Chile, etc.), en donde la escasez del combustible hace preciso verificar las reacciones en frio; está fundado en mezclar intimamente el mineral pulverizado (sulfo-arseniuros y sulfo-antimoniuros de plata, más algo de cloruro y aún de plata nativa, con ganga de sílice, de óxido de hierro y de carbonato cálcico) con una cantidad de sal común (generalmente un 2 ó un 3 por 100) proporcionada á la riqueza en plata del mineral, determinada prèviamente; en añadir después un 112 á 3 010 de pirita de cobre tostada (magistral), para que contenga algo de sulfato cúprico y forme con el cloruro de sodio, sulfato sódico y cloruro cúprico y éste reaccionando sobre el sulfuro de plata produce sulfuro de cobre y cloruro de plata que se une al esceso de cloruro sódico; se adiciona mercurio (5 á 8 partes por cada una de plata que contenga el mineral) para que se forme cloruro de mercurio y la plata se amalgama con el mercurio escedente; des-

tilada esta amalgama queda la plata libre. Estas operaciones se practican en patios enlosados donde se estiende el mineral pulverizado y se le hace pisotear por hombres ó por caballerías para mezclar bien las sustancias que han de reaccionar; duran de dos á cinco meses.

PROCEDIMIENTO SAJÓN Ó DE FREIBERG. Se empleo en este punto hasta 1858 para beneficiar minerales de plata generalmente pobres (2 á 3 milésimas de plata) constituidos por sulfuro de plata unido á las piritas de cobre y de hierro. Está fundado en tostar el mineral mezclado con un 10 0/0 de sal común, en un horno de reverbero, para formar sulfatos de plata, cobre y hierro, volatilizándose parte del azufre y el arsénico y antimonio que aquel suele contener; los sulfatos reaccionan con el cloruro sódico, resultando sulfato sódico y cloruros de plata, cobre y hierro; el producto de la tostación después de lavado, se trata por hierro, para formar cloruro de hierro y la plata queda libre, y por mercurio, para que se forme una amalgama que destilándola quede aquella separada. Estas operaciones se practican entoneles giratorios llamados de amalgamación.

Los inconvenientes que presenta el procedimiento de amalgamación, por lo nocivos que son los vapores de mercurio para los que de esta metalurgia se ocupan, ha hecho que se haya sustituido en Freiberg y en otros puntos, por los de disolución y precipitación, de los

que deben mencionarse el de Augustín y el de Ziervogel.

PROCEDIMIENTOS DE AUGUSTINY DE ZIERVOGEL.—Está fundado el primero en tostar los minerales á una temperatura conveniente para que se forme sulfato de plata que queda mezclado con algo de sulfato de cobre y con óxidos de hierro y de cobre procedentes de la descomposición por el calor de los sulfatos respectivos, formados en la primera parte de la tostación; en continuar esta añadiendo cloruro de sódio para transformar el sulfato argéntico en cloruro de plata; en lavar el producto de la tostación con una disolución concentrada é hirviendo de sal común para que se forme un cloruro doble de sodio y plata, soluble, y en precipitar la plata de este doble cloruro por el cobre metálico.

El de Ziervogel consiste en hacer la tostación sin agregar sal común; en tratar el producto de aquella con agua hirviendo para disolver el sulfato argéntico y algo de sulfato de cobre y en precipitar la plata de

esta disolución por el cobre metálico.

Hay otros métodos, como el de Hauer y el de Patera, fundados en disolver el cloruro de plata en el hiposulfito de sodio para precipitar

después la plata por el cobre ó el estaño.

PROCEDIMIENTOS POR VÍA SECA.—Estos procedimientos constan de dos partes que son, la obtención del plomo argentifero y la separación de la plata de este plomo. La primera está fundada en la propiedad que tiene este de descomponer algunos minerales de plata à temperaturas elevadas, dejando la plata libre que se une con el plomo escedente para formar el plomo argentífero ó plomo de obra. La segunda en separar la plata de este, por medio de la copelación ó por medio del zinc.

La copelación se funda en la propiedad que tiene el plomo, cuando se le somete á la acción del calor en una corriente de aire, de oxidarse formando un óxido de plomo que se funde (litargirio) que se va derramando fuera del horno circular de reverbero en que la operación se verifica, escepto una parte que penetra en los poros de la copela; de esta manera vá separándose dicho metal de aquellos menos oxidables ó inoxidables que le acompañan, como la plata, quedando esta libre; se conoce el término de la operación porque aparecen en la superficie del baño metálico, irisaciones que después son reemplazadas por un velo ó película oscura que desaparece de pronto dando origen al fenómeno llamado relámpago, quedando al descubierto la superficie blanca y brillante de la plata fundida.

Esta misma operación se practica en pequeño cuando se quiere ensayar los minerales de plata por vía seca; se emplean hornillos llamados de copelar (fig. 116) en los que se coloca una *mufla*, pieza de ba-

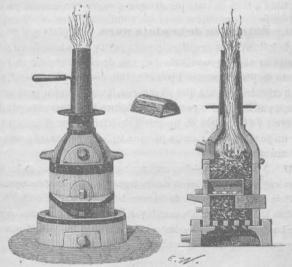


Fig. 116. - Hornillo de copelar.

rro semicilindrica, cerrada por uno de sus extremos y con agujeros óranuras laterales para que el aire pueda penetrar en su interior (como puede verse en la figura); en ella se colocan las copelas que son unos conos truncados hechos de ceniza de huesos, cuya base mayor está un poco ahondada en forma lenticular, en la que se coloca el plomo que se vá à copelar; el litargirio es absorbido por la copela y queda el botón de plata (1).

⁽¹⁾ Las aleaciones de plata pueden ensayarse también por vía húmeda, empleando el procedimiento ideado por Gay-Lussac, por medio del cual se llega á determinar su riqueza en plata con una aproximación de una media milésima. Está fundado en la propiedad que tiene el cloruro sódico de precipitar toda la plata de una disolución, en estado de cloruro argéntico, quedando el cobre disuelto. La disolución normal de cloruro sódico contiene 0,5447 gramos de dicha sal en cada 400c.c que es la cantidad necesaria para precipitar 1 gramo de plata en estado de cloruro argéntico; además se emplea otro líquido que contiça

Algunos plomos muy pobres en plata no se podían beneficiar con utilidad, hasta que Pattinson dió à conocer en 1833 un medio de extraer de ellos la plata. Este medio està fundado en someter los plomos pobres à fusiones y solidificaciones lentas y repetidas, para que se formen cristales octaédricos que apenas contienen plata, puesto que esta se vá concentrando en la parte que tarda más en liquidarse; de esta manera se consigue tener plomos más ricos, que después se copelan.

En 1850 dió à conocer *Parkes* un procedimiento para desplatar los plomos argentiferos, fundado en la mayor afinidad que tiene la plata para el zinc que para el plomo y en que estos dos metales no forman aleaciones. Se destila la que han formado la plata y el zinc y aquella queda libre ó bién se trata por el vapor de agua recalentado para oxi-

dar el zinc.

759. Obtención de la plata pura.—La plata que se obtiene en la industria no es químicamente pura y para tenerla así se pueden emplear vários procedimientos; uno de ellos consiste en reducir el nitrato de plata amoniacal por el sulfito de cobre amoniacal, se depositan cristales de plata que se recogen, lavan y funden para tenerlos en masa; puede también reducirse el cloruro argéntico puro por medio de la creta y del carbón en un crisol de barro ó por el carbonato sódico y un poco de nitro y en fin por una lejía de potasa ó de sosa cáustica y azúcar de leche.

760. APLICACIONES.—Son muy numerosas é importantes; en los laboratorios se emplea para preparar el nitrato argéntico y los demás compuestos de plata. Sirve para la fabricación de las monedas, aleada con la cantidad de cobre que ordena la ley de la moneda en cada país, y para construir muchos objetos en los que las proporciones de los dos metales son variables, para el plateado al fuego y galvánico; para el argentado de los espejos, etc.

Compuestos más importantes que forma la plata.

761. Cloruro argéntico.-ClAg'.-Existe en algunas locali-

ne la décima parte de sal que el anterior ó lo que es lo mismo igual cantidad de cloruro sódico en cada litro de la disolución; cada centímetro cúbico de la primera representará 4 centígramo de plata y cada centímetro cúbico de la segunda, 4 miligramo.

Para ensayar una aleación se toma un peso de esta, que aproximadamente tenga un aramo de plata; se disuelve en ácido nítrico exento de cloro y á la disolución se la adicionan cantidades conocidas (por medio de una bureta graduada) de la disolución primera y se pecisa el término de la precipitación de toda la plata adicionando gota á gota, por medio de otra bureta, la disolución segunda, hasta que no se produzca ningún precipitado ni opalínidad. Contando los centímetros cúbicos que se hayan necesitado de las dos disoluciones se tendrán los centígramos y miligramos de plata que había en el peso que se tomó de la aleación y por lo tanto la riqueza de esta.

dades de Europa y América formando el mineral llamado plata córnea. Cristaliza en cubos ó en octaedros regulares, incoloros, otras veces se presenta amorfo en forma de grumos blancos parecidos à los de la leche cortada, insoluble en el agua y en los ácidos nítrico, sulfúrico y clorhídrico, soluble en el amoniaco y en las disoluciones de cianuro potásico, de hiposulfito sódico y de algunos cloruros; el calor le funde en un líquido claro que al solidificarse lo hace en una masa blanca, de aspecto córneo; la luz le altera, comienza tomando un color violáceo y concluye por volverse negruzco, debido á la reducción que experimenta; los rayos amarillos y rojos no le alteran; el hidrógeno naciente le reduce, dejando libre la plata; los ácidos bromhídrico y yodhidrico le transforman en bromuro ó en yoduro.

Se prepara por la acción del cloro sobre la plata al rojo ó precipitando los compuestos de plata por el ácido clorhídrico ó por los eloruros solubles. Debe conservarse al abrigo de la luz.

Tiene mucha importancia en Química porque en estado de cloruro argéntico se determinan cualitativa y cuantitativamente la plata y el cloro. Alguna vez se emplea en Medicina; la propiedad de alterarse por la luz se utiliza en fotografía para fijar las imágenes.

El bromuro (BrAg), el yoduro (IAg), el fluoruro (FlAg) y el cianuro (CyAg) son menos importantes que el cloruro, y los dos primeros muy análogos à éste y como él, se emplean en la fotografía. El fluoruro es

soluble en el agua.

762. Oxidos de plata.—Se conocen bien el protóxido (Ag₂O) y el bióxido (Ag₂O₂). El protóxido es pulverulento, oscuro, algo soluble en el agua, cuando está recién precipitado, y la disolución da reacción básica con el papel rojo de tornasol; el calor le descompone en oxigeno y plata; es una base enérgica que neutraliza à los àcidos formando las sales argénticas y que desaloja al óxido de cobre de sus sales; descompone el agua oxigenada descomponiéndose él también (225); el amoniaco le convierte en un polvo negro, muy explosivo, llamado plata fulminante, cuya composición verdadera no es conocida, pero se supone es una argentamina. Se prepara precipitando la disolución de una sal de plata por la potasa; el precipitado gris oscuro en forma de copos que se produce, se supone es un hidrato de plata (AgOH), pero en cuanto se intenta desecarle se transforma en protóxido.

El bióxido es sólido, cristalizado en octaedros y negro. Se forma cuando actúa el ozono sobre la plata metálica y en la electrolisis de una diso-

lución de nitrato argéntico.

763. Sulfuro de plata.—SAg2.—Existe en la naturaleza (argirosa); cristaliza en cubos ó en octaedros regulares que tienen brillo metálico, es blando, dejándose rayar por la uña y estender en láminas; insoluble en el agua y fusible; calentado en contacto del oxigeno se transforma en sulfato. Se prepara fundiendo una mezcla de plata y azufre ó tratando una disolución de una sal de plata por el hidrógeno

sulfurado ó por un sulfuro soluble; se forma un precipitado negro pulverulento.

764. Sulfato de plata.—SO₄Ag₂.— Es una sal isomorfa con el sulfato sódico, soluble en el agua, mucho más en caliente, que se prepara tratando la plata por el ácido sulfúrico concentrado.

765. Nitrato de plata.—No₅Ag.—Cristaliza en láminas romboidales, trasparentes, es incoloro, sabor estíptico, muy soluble en el agua, más en la caliente; el calor le funde en un líquido claro y cuando se solidifica constituye la piedra infernal; á mayor temperatura se descompone, primero en nitrito y oxígeno y después en plata metálica y vapores nitrosos; la luz no le altera cuando está puro, pero sí en presencia de las sustancias orgánicas. Es una sal neutra y anhidra á la que reducen una porción de cuerpos simples y compuestos, dejando muchos de ellos la plata libre, de lo cual se saca partido para el plateado; es muy venenosa.

Se prepara disolviendo la plata pura en el ácido nítrico (444); se concentra la disolución y cristaliza el nitrato argéntico, ó se evapora hasta sequedad y se funde, vertiéndola en la rielera para darle la forma de cilindros, que es como se emplea en Medicina. Como no es siempre fácil disponer de plata pura, se emplea para esta preparación la de las monedas, pero entonces es necesario separar el cobre, para lo cual se evapora la disolución de los dos nitratos hasta sequedad y se eleva la temperatura para descomponer el de cobre, se desprenden vapores nitrosos y queda óxido cúprico insoluble que se separa del nitrato de plata por medio del agua que disuelve á éste; la disolución incolora se evapora para que cristalice. Puede también separarse el cobre tratando la disolución de ambos metales en el ácido nítrico, por el clorhídrico ó un cloruro, para precipitar el cloruro de plata, que se lava y se reduce por el hierro y el ácido sulfúrico dilnido, dissolviendo después la plata resultante en el nítrico.

Tiene numerosos usos: en Química como reactivo y para preparar casi todos los compuestos de este metal; en Medicina como cauterio y en disoluciones más ó menos concentradas: para el plateado, para la fotografía, etc. (1).

⁽¹⁾ La fabricación de lunas de espejos por medio de la amalgama de estaño se ha sustituido hoy por el argentado; está este método fundado en la propiedad que tiene el ácido tartárico de reducir el nitrato de plata amoniacal á una temperatura de unos 40° precipitándose la plata metálica y brillante. Este procedimiento debido á Petitjean, ha sido perfeccionado por Lenoir, que empleando después del argentado una disolución de cianuro doble de mercurio y potasio y zinc en polvo muy fino, produce una amalgama de plata que dá espejos tan buenos como los estañados.

Forma además la plata varios orthofosfatos, el pirofosfato, el arseniato y arsenito, el carbonato, etc., sales menos importantes que las anteriores.

766. Caractéres de las sales de plata.—Unas son incoloras y otras coloreadas (el orthofosfato, amarillo, el arseniato, rojo de ladrillo etc.), de sabor estíptico y venenosas; algunas solubles, pero la mayor parte insolubles en el agua.

Precipitan por el ácido clorhidrico y el precipitado (cloruro argéntico) es blanco, cuajoso, insoluble en los ácidos y muy soluble en el amoniaco, de cuya disolución le precipita nuevamente el ácido nítrico: precipitan también por el ácido
sulfhidrico, aún las disoluciones ácidas, y el precipitado (sulfuro de plata) es negro, pulverulento, insoluble en los sulfuros alcalinos; dán igualmente precipitado
negro con los sulfuros solubles, insoluble en un esceso de reactivo: con los carbonatos alcalinos, le dán blanco pulverulento, de carbonato de plata; con la potasa y la sosa precipitado verdoso oscuro de óxido de plata hidratado; con los
orthofosfatos solubles, precipitado amarillo de canario, de orthofosfato triargéntico; con el cianuro potásico, precipitado blanco, de cianuro de plata, soluble
en un esceso de reactivo.

SEGUNDA FAMILIA.

Metales didinamos.

767. Metales comprendidos en esta familia.— Está formada por los metales que tienen un poder de combinación igual á dos, es decir, que su átomo puede reemplazar á dos de hidrógeno ó de cualquiera otro cuerpo monodínamo ó á uno de un didínamo. Es numerosa y comprende cuerpos de caractéres algo diferentes, por lo cual ha sido necesario dividirla en vários grupos.

Se incluyen en ella metales que funcionan en unos compuestos como didínamos y en otros como hexadínamos, con la circunstancia de que en estos siempre entran dos átomos del metal; esta segunda dinamicidad se explica admitiendo que cada uno de dichos átomos tiene un poder de combinación mayor que dos, acerca de cuyo punto no se han puesto aun de acuerdo los químicos, pues unos, la mayoría, les consideran como didínamos y les incluyen en esta familia y otros les suponen una dinamicidad mayor y los colocan en otra diferente.

Las sales halógenas que forman estos metales están constituidas por un átomo del radical metálico y dos del cuerpo halógeno; sus óxidos y sulfuros con408 BARIO.

tienen un átomo de oxígeno ó uno de azufre; forman además bióxidos y bisulfuros cuya constitución es análoga á la del agua oxigenada, es decir, que los dos átomos de oxígeno se saturan entre sí dos dinamicidades dejando libres otras dos que son saturadas por el radical metálico; las sales que forman con los ácimonobásicos se derivan de dos moléculas de estos, que contienen los dos átomos de hidrógeno que deben ser reemplazados por uno del metal.

Esta familia se ha dividido en los cuatro grupos siguientes: 1.er grupo; bario, estroncio y calcio: 2.º magnesio, zinc y cádmio; 3.º cobre, plomo y mercurio; 4.º aluminio, cromo, hierro, manganeso, niquel, cobalto y urano.

PRIMER GRUPO.

768. Metales alcalino-térreos. — El bario, estroncio y calcio forman un grupo muy natural y se les denomina metales alcalino-térreos porque sus óxidos tienen un aspecto parecido al de los óxidos térreos, pero se diferencian de ellos en que son algo solubles y tienen una reacción alcalina. Sus compuestos guardan grande analogía entre sí y algunos la tienen además con metales de los grupos siguientes, como el magnesio, el zinc y el plomo, de los que difieren bastante por otros caráctéres.



Peso atómico..... 137.

- 769. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA.—Aislado por Davy en 1808; ha sido obtenido en estos últimos tiempos en mayor cantidad por Bunsen y Mathiessen. No existe libre en la naturaleza; se le encuentra formando sulfato de bario (baritina) y carbonato (witherita).
- 770. Propiedades y preparación.—Es blanco, argentino, fusible al rojo, se oxida rápidamente y descompone el agua á la temperatura ordinaria. Se prepara por la electrolisis del cloruro bárico fundido en un crisol (fig. 117) empleando como reóforo positivo una barra de carbón de retortas.
- 771. Cloruro bárico.—Cl₂Ba.—Cristaliza en láminas exagonales trasparentes, que contienen dos moléculas de agua (Cl₂Ba, 2H₂O), incoloro, de saborácre desagradable, soluble en el agua, mas en la caliente, muy poco en el alcohol y en el agua acidulada conácido clorhídrico; por el calor pierde las dos moléculas de agua de cristalización, después se funde sin descomponerse; es muy poco volatil y hastante

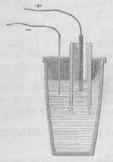


409

venenoso. Se prepara tratando el sulfare ó el carbonato bárico por el ácido clorhídrico.

Se usa como reactivo del ácido sulfúrico y de los sulfatos solubles.

772. **Protóxido de bario**.—(barita): - BaO.—Descubierto por Scheele; sólido, amorfo, de aspecto térreo y esponjoso, blanco agrisado, sabor cáustico, cuatro veces mas denso que el agua, por lo que se



le llamó tierra pesada, densidad que comunica á sus compuestos; se funde por el calor de la llama de la luz oxhídrica, pero no se descompone; tiene reacción alcalina y es muy veneueso. A la temperatura del rojo sombra absorbe el oxígeno y se transforma en bióxido de bário; con los hidrácidos forma las sales haloídeas correspondientes y agua; el ácido sulfúrico reacciona con él desprendiendo una cantidad de calor tal, que la masa se pone incandescente; cuando se le pone en contacto con el agua se

Fig. 117.—Electrolisis del cloruro bárico fundido. combina con ella desarrollando también tanto calor, si la cantidad de agua es poca, que llega á poner la masa incandescente formándose un hidrato de bario (BaO₂H₂) que es blauco, soluble en el agua (agua de barita) con la que forma un compuesto cristalizable que contiene ocho moléculas de aquella (BaO₂H₂,8H₂O); este hidrato no se descompone por el calor y absorbe el aphidrido carbónico para formar carbonato bárico insoluble por lo que es preciso preservarle, así como á la barita, del contacto del aire.

Se prepara la barita calcinando el nitrato de bario al rojo vivo en una retorta de porcelana: $(NO_5)_2$ Ba = BaO + $2NO_2$ + O.

El hidrato se obtiene tratando la barita anhidra por el agua ó hirviendo una disolución concentrada de sulfuro de bario con óxido cúprico, se forma sulfuro de cobre insoluble é hidrato bárico que queda disuelto y que cristaliza por enfriamiento:

$$BaS + CuO + H_2O = SCu + BaO_9H_9$$
.

Puede prepararse también calcinando una mezcla de carbonato de bario y de carbón de madera; se desprende óxido de carbono y queda una mezcla de óxido de bario, carbón y carbonato bárico sobrantes; se trata la masa por agua hirviendo, se dejan sedimentar las sustancias insolubles, se filtra y por enfriamiento cristaliza el hidrato bárico.

Es muy usado como reactivo en los laboratorios.

773. Bióxido de bário.—BaO₂.—Sólido, amorfo, de aspecto térreo, esponjoso, color agrisado, insoluble en el agua, en la cual se deslie combinándose después con ella, sin desarrollo apreciable de calor, formando un hidrato pulverulento de la fórmula BaO₂,H₂O; se descompone por la acción del calor desprendiendo un átomo de oxigeno: con el ácido clorhidrico produce agua oxigenada (226) y con el sulfúrico desprende oxígeno ozonizado.

Se prepara calentando el protóxido al rojo sombra en una corriente de oxígeno ó de aire privado de anhidrido carbónico. El hidrato se

forma tratando el agua de barita por el agua oxigenada (1).

Se emplea para la obtención del oxígeno y del agua oxigenada.

774. Sulfaro de bario.—SBa.—Es sólido, de color agrisado claro, soluble en el agua de cuya disolución puede cristalizar en láminas exagonales blancas y sedosas, un cuerpo cuya composición no es constante pues está formado por una mezcia de sulforo, de sulfidrato y de hidrato de bário; esta disolución se altera en contacto del aire tomando color amarillo, porque se forma algo de polisulforo; el sulfuro de bário es infusible y calentado en contacto del aire absorbe el oxigeno transformándose en sulfato.

Se prepara reduciendo el sulfato por el carbón ó por el hierro, en

un crisol de barro:

$$SO_{4}Ba + 4C = 4CO + SBa$$

Se emplea para preparar muchos compuestos de bário, como el cloruro, el hidrato y el nitrato.

Sales anfigenas de bário.

775. Clorato de bário.—(ClO₅)₂Ba".—Cristaliza en prismas romboidales oblicuos; es blanco, soluble en el agua, mas en la caliente; el calor le descompone en oxígeno y cloruro.

Se prepara neutralizando el ácido clórico por el agua de barita.

Sirve para preparar muchos cloratos por doble descomposición con los sulfatos solubles.

776. Sulfato bárico.—(baritina, espato pesado).—SO₄Ba".— Es muy abundante en la naturaleza. Cristaliza en prismas rectos romboidales, trasparentes ú opacos, otras veces es amorfo y pulverulento,

⁽¹⁾ Se prepara este hidrato tal como se le ha de emplear en la obtención del agua oxigenada para los usos terapeúticos, de la siguiente manera: Se trata el bióxido de bario anhidro por ácido clorhídrico hasta disolución completa y se filtra; se añade después hidrato bárico (BaO₂H₂) disuelto en agua hasta que se precipiten completamente la silice, la alumina y los sexquióxidos de hierro y de manganeso que impurifican al bióxido de bário; se filtra y al líquido se le adiciona mas disolución de hidrato bárico obteniéndose un precipitado de bióxido de bario hidratado que se deja sedimentar y se recoge. Este precipitado es el que tratado por ácido sulfúrico dá el agua oxigenada.

incoloro ó blanco, muy denso (4,5) y muy duro; insoluble en el agua y en los ácidos; el sulfúrico concentrado disuelve una pequeña cantidad; es casi infusible y el calor no le altera; el carbón le reduce á una temperatura elevada convirtiéndole en sulfuro (774); los carbonatos potásico ó sódico le transforman por el calor en carbonato bárico y en sulfato alcalino.

Se prepara precipitando un compuesto soluble de bário por el ácido sulfúrico ó un sulfato soluble.

Sirve en análisis química para determinar cualitativa y cuantitativamente el ácido sulfúrico y la barita: se prepara industrialmente eu grandes cantidades para la fabricación de papeles pintados y de ciertos cartones; en la pintura se le emplea como blanco fijo.

777. Nitrato bárico.—(NO₃)₂Ba".—Cristaliza en octaedros regulares trasparentes ú opacos, incoloro ó blanco, de sabor amargo, bastante denso, soluble en el agua, más en la caliente, insoluble en el alcohol y en el ácido nítrico concentrado; se funde por el calor y después se descompone desprendiendo oxigeno y vapores nitrosos (772) y dejando como resíduo protóxido de bário; es venenoso.

Se prepara tratando el sulfuro ó el carbonato báricos por el ácido nítrico diluido en agua; se desprende hidrógeno sulfurado ó anhidrido carbónico y el nitrato queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Se emplea como reactivo y para preparar la barita,

778. Carbonato de bario.—(witherita).—CO₃Ba".—Se le encuentra en bastante cantidad en Inglaterra. Cristaliza en prismas rectos romboidales, siendo isomorfo con el aragonito (carbonato de calcio); otras veces se presenta amorfo; es blanco, bastante denso, insoluble en el agua, se funde al rojo blanco y se descompone dificilmente por el calor, à no ser que esté mezclado con carbón; el ácido carbónico le convierte en bicarbonato soluble.

Se prepara precipitando una sal soluble de bario por un carbonato alcalino.

Se emplea como reactivo y para preparar algunos compuestos de bario.

779. Caractéres de las sales de bario.—Son casi todas incoloras, de sabor salado, ligeramente ácre y venenosas, las solubles. No precipitan por el ácido elorhidrico, por el sulfhidrico, ni por los sulfuros solubles: con los carbonatos solubles dan precipitado blanco de carbonato bárico: con el ácido sulfúrico y los sulfatos solubles le dan también blanco, pulverulento, muy denso, e insoluble en el agua y en los ácidos; con el hidrofluosilicico precipitan en blanco:

con la disolución de un *cromato* precipitado amarillo de cromato bárico; dan á la *llama del alcohol* un color amarillo verdoso y su *espectro* está caracterizado por varias rayas amarillas y verdosas.

ESTRONCIO.-Sr".

- 780. HISTORIA.—Davy, en 1808, sospechó la existencia de este metal, que ha sido aíslado después por Bunsen y Mathiessen.
- 781. Propiedades y obtención.—No existe libre en la naturaleza y sus compuestos son menos abundantes que los de bario y calcio. Es sólido, amarillo pálido, su densidad 2,5, algo mas duro que el plomo y descompone el agua á la temperatura ordinaria. Sus derivados son muy análogos á los del bario y del calcio.

Se obtiene por la electrolisis de su cloruro, mezclado con sal amo-

niaco.

782 Cloruro de estroncio.—Cl₂Sr".—Cristaliza en agujas largas con tres moléculas de agua; es muy soluble en esta y delicuescente, pero menos que el cloruro cálcico; poco soluble en alcohol é insoluble en el ácido clorhídrico: el calor le hace perder el agua de cristalización, después le funde, descomponiéndose en parte.

Se prepara como el de bario, tratando el sulfuro ó el carbonato por

el acido clorhidrico.

783. Óxidos de estroncio.— Se conoce un protóxido (SrO) llamado estronciana, descubierto por Crawford en 1790, un bióxido (SrO_o) y además un hidrato (SrO_oH_o), muy análogos á los de bario.

784. Sulfato de estroncio.—(calestina).—SO₄Sr."—Se encuentra en la naturaleza en las solfataras de Sicilia y acompañando al yeso: cristaliza en prismas rectos romboidales y es amorfo, incoloro ó blanco, bastante denso, muy poco soluble en el agua y menos en la acidulada.

Se prepara precipitando una sal de estronciana por el ácido sul-

fúrico ó un sulfato soluble.

Su disolución se emplea para distinguir las sales estróncicas de las báricas,

porque precipita à estas y no á aquellas.

785. Nitrato estróncico —(NO₅) Sr.".— Cristaliza en prismas que contienen cinco moléculas de agua ((NO₅) Sr.5H₂O); puede cristalizar también en octaedros regulares anhidros, incoloro, soluble en el agua, insoluble en el alcohol, eflorescente, el calor le descompone de jando como residuo la estronciana.

Se prepara tratando el sulfuro ó el carbonato por el ácido nítrico

diluido

Se emplea en la pirotecnia para preparar los fuegos llamados bengalas.

786. Carbonato de estroncio.—(estroncianita)—CO₃Sr".—Se le encuentra en Escocia, cerca del cabo Stronciau, y en algunos manantiales; cristaliza en prismas rectos romboidales, insoluble en el agua, soluble en la que contiene anhidrido carbónico, dificilmente descomponible por el calor.

Se prepara tratando una sal de estronciana por un carbonato soluble.
787. Caractéres de las sales de estroncio.—Muy pareci-

das á las de bario. No precipitan por el ácido clorhidrico, por el sulfhidrico, ni

por los sulfuros solubles: con los carbonatos dan precipitado blanco de carbonato de estroncio: no le dan con el ácido hidrofluosilícico ni con los cromatos: comunican á la llama del alcohol una coloración roja purpúrea y su espectro se caracteriza por várias rayas, una anaranjada y otras rojas.

CALCIO.—Ca".

Peso atómico.... 40.

788. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA. —Aislado por Davy descomponiendo la cal por la pila; obtenido después por Bunsen y Mathiessen y por Lies-Bodard y Jobin. No existe libre en la naturaleza pero son muy abundantes muchos de sus compuestos, como los carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, etc.

789. Propiedades y obtención. — Es blanco amarillento parecido al bronce, con mucho brillo metálico recien cortado, su densidad 1,6, maleable y fusible al rojo, se empaña muy pronto en el aire húmedo, oxidándose, y arde en el cuando se calienta, con una llama muy brillante, descompone el agua á la temperatura ordinaría desprendiendo bastante calor.

Se obtiene por la electrolisis de su cloruro ó descomponiendo su

yoduro por el sodio en un crisol de hierro.

Compuestos binarios más importantes del calcio.

790. Cloruro de calcio.—Cl₂Ca".—Existe en el agua del mar y de muchos manantiales, acompañando al cloruro de magnesio; en la apatita unido al fosfato tricálcico y en la wagnerita con el fosfato trimagnésico.

Cristaliza en prismas exagonales que contienen seis moléculas de agua ($\mathrm{Cl_2Ca,6H_2O}$), es incoloro, muy delicuescente y muy soluble en el agua, produciendo un descenso de temperatura que puede ser de— 45° cuando se le mezcla con hielo; bastante soluble en el alcohol de cuya disolución cristaliza en láminas que contienen 59 $^{\circ}/_{\circ}$ de alcohol; el calor le deshidrata transformándole primero en una masa porosa muy delicuescente que retiene aún dos moléculas de agua y que se emplea para desecar los gases; al rojo sombra la pierde toda y se funde, pudiendo tenerle en placas delgadas \circ en cilindros, como la potasa y la sosa; la electricidad le descompone.

Se prepara tratando el carbonato cálcico por el ácido clorhídrico; en los laboratorios se utiliza generalmente el resíduo de la obtención del amoniaco, purificándole convenientemente.

Se emplea para desecar los gases y como reactivo.

791. Fluoruro de calcio.—(espato fluor). - FlaCa". Existe

en la naturaleza en bastante abundancia. Cristaliza en cubos incoloros, alguna vez de color amarillo ó violado, insoluble en el agua. Se obtiene por doble descomposición.

Se emplea para preparar el ácido fluorhídrico y algunos fluoruros.

OXIDO DE CALCIO—CaO. (Cal viva)

792. Propiedades.—No existe libre en la naturaleza. Es sólido, amorfo, blanco, de sabor cáustico, su densidad 2,3, infusible aun por el calor de la luz oxhídrica que le hace adquirir un brillo muy intenso; su reacción es muy básica; neutraliza con energía á los ácidos formando las sales correspondientes; cuando se le pone en contacto con el agua se combina con ella para formar un hidrato de calcio:

 $CaO + H_2O = CaO_2H_2$.

Esta combinación se produce con un desarrollo de calor muy considerable (7,5 calorías) desprende vapor acuoso, se hincha y se hiende produciendo alguna vez chasquidos y por último se reduce á polvo (cal apagada); adicionando á esta más agua se forma la lechada de cal; el hidrato cálcico es algo soluble, más en frio que en caliente y esta disolución (agua de cal) puesta en contacto del aire se enturbia porque se forma carbonato cálcico insoluble; es más soluble en agua azucarada; se descompone por el calor perdiendo agua y transformándose en cal viva. Con la sosa forma la cal sodada ó sosada que se emplea en la análisis orgánica.

793. Preparación.—Se prepara en los laboratorios calcinaudo el carbonato ó el nitrato cálcicos puros en un crisol de porcelana ó de platino.

FABRICACIÓN DE LA CAL.—La fabricación en grande de la cal se hace de várias maneras; en algunas localidades establecen hornos provisionales en una escabación poco profunda hecha en el terreno, en la que colocan convenientemente la piedra calera y la leña cuya combustión ha de producir la transformación de aquella en cal (4); otras veces se hace en hornos en los que se obtiene una fabricación regular y permanente; estos hornos pueden ser intermitentes ó contínuos, según que haya que interrumpir la fabricación para descargarles de la cal y cargarles nuevamente de piedra calera ó que pueda extraerse aquella por la parte inferior del horno y á la par cargarle por la superior, sin interrumpir la fabricación.

Los hornos intermitentes suelen tener la forma ovoidea de unos 4 metros de altura y sus paredes están cubiertas de ladrillos refractarios;

⁽¹⁾ Estos hornos rudimentarios reciben en algunos puntos de nuestro país el nombre de tolluezos.

se cargan formando en su parte inferior una bóveda con trozos grandes de piedra y encima de esta se ván colocando trozos cada vez más pequeños; el fuego se aplica debajo de la bóveda y la corriente de aire se establece por los huecos que dejan entre sí los trozos de piedra, cuya corriente arrastra consigo el vapor de agua y el anhidrido carbónico que se desprenden de la piedra calera; al principio se calienta poco después se eleva la temperatura al rojo vivo y se conoce que la operación ha terminado cuando la llama sale por la parte superior del horno sin producir humo

Los hornos contínuos tienen la forma de dos conos truncados unidos por sus bases menores, cuya altura es de unos 8 metros; se cargan de la misma manera que los anteriores y el fuego se aplica en un principio debajo de la bóveda hasta que la piedra que ocupa la parte más inferior adquiere la temperatura del rojo; después se emplea para continuar la acción del calor un hogar lateral que comunica con el horno por tres aberturas situadas en un mismo plano; la extracción de la cal se efectúa por una abertura que hay cerca del fondo y se reemplaza por nuevos materiales que se echan por la boca superior.

794. APLICACIONES. - En los laboratorios se emplea como reactivo tanto en el estado sólido como en el de agua de cal; se utiliza en la preparación del amoniaco y de otros cuerpos. Sus aplicaciones en las artes y en la industria son muy numerosas é importantes; es la base de los morteros y cementos que se emplean en las construcciones; como las cualidades de las cales empleadas en estas son diversas según las condiciones en que han de estar colocadas, de ahí la división que se hace de aquellas en cales aéreas ú ordinarias y cales hidráulicas; las primeras son las que se emplean en las construcciones ordinarias, las segundas en las que se hacen debajo del agua ó en sitios muy expuestos á la acción de esta. Las cales ordinarias ó aereas á su vez se subdividen en grasas y secas según sus cualidades; las cales grasas proceden de la calcinación de carbonatos cálcicos casi completamente puros, son blancas, desprenden gran cantidad de calor al apagarlas, se hinchan mucho, aumentando su volumen 2 á 3 veces y mezcladas con agua dán una masa suave y untuosa; las cales secas resultan de carbonatos cálcicos muy impuros por lo que contienen magnesia, óxido de hierro, alúmina y sílice; su color es agrisado, desprenden poco calor, apenas aumentan de volumen al apagarse y forman con el agua una masa poco adherente.

Se llaman hidráulicas á las cales que se endurecen dentro del agua, formando masas sólidas tan duras que se necesita un choque muy fuerte para romperlas, separándose en fragmentos de estructura escamosa; su color es amarillento y al apagarlas no aumentan apenas de volúmen, ni producen gran elevación de temperatura. Se obtienen por la calcinación de piedras caleras que contengan de 10 á 30 $^{0}/_{0}$ de arcilla; pueden obtenerse también calcinando reunidas mezclas de cretas puras con ún 25 $^{0}/_{0}$ de arcilla.

Las cales que acaban de darse á conocer rara vez se emplean solas, sino mez-

cladas con arena en proporciones diversas constituyendo los llamados morteros, que sirven para unir los materiales empleados en las construcciones. Los morteros serán aéreos ú ordidarios ó hidráulicos según que se emplean para formarles una ú otra clase de cal; los hidráulicos pueden prepararse también mezclando cales grasas con arcillas cocidas, tales como ladrillos, tejas y restos de loza pulverizados ó bién rocas volcánicas como las pouzzolanas que son arcillas porosas de orígen volcánico.

La adición de la arena en los morteros ordinarios tiene por objeto evitar que al secarse la cal, si se emplease sola, queden los intersticios que se producen por la contracción que experimenta, facilitando al mismo tiempo la adherencia entre aquellos y los materiales, adherencia tanto mayor cuanto más se va carbonatando la cal que es lo que ocasiona su endurecimiento. En los morteros hidráulicos se produce otra acción diferente que consiste en la formación de un silicato doble de aluminio y calcio ó un silicato cálcico y á la par algo de aluminato cálcico, cuerpos muy duros é insolubles.

Se conocen un bióxido de cálcio (CaO₂), un monosulfuro (SCa), conocido con el nombre de fósforo de Cantón, por la propiedad de lucir en la oscuridad cuando ha estado durante algún tiempo á los rayos solares, y vários polisulfuros. Existe también un fosfuro de calcio, cuerpo sólido amorfo, agrisado al que se atribuye la fórmula Ph₂Ca₂ que tiene la propiedad de dar hidrógeno fosforado expontáneamente inflamable cuando se le trata por agua, y fosfamina tratado por el ácido clorhidrico (386); se le prepara tratando la cal viva por el fósforo á temperatura elevada.

Sales antigenas de calcio.

795. Hipoclorito de calcio.—(ClO)₂Ca".—Rara vez se prepara esta sal pura, que cristaliza en agujas y que se obtiene neutralizando el hidrato cálcico por el ácido hipocloroso. Generalmente se la tiene formando parte del producto industrial conocido con el nombre de cloruro de cal, formado por la unión del hipoclorito cálcico, con cloruro de calcio y algo de cal; se presenta bajo la forma de un polvo blanco, de sabor cáustico y clorado á la vez, soluble en el agua; se descompone por el calor transformándose en cloruro y clorato:

 $3(ClO)_2Ca = (ClO_3)_2Ca + 2Cl_2Ca$.

Este cuerpo no es en realidad una mezcla de hipoclorito y de cloruro, sinó más bien una sal mixta derivada de la sustitución del hidrógeno de una molècula de ácido clorhídrico y de otra de ácido hipocloroso, por un átomo de calcio:

 $2\binom{\text{ClO}}{\text{Cl}} > \text{Ca''} = \text{Cl}_2\text{Ca''} + (\text{ClO})_2\text{Ca''}$ tratado por el alcohol, que disuelve al cloruro, no cede nada á aquel.

Descolora rápidamente á las materias colorantes orgánicas porque desprende fácilmente cloro, procedente de la descomposición del ácido hipocloroso; hervida su disolución con un peróxido, como el de cobalto, el de niquel, etc., se transforma en cloruro cálcico y desprende oxigeno (pág. 122): los ácidos le descomponen desprendiendo cloro.

Se prepara dirigiendo una corriente de gás cloro sobre calapagada:

$$4Cl + 2CaO_2H_2 = Cl_2Ca + (ClO)_2Ca + 2H_2O.$$

En la industria se le obtiene haciendo llegar el cloro á unas càmaras donde se coloca convenientemente la cal apagada ó á una lechada de cal si se le quiere tener en disolución.

El cloruro de cal tiene numerosas aplicaciones; en los laboratorios se le emplea para preparar algunos cuerpos; en Medicina como desinfectante por la facilidad con que deja libre el cloro (cada kilógramo de cloruro unos 110 litros de cloro) por la acción de los ácidos aún los menos enérgicos, como el carbónico del aire; en esto se funda también su empleo como descolorante en muchas industrias, en las que es necesario el cloro cuerpo difícil de transportar y de conservar por su estado gaseoso; hoy se consumen grandes cantidades de cloruro de cal en las fábricas de papel, en el blanqueo de ciertos tejidos, en el lavado de las ropas blancas (conociéndosele con el nombre vulgar de polvos de gás), etc.

El valor de este producto en el comercio depende de la cantidad de cloro que puede suministrar y como por sus condiciones físicas se presta fácilmente á que se le adultere con ciertas sustancias puede determinarse su valor por varios procedimientos que constituyen lo que se conoce en la ciencia con el nombre de clorometría.

796. Clorometría.—El procedimiento clorométrico más empleado en la práctica se funda en la propiedad que tiene el cloro de oxidar al ácido arsenioso en presencia del agua, transformándole en ácido arsénico:

$$AsO_5H_5 + 2Cl + H_9O = AsO_4H_5 + 2ClH.$$

Se prepara la disolución normal de ácido arsenioso pesando 4,436 gramos de anhidrido arsenioso puro (que es la cantidad de este cuerpo equivalente á la de ácido arsenioso que se transforma en ácido arsénico con un litro de cloro); se les disuelve en 30 gramos de àcido clorhídrico diluido en su volúmen de agua destilada y se añade después la cantidad de ésta necesaria para completar un litro; cada centímetro cúbico de este líquido representará 1 c.c. de gás cloro. Para apreciar cuando ha terminado la oxidación del ácido arsenioso, se tiñe el líquido de azul con una disolución de añil de la que se adicionan unas gotas al que se emplea para cada ensayo.

Cuando se vá á ensayar un cloruro se toman porciones de él de varios puntos de su masa, se mezclan intimamente y de la mezcla se pesan fo gramos que se trituran en un mortero añadiendo agua para formar una lechada que se vá vertiendo en una probeta graduada de 1 litro; se lava el mortero con agua que se añade á la probeta y se completa el litro con la cantidad necesaria de agua; se agita para que el líquido se haga homogéneo, se deja en reposo después para que se deposite la cal que siempre contienen los clorures

y con el líquido trasparente se llena una bureta de Gay-Lussac, para verterle gota á gota sobre un volúmen conocido (10 c. c.) de la disolución del ácido arsenioso, préviamente teñida de azul con el añil; cuando al añadir una gota de la disolución del cloruro desaparezca el color azul del líquido, es prueba de que ha terminado la operación y por el volúmen consumido se calcula fácilmente la cantidad de cloro que hay en los 10 gramos de cloruro y por lo tanto en un kilógramo.

797. Sulfato cálcico.—SO₄Ca".—Es un cuerpo muy abundante en la naturaleza encontrándosele anhidro (anhidrita ó karstenita) y combinado con dos moléculas de agua (espejuelo); también se halla disuelto en casi todas las aguas y las que le contienen en gran cantidad se llaman *selenitosus*; existe en las cenizas de los vegetales y en muchas sustancias animales, como la sangre, el jugo pancreático, los huesos raquíticos, etc.

El hidratado se presenta generalmente en cristales trasparentes que son prismas romboidales, otras veces en láminas fibrosas y otras en cristales pequeños entrecruzados que forman masas blancas y opacas (alabastro yesoso). Es incoloro, si bién algunas veces tiene colores diversos debidos á sustancias estrañas: sabor ligeramente amargo apenas perceptible; su densidad 2,3; es blando, se deja rayar por la uña; poco soluble en el agua (1 litro de agua à 38º disuelve 2,14 gr.); sus disoluciones acuosas se enturbian cuando se las calienta; se disuelve mejor en el agua acidulada por el ácido clorhídrico ó el sulfúrico y también en las disoluciones saturadas de sal común ó de hiposulfito sódico; es insoluble en el alcohol. A 120º el sulfato cálcico cristalizado pierde las dos moléculas de agua, se vuelve blanco y opaco, constituvendo entonces el yeso; calentándole á 150º dentro de agua, se vuelve también anhidro; á una temperatura superior á 160° y sobre todo al rojo, pierde la propiedad de combinarse nuevamente con el agua; al rojo vivo se funde sin descomponerse. Cuando el yeso no se ha calentado à más de 120º y se le pone en contacto del agua, de manera que forme una papilla casi líquida, se transforma bien pronto, aumentando de volúmen y de temperatura, en una masa sólida y dura de sulfato cálcico hidratado, constituida por la reunión de cristales pequeños entrecruzados; en esta propiedad se funda el empleo de este cuerpo para las construcciones y para reproducir algunos objetos por medio de moldes.

Se prepara en los laboratorios precipitando una sal de calcio por el ácido sulfúrico ó por un sulfato soluble. En la industria sometiendo á una temperatura conveniente el sulfato cálcico natural, en hornos apropiados para calcinarle lentamente.

Se emplea como reactivo: tiene numerosas aplicaciones en la industria y en las artes, sirviendo entre otros usos para preparar los estucos (1); también se aplica

algunas veces en agricultura.

798. Nitrato de calcio. — (NO₃)₄Ca". — Forma la mayor parte de las eflorescencias salitrosas que se hallan sobre el suelo y las paredes de las cuevas y de los establos húmedos y existe en disolución en las aguas de algunos manantiales. Cristaliza, aunque difficilmente, en prismas exagonales que contienen cuatro moléculas de agua, es muy delicuescente y soluble en ½ de su peso de agua y en su peso de alcohol hirviendo; á 44° experimenta la fusión acuosa y á mayor temperatura se descompone; si antes de terminar su descomposición se deja enfriar la masa se obtiene una sustancia fosforescente como el sulfuro de calcio (fósforo de Baudoum). Se prepara con el carbonato cálcico y el ácido nitrico.

Sirve para obtener la cal pura.

799. Fosfatos de calcio.— Se conocen tres, á saber: el fosfato tricálcico ((PhO₄)₂H₂Ca₃), el bicálcico ((PhO₄)₂H₂Ca₃) y el monocálcico ((PhO₄)₂H₄Ca). El fosfato tricálcico existe en la naturaleza constituyendo varios minerales (fosforita, apatita, etc.), en las cenizas de casi todas las sustancias vegetales, constituyendo la mayor parte de la materia inorgánica de los huesos y en casi todos los líquidos y tejídos de la economía animal. Es sólido, generalmente amorfo, blanco, insoluble en el agua, fusible á una temperatura muy elevada; los ácidos le transforman en fosfato monocálcico ó sea el llamado fosfato ácido de calcio ó superfosfato de cal.

Los fosfatos tricálcicos que existen en la naturaleza se emplean para transformarles en superfosfatos (que tanto uso tienen hoy para la fabricación de abonos) tratándoles en aparatos convenientes por ácido sulfúrico de 50° B.6 (2).

El fosfato bicálcico, llamado también fosfato neutro de calcio (PhO₄HCa) es sólido, cristaliza con dos moléculas de agua en cristales muy pequeños y blancos, es insoluble ó muy poco soluble en el agua. Se prepara tratando una disolución de fosfato bisódico por otra de cloruro cálcico:

$$PhO_4HNa_2 + Cl_2Ca = 2ClNa + PhO_4HCa$$
.

⁽¹⁾ Los estucos se hacen hidratando ó apagando el yeso con agua de cola, con lo que adquiere una dureza grande y es susceptible de pulimento; si se añaden á la masa ciertos óxidos coloreados se obtienen estucos que imitan á los mármoles. También se puede emplear con el mismo objeto una disolución de alumbre al 12 por 100, recibiendo entonces la masa el nombre de yeso alumbrado.

⁽²⁾ A esto se debe la gran importancia que han adquirido las minas de fosforita de Logrosan, provincia de Caceres; las de esparraguina de Jumilla (Murcia) y las de apatita de la provincia de Almería.

El fosfato monocálcico ó fosfato ácido de cal, es sólido, cristaliza en láminas romboidales de aspecto nacarado, su sabor es muy ácido, se disuelve en el agua; el calor le transforma en metafosfato cálcico (351). Se prepara tratando el fosfato tricálcico por el ácido sulfúrico ó por el fosfórico.

Estos tres fosfatos se emplean en Medicina; el monocálcico se emplea en grandes cantidades para la fabricación del fósforo y de los abonos.

soo. Carbonato cálcico.—Co₃Ca".—Son muy numerosas las variedades que existen en la naturaleza; cristalizado en romboedros constituye el espato de Islandia; en prismas rectos rectangulares forma el aragonito; los mármoles son carbonato de calcio coloreado por diversas sustancias minerales ú orgánicas; el alabastro calcáreo, la creta, las piedras titográficas y las calizas, son otras tantas variedades de esta sal. Existe en las cenizas de todas las sustancias vegetales y en casi todos los líquidos y tejidos animales, como la orina, los huesos, los tubérculos cretáceos, etc.

Se presenta unas veces cristalizado é incoloro y otras amorfo y blanco, sin sabor alguno, de dureza, estructura y densidad muy variables; insoluble en el agua, el calor le descompone desprendiéndose anhidrido carbónico y quedando como resíduo óxido de calcio. Se combina con el ácido carbónico transformándose en bicarbonato cálcico que es soluble en el agua, pero calentando esta disolución se desprende anhidrido carbónico y se deposita el carbonato cálcico; lo mismo sucede cuando éste se encuentra disuelto en aguas cargadas de ácido carbónico merced á una presión superior á la de la atmósfera, si aquella disminuye por cualquiera causa; estos hechos explican la formación de las incrustaciones calcáreas y de las estalactitas y estalagmitas. Se combina con el hidrato de calcio para formar un hidrocarbonato y conotros carbonatos forma sales dobles. Se prepara precipitando una sal de calcio por un carbonato soluble.

Las diversas variedades naturales de esta sal tienen muchas aplicaciones; unas se emplean en las construcciones, otras para objetos de adorno (mármoles), las cretas se emplean para pulimentar ciertos metales, etc.

SO1. Caractéres de las sales de calcio.—Son generalmente incoloras, de sabor picante ligeramente amargo; la mayor parte insolubles en el agua.

No precipitan por el ácido clorhídrico, por el sulfhídrico, ni por los sulfuros solubles: con los carbonatos alcalinos dán precipitado blanco pulverulento de car-

bonato cálcico; con el ácido sulfúrico y los sulfatos solubles precipitan en blanco las disoluciones concentradas, pero no las diluidas por ser el sulfato cálcico algo soluble en el agua; en éstas se le hace aparecer agregando un poco de alcohol: con el oxalato amónico dán un precipitado blanco de oxalato cálcico, insoluble en el agua y en el ácido acético, pero soluble en los ácidos minerales diluidos: comunican á la llama del alcohol un color amarillo-rojizo y dán un espectro caracterizado por varias rayas unas verdes y otras anaranjadas.

SECTINDO GRUPO.

802. El magnesio, el zinc y el cadmio forman un grupo muy natural; sus propiedades difieren de las que caracterizan á los metales del grupo anterior y del siguiente, pero esto no obstante tienen algunas analogías con ellos que vienen á servir de lazo de unión entre dichos grupos. Los óxidos de estos tres metales son insolubles en el agua y son bases menos enérgicas que las alcalino-térreas.

MAGNESIO .- Mg".

Peso atómico... 24.

- 803. HISTORIA.—Aislado por Bussy en 1831, empleando un procedimiento ideado algunos años antes por Wöhler. En 1855 le obtuvieron en mayor cantidad Bunsen y Mathiessen, por la electrolisis de su cloruro. Posteriormente Sainte-Claire Deville y Caron han modificado el procedimiento de Bussy de tal manera que han hecho muy fácil la obtención del magnesio.
- **804.** Estado en la naturaleza.—Nó se le encuentra libre; muchos de sus compuestos son muy abundantes en la naturaleza, como se dirá al estudiarlos.
- so 5. Propiedades.—Es un metal blanco argentino, poco denso (1,75), no muy duro, poco tenáz y dúctil y algo maleable; se funde á unos 1000° pudiéndosele destilar en una corriente de gás hidrógeno á una temperatura algo mayor; es electro-positivo y desaloja á otros muchos de sus combinaciones; el aire no le altera á la temperatura ordinaria cuando está seco, pero sí cuando está húmedo; al rojo arde con una llama blanca muy brillante y rica en rayos químicos, por lo que puede reemplazar á la luz solar en la fotografía; la intensidad de la llama del magnesio es debida á la formación de su óxido que es infusible, se pone incandescente y brilla mucho; descompone el agua á una temperatura superior á la ordinaria.
- 806. Obtención.—Se puede preparar por la electrolisis de su

cloruro fundido, pero se obtiene más fácilmente descomponiendo este por el sodio en un crisol de barro calentado al rojo, en el cual se coloca una mezcla de seis partes de cloruro magnésico anhidro, una de cloruro potásico, una de sodio cortado en fragmentos y una de fluoruro cálcico; se tapa y cuando ha terminado la reacción muy viva que se produce, se separa del fuego y se agita la masa durante el enfriamiento con una varilla de hierro para que el metal se reuna en un solo botón, en la superficie de aquella; separado de la escoria, se destila en una corriente de hidrógeno para tenerle completamente puro. Hoy se sustituye el cloruro de magnesio por el cloruro doble de magnesio y sodio.

80%. APLICACIONES,—En Química toxicológica se le emplea para el reconocimiento de algunos metales á los que desaloja de sus compuestos y para la preparación del hidrógeno puro en el aparato de Marsh. Su llama se emplea como foco luminoso para ciertas aplicaciones y al efecto se construyen unas lámparas especiales en las que se quema alambre ó cinta de magnesio; la luz del magnesio es muy rica en rayos químicos y su intensidad tal que Bunsen ha demostrado que un decígramo de magnesio ardiendo en oxígeno puro, produce una luz equivalente á 110 bujías aunque la superficie de incandescencia sea de 7 á 8 veces más pequeña que la de la llama de una bujía.

Compuestos mas importantes que forma el magnesio.

de casi todos los manantiales llevan en disolución este cuerpo; se le encuentra unido al cloruro de potasio en Stassfurt, constituyendo la carnalita, y en otros minerales. Se presenta en láminas nacaradas, incoloro, de sabor amargo, delicuescente y muy soluble en agua fria; su disolución concentrada convenientemente, deja depositar cristales que son prismas romboidales con seis moléculas de água y muy delicuescentes; se descompone por el calor desprendiendo ácido clorhidrico y dejando magnesia, á lo que se debe la existencia de este cuerpo en los resíduos de evaporar casi todas las aguas; se disuelve algo en el alcohol y es fusible; se combina con otros cloruros para formar cloruros dobles. Se prepara tratando el carbonato magnésico por el ácido clorhidrico; concentrando el líquido convenientemente cristaliza; pero no es posible tenerle anhidro por la acción directa del calor sobre el hidratado, porque se descompone como se ha dicho; para obtenerle en

ese estado se le une al cloruro amónico y la sal doble se evapora sin descomponerse y calentando después el resíduo, se volatiliza la sal amoniaco y queda el cloruro magnésico anhidro.

Se emplea alguna vez como reactivo.

blanco, insipido, muy ligero (2,3), insoluble en el agua é infusible; sometido al rojo brilla mucho; es una base bastante poderosa; sometida à la acción del agua, cuando no ha experimentado una calcinación muy fuerte, se combina con ella sin desarrollo apreciable de calor y forma un hidrato (MgO₂H₂) que existe cristalizado en la naturaleza, que es algo soluble, dando al agua una ligera reacción alcalina, y absorbe el anhidrido carbónico para formar un hidrocarbonato; cuando se la calcina fuertemente pierde la propiedad de unirse con aquella y se disuelve con mucha lentitud aún en los ácidos enérgicos. Se prepara calcinando el hidrocarbonato de magnesio á una temperatura inferior al rojo, ó el nitrato magnésico. Precipitando una sal soluble de magnesio por un álcali se obtiene el hidrato amorfo.

Se emplea en Medicina para combatir las acedías, como purgante y como contraveneno del ácido arsenioso; debe preferirse la calcinada á poca temperatura.

810. Sulfato de magnesio.—(sulfato de magnesia, sal catártica).-SO,Mg". - Este cuerpo es conocido con los nombres de sal de la Higuera, de Vaciamadrid, de Epsom (Inglaterra) de Sedlitz (Bohemia) por hallarse en dichas localidades, así como en otras muchas de España y del estranjero, ya en estado sólido, formando distintos minerales, ya disuella en el agua. Cuando está anhidro es amorfo, blanco, de sabor amargo y salado muy desagradable; se disuelve en el agua y de esta disolución cristaliza con siete moléculas á la temperatura ordinaria, en prismas romboidales, incoloros y eflorescentes (SO,Mg",7H,0), con 12 à la de 0° y con 6 à la de 30°. El calor le hace perder el agua de cristalización, reteniendo solo una molécula á 132º, que la pierde à 210° quedando anhidro; al rojo se funde y á una temperatura más elevada se descompone desprendiendo anhidrido sulfúrico y dejando magnesia libre y cristalizada. Tiene tendencia á unirse con otros sulfatos para formar sulfatos dobles, de los que algunos se hallan en la naturaleza.

Se prepara tratando el carbonato magnésico por el ácido sulfúrico. Sometiendo á la evaporación las aguas que le llevan disuelto cristaliza y se le purifica por repetidas cristalizaciones. Se emplea como reactivo en Química, en Medicina como purgante y en Farmacia para preparar el hidrocarbonato de magnesio.

S11. Fosfatos de magnesio. — Se conocen vários orthofosfatos sencillos de constitución igual à los de calcio; les hay además dobles, de los que debe mencionarse el fosfato amónico-magnésico (PhO₄(NH₄)Mg",6H₂O) porque es el cuerpo que se forma cuando se precipita una sal magnésica amoniacal por un fosfato alcalino, cuya reacción sirve para determinar cualitativa y cuantitativamente el ácido fosfórico y la magnesia. Este fosfato sometido á la acción del calor se transforma en pirofosfato de magnesio (Ph₂O₂Mg₂") en cuyo estado se pesan aquellos cuerpos en análisis cuantitativa:

$$2(PhO_4(NH_4)'Mg'',6H_2O) = Ph_2O_7Mg_2 + 2NH_5 + 13H_2O.$$

El fosfato amónico-magnésico existe en algunos líquidos de la economía animal y forma cálculos urinarios cuando por cualquiera causa se deposita en la vejiga de la orina.

- 812. Carbonato de magnesio.—CO.Mg".—Existe en la naturaleza formando la giobertita; unido al carbonato cálcico constituve las dolomias. Cristaliza en romboedros parecidos á los del espato de Islandia; es incoloro ó blanco, insoluble en el agua, el calor le descompone dejando en libertad la magnesia; se combina con el ácido carbónico para transformarse en bicarbonato soluble: por esta razón se encuentra este cuerpo en muchas aguas de las que se deposita cuando se las calienta ó cuando se desprende de ellas el anhidrido carbónico por una causa cualquiera, formando incrustaciones, estalactitas, etcétera. Forma con el hidrato de magnesio un hidrocarbonato (3CO-Mg, MgO, Ho, 3Ho) que es la magnesia alba de los farmacéuticos y que se prepara tratando una disolución de sulfato de magnesio por un esceso de carbonato sódico, en caliente, recogiendo el precipitado, lavandole y desecandole. El carbonato de magnesio forma con los de otros metales, carbonatos dobles, algunos de los cuales son minerales muy importantes.
- **813.** Silicatos de magnesio.—Existenen la naturaleza varios silicatos de magnesio, como por ejemplo el talco, la serpentina, la espuma de mar etc., cuyo estudio corresponde más bién á la Mineralogía.
- **S11.** Caractéres de las sales de magnesio.—Son por regla general incoloras 6 blancas, de sabor amargo desagradable y de solubilidad muy diversa.

No precipitan por el ácido clorhídrico, por el sulfhidrico, ni por los sulfuros solubles: con los carbonatos neutros solubles dan precipitado blanco: con los carbonatos ácidos (bicarbonatos) no precipitan a no ser que se calienten los líquidos para desprender anhidrido carbónico: con la potasa dan precipitado blanco de

ZING. 425

hidrato de magnesio; con el ácido oxálico y los oxalatos precipitan igualmente en blanco; estos precipitados no se forman cuando á las sales de magnesio se las adiciona una sal amónica, porque se forman sales dobles amónico-magnésicas, solubles casi todas ellas: con los ortfhofosfatos alcalinos, en presencia del amoniaco, dan estas sales un precipitado cristalino de fosfato amónico-magnésico, cuya formación se favorece agitando el líquido.

ZINC .- Zn'

Peso atómico. 65.

- 815. HISTORIA Este metal fué conocido por los chinos antes que por los europeos, que no le conocieron hasta que fué importado de aquel pais después del siglo XII, con el nombre de estaño de la India; en 1770 fueron introducidos en Inglaterra los procedimientos empleados en China para extraer el zinc y desde entonces hasta nuestros dias la esplotación de este cuerpo ha ido aumentando considerablemente.
- **816.** Estado en la naturaleza.—Los dos minerales de zinc mas abundantes son el sulfuro (blenda) y el carbonato (calamina) que se encuentran en muchas localidades de Europa y de Asia.
- 817. Propiedades.—Cristaliza en prismas exagonales ó en dodecaedros romboidales; su color es blanco azulado y su densidad 6,86 que puede elevarse á 7,215 cuando está laminado; tiene una blandura especial merced á la cual embota las limas cuando se le somete á su acción; se le puede estender en láminas á la temperatura ordinaria, pero es algo quebradizo, siendo necesario laminarle á la dé 150º para que no se rompa, cuidando mucho de que no llegue á 200º porque vuelve á hacerse tan frágil que se le puede pulverizar en un mortero; es muy poco ductil; se funde á 410º y se volatiliza á 1040º.

Es combustible, calentado al rojo en contacto del aire arde con una llama blanca muy brillante, de cuyo hecho sacan partido los pirotécnicos para ciertos fuegos de artificio; se combina directamente con el cloro, bromo y yodo, formando las sales halógenas correspondientes; el oxígeno y el aire húmedo le oxidan, pero nada mas que superficialmente puesto que se cubre de una capa de óxido ó de hidrocarbonato, insolubles, que preservan al resto del metal de la oxidación; con el azufre no se combina sinó cuando ambos cuerpos están en estado de vapor y entonces lo hacen hasta con detonación; de lo contrario manifiestan tan poca afinidad que se puede destilar el azufre en vasijas de zinc; el selenio, el fósforo, el arsénico y otros metaloides, se unen tam-

bién directamente con este metal: forma algunas aleaciones muy importantes. Descompone el agua por cima de 100º desprendiendo hidrógeno; el zinc puro es atacado con dificultad por los ácidos débiles y aún por los enérgicos diluidos en agua, á la temperatura ordinaria, á no ser que se opere en vasijas metálicas; en cambio el zinc impurificado por otros metales, como le sucede al del comercio se disuelve con rapidez en dichos ácidos desprendiendo hidrógeno y formándose la sal correspondiente, cuyo fenómeno se atribuye á una acción eléctrica desarrollada por el contacto del zinc con otro metal en el seno de un líquido ácido; á temperaturas elevadas es atacado por los referidos cuerpos. Las reacciones que se desarrollan por la acción del zinc sobre los ácidos son muy variadas y generalmente se deben á reducciones producidas, ya por el hidrógeno que se desprende, ya por el metal mismo. También puede actuar sobre algunos hidratos metálicos con desprendimiento de hidrógeno v sobre muchas sales desalojando al metal que las forma.

S18. Extracción.—Los dos únicos minerales que se explotan para extraer el zinc son la blenda y la calamina, y la metalurgia de este metal está fundada en trasformar aquellos dos minerales en óxido y en la reducción de este por el carbón. Sometido el sulfuro á la tostación desprende gás sulfuroso y se convierte en óxido; calcinada la calamina pierde anhidrido carbónico quedando también convertida en óxido de zinc; calentando éste con carbón se forma óxido de

carbono y el zinc queda libre.

Los procedimientos para practicar esta operación varían y son por ascensum ó por descensum según que el zinc se recoga en recipientes situados encima ó debajo del punto en que se verifica la reducción de su óxido.

En el procedimiento empleado en Bélgica (en las fábricas de la Vieille-Montagne) se hace la réducción del óxido de zinc en tubos a (fig. 418) de barro refractario cerrados por uno de sus extremos; à la boca de aquellos se adapta una alargadera cónica de hierro fundido b y á esta á su vez otra también conica c de palastro, que es en la que se condensa el zinc, abierta por el vertice para dar salida á los gases. Generalmente se colocan en fila 48

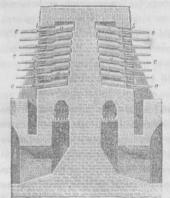


Fig. 118.—Procedimiento belga para la extracción del zinc.

de estos tubos en cada horno y estos se disponen de modo que cuatro de ellos comuniquen con una misma chimenea,

En Silesia se emplean retortas, que tienen la forma de muflas que comunican con unos recipientes en los que se condensa el zinc. En Inglaterra la reducción del óxido de zinc se efectúa en crisoles que tienen un orificio en su fondo al que está adaptado un tubo cerrado con un tapón de madera que al carbonizarse dá salida á los vapores de zinc que se condensan en un recipiente colocado debajo; por eso se llama á este procedimiento, por descensum.

Purificación del zinc.—El zinc extraido industrialmente y que circula en el comercio no es puro; contiene generalmente arsénico, carbono, hierro, plomo, cobre y cadmio y es necesario purificarle para poderle emplear en los laboratorios en ciertas reacciones; se le purifica destilándole para separar gran parte de los cuerpos que le acompañan, que son fijos ó menos volátiles que él, pero hay alguno, como el arsénico, que es volátil y no se separa por la destilación; es necesario para separarle fundirle con nitro á fin de oxidar el arsénico. El mejor medio de tener zinc puro consiste en reducír el óxido puro por el carbón ó descomponer el sulfato por la electricidad.

819. APLICACIONES.—En los laboratorios sirve para preparar el hidrógeno y como reductor. Las artes y la industria le emplean libre y en aleación; con él se construyen muchos objetos usados en la economía doméstica; sirve para formar las cubiertas de algunos edificios porque es más ligero que otras cubiertas y porque se oxida solo superficialmente, aunque tiene la desventaja de ser combustible; para cubrir por vía galvánica al hierro y otros metales oxidables, para lo cual se les introduce en un baño de zinc, que cubriendo al hierro le preserva de la oxidación aún en el caso de que se quede al descubierto en algún punto porque el zinc es electro-positivo respecto al hierro y sobre él se dirigirá el oxígeno.

Compuestos más importantes que forma el zinc.

820. Cloruro de zinc.—Cl₂Zn.—Es sólido, cristaliza en octaedros que contienen una molécula de agua (Cl₂Zn,H₂0); es muy soluble en ella yen el alcohol y delicuescente; por el calor pierde el agua; à 250° se funde sin descomponerse y por enfriamiento se transforma en una masa blanca que es cloruro anhidro; al rojo se volatiliza; forma combinaciones con el amoniaco y con los cloruros alcalinos; sus disoluciones tienen la propiedad de disolver la seda. Se prepara tratando el zinc por el ácido clorhidrico (124) ó haciendo actuar el cloro sobre el metal.

Se emplea en los laboratorios como deshidratante y para otros usos; en Me-

dicina como cáustico y como antiséptico en los embalsamamientos; para conservar muchas sustancias orgánicas vegetales, como las maderas; mezclado con sulfato bárico, óxido de zinc y almidón forma una especie de estuco muy duro.

821. Óxido de zinc. — ZnO. — Este cuerpo fué conocido con los nombres de flores de zinc, lana y algodón filosófico, nihil album, pómpholis. Es sólido, pulverulento, blanco, insoluble en el agua, calentado al rojo toma color amarillento volviendo à ser blanco por el enfriamiento, no se funde, ni se volatiliza, neutraliza à los ácidos con bastante energia, el hidrógeno le reduce dificilmente y el carbón lo hace à una temperatura elevada; forma con el agua un hidralo de zinc (ZnO₂H₂) muy parecido al de magnesio y él es también análogo à la magnesia; se combina con algunos óxidos metálicos para formar óxidos dobles, de los que algunos existen en la naturaleza; con el cloruro de zinc forma un oxicloruro que es una masa compacta empleada en la pintura; el amoniaco le disuelve.

Se prepara el óxido de zinc calcinando el carbonato ó el nitrato, si se le quiere tener mas compacto. Precipitando una sal soluble de este metal por un álcali, que no esté en esceso, se obtiene el hidrato zíncico, que desecado se transforma en óxido. En la industria se preparan grandes cantidades de este cuerpo quemando el vapor de zinc en el oxígeno del aire y condensando el óxido en grandes cajas dispuestas convenientemente.

Muy empleado en la pintura en sustitución del albayalde, porque no se ennegrece como este por las emanaciones sulfhídricas y su fabricación es menos peligrosa que la de aquel, pero tiene la desventaja de que cubre menos y que resiste también menos la intemperie; mezclado con una disolución de nitrato cobáltico y calentando la mezcla al rojo dá una masa verde (verde de Rihnmann).

822. ¹Sulfaro de zinc.—SZn.—Se halla en la naturaleza constituyendo la *blenda*. Cristaliza en prismas exagonales ó en octaedros regulares; obtenido por precipitación es amorfo, blanco, insoluble en el agua, calentado en contaclo del oxígeno se transforma en óxido, los ácidos le atacan fácilmente, no se disuelve en los sulfuros alcalinos,

Se puede preparar por via seca sometiendo à la acción del calor una mezcla de óxido de zinc, carbón y azufre y por vía húmeda precipitando una sal de zinc por un sulfuro soluble. Si se le quiere obtener cristalizado no hay más que calentar hasta fusión una mezcla de sulfato de zinc, sulfuro de barió y espato fluor, ó dirigir una corriente de hidrógeno sobre el sulfuro amorfo á una temperatura elevada.

\$23. Sulfato de zine (vitriolo blanco).—\$0₄Zn".—Cristaliza en prismas romboidales con siete moléculas de agua de cristalización (\$0₄Zn",7H₂O) isomorfos con el sulfato magnésico y eflorescentes; es blanco, de sabor estíptico, soluble en el agua, más en la caliente y muy poco en el alcohol; calentado experimenta la fusión acuosa, después pierde seis moléculas de agua y à 240° queda anhidro; à mayor temperatura se descompone desprendiendo gas sulfuroso y oxígeno y dejando como residuo óxido de zinc; esta descomposición se ha utilizado para obtener el oxígeno en grandes cantidades; forma compuestos con el amoniaco y sulfatos dobles con los sulfatos alcalinos.

Se prepara en los laboratorios tratando por el ácido sulfúrico diluido, el zinc (pág. 84), su óxido ó su carbonato.

En la industria, tostando el sulfuro natural à un calor moderado para que se sulfate; tratando el producto de la tostación por agua, evaporando la disolución hasta sequedad y calcinando el resíduo para descomponer el sulfato ferroso, tratándole después por agua para disolver el sulfato zíncico y separarlo del óxido férrico; concentrando la disolución, cristaliza.

Se emplea en Medicina y en la industria.

- **824.** Carbonato de zinc.—CO₃Zn".—Se encuentra en la naturaleza (*smithsonita*, *calamina*) generalmente unido á otros carbonatos y al silicato de zinc. Es sólido, cristaliza en romboedros como los carbonatos cálcico y magnésico; se presenta también amorfo, blanco, insoluble en el agua y se descompone por el calor desprendiendo anhidrido carbónico; se combina con el hidrato de zinc y forma un hidrocarbonato que es el cuerpo que se precipita cuando se trata una sal de este metal por un carbonato alcalino y corresponde al hidrocarbonato de magnesio.
- **825.** Caractéres de las sales de zinc. Por regla general son incoloras, de sabor estíptico muy desagradable, venenosas y de solubilidad muy variable.

No precipitan por el ácido clorhídrico; el ácido sulfhídrico dá precipitado blanco de sulfuro de zinc con las sales de este metal, á no ser que estén aciduladas por un ácido mineral; con los sulfuros solubles dan también precipitado blanco, insoluble en un esceso de reactivo; con los carbonatos potásico ó sódico precipitan en blanco y el precipitado tampoco se disuelve en un esceso de reactivo, pero si cuando se emplea el carbonato amónico; los álealis dan también con ellas precipitado blanco gelatinoso de hidrato de zinc, soluble en un esceso del reactivo,

CADMIO .- Cd".

Peso atómico. 112.

- **826.** HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA.—El primero que sospechó la existencia de este metal fué Stromeyer en 1817, en un óxido de zinc que halló en las farmacias de Hannover procedentes de la fábrica de Schönebeck; en 1818 Hermann, propietario de esta fábrica, descubrió el cadmio en los productos de la fabricación del zinc; su nombre viene de cádmia fossilis, que era como se designaba antes el mineral de zinc. Se le halla en estado de sulfuro y de carbonato acompañando á ciertas blendas y calaminas.
- 827. Propiedades.—Es sólido, cristaliza en octaedros regulares, de color blanco parecido al del estaño, su densidad 8,7, dúctil y y maleable, se funde á 320° y hierve á 860° dando vapores anaranjados y venenosos cuya densidad es 3,94; arde en contacto del aire con una llama muy viva, transformándose en un oxido de color pardo. Los agentes químicos actúan sobre él de la misma manera que sobre el zinc.
- **828.** Extracción.—Se obtiene reduciendo su óxido por el carbón á la temperatura del rojo ó descomponiendo el sulfato de cadmio por la electricidad.

829. Compuestos más importantes que forma el cadmio.—El cloruro (Cl₉Cd) cristaliza en pequeños prismas rectangulares, incoloros, de sabor estíptico, soluble en el agua, y se prepara atacando el cadmio por el ácido clorhídrico.

El yoduro (I₂Cd) se presenta en tablas exagonales trasparentes, incoloras y brillantes; es soluble en el agua, en el alcohol y en el éter. Se prepara tratando directamente el cadmio por el yodo. Se emplea

en medicina y en la fotografía.

El óxido (CdO) es de color pardo, tanto más intenso cuanto más elevada es la temperatura á que haya estado sometido; se reduce más fácilmente por el hidrógeno y por el carbón que el de zinc; forma con el agua el hidrato de cadmio que es blanco y se obtiene por precipitación. Se prepara el óxido cádmico calcinando el carbonato ó el nitrato.

El sulfuro (SCd) cristaliza en prismas exagonales de color amarillo claro y se presenta también amorfo, amarillo ó anaranjado según la temperatura, insoluble en el agua, inalterable al aire y no es atacado por los ácidos enérgicos diluidos pero sí por los concentrados. Se prepara precipitando una sal de cadmio por el hidrógeno sulfurado. Se emplea en la pintura.

El sulfato (SO₄Cd) es sólido, cristaliza en prismas rectangulares con cuatro moléculas de agua, cuando se forman á la temperatura ordinaria, y con menos á mayor temperatura; es incoloro, soluble en agua, descomponible por el calor. Se prepara disolviendo el cadmio en el ácido sulfúrico diluido. Se emplea alguna vez en Medicina.

830. Caractéres de las sales de cadmio.—Son incoloras, tienen sabor metálico desagradable. No precipitan por el ácido clorhídrico: con COBRE. 431

el sulfhídrico dan precipitado amarillo, aún las aciduladas por un ácido mineral y el precipitado es insoluble en los sulfuros alcalinos; dan también precipitado amarillo con los sulfuros solubles insoluble en estos: con los carbonatos alcalinos precipitan en blanco y tampoco se disuelve en un esceso del reactivo: con la potasa y la sosa, precipitado blanco insoluble en ellas, pero soluble en el amoniaco; el zine precipita al cadmio de sus sales.

GÁLIO.-Ga.

831. Breve noticia de este metal.—Descubierto en 1876 por Lecoq de Boisbaudrán, en una blenda de la mina de Pierrefitte (Pirineos), en la que existe en muy pequeña cantidad acompañando al zinc; también se le halla en las blendas de Astúrias. Es sólido, cristaliza generalmente en láminas de color y brillo metálico parecido al del niquel, su densidad 5,96; se funde á 29°,y y no es volátil; el cloro se combina directamente con el gálio formando un cloruro cristalizado y volátil; se oxida dificilmente en contacto del oxígeno ó del aire, aún à temperatura elevada, formando un óxido de la formula Ga₂O₃ que á semejanza del de aluminío, produce alumbres; por este carácter y por algun otro colocan algunos autores á este metal al lado del aluminio. Se prepara descomponiendo por una corriente eléctrica una disolución alcalina de óxido de gálio.

TERCER GRUPO.

832. Metales que comprende.—Son el cobre, el plomo y el mcrcurio, que corresponden ya á los que se llaman metales pesados; son didínamos pero el cobre y el mercurio funcionan en algunos de sus compuestos con un poder de combinación igual á uno, y á esta série de cuerpos se les denomína cuprosos y mercuriosos, reservando el de cúpricos y mercúricos para aquellos en que funcionan con toda su dinamicidad. El plomo es considerado por algún químico como tetradínamo, fundándose en la densidad del vapor de algunos de sus derivados orgánicos, como el tetramethiluro de plomo ((CH₃)'₄Pb), pero en las demás combinaciones funciona como didínamo y todas sus analogías le colocan al lado de los metales de este grupo.

COBRE .- Cu".

Peso atómico. . . . 63,5.

833. HISTORIA, —Se sospecha es el metal que se conoció primero pues le mencionan ya escritores muy antiguos; según Plinio el uso del cobre puro ó aleado se remonta á los tiempos de la fundación de Roma; en la edad media

adquirió gran importancia en la investigación de la piedra filosofal ó sea en la transformación de los metales viles en nobles. Su nombre latino cúprum, es una corrupción de cyprium y se le llamó así porque los griegos y los romanos le extraian de la isla de Chypre.

- 834. Estado en la uaturaleza.—Se le encuentra en los tres reinos de la naturaleza: en el mineral, en estado nativo, de óxido cúprico, de óxido cúprico, de óxido cuproso (ziguelina), de sulfuro cúprico y cuproso (chalcosina), de sulfuro doble de cobre y de hierro (chalcopírita), de sulfo-arseniuro y sulfo-antimoniuro de cobre (cobre gris), de carbonato (malaquita y azurita), etc.; según Sarzau casi todos los vegetales contienen cobre, aunque en cantidades muy pequenas; en la economía animal existen también compuestos de cobre que penetran en ella con los alimentos; se le halla en la sangre, en la leche, en el higado, en la bilis y en los cálculos biliares del hombre, en la ceniza de la sangre de muchos animales, siendo la del Limulus Cyclops la que contiene mas.
- 835. Propiedades físicas.—Cristaliza en cubos por fusión y en octaedros regulares, como los del cobre nativo, por electrolisis de algunos de sus compuestos; su color es rojo característico, cuando se le frota desprende un olor particular, que como su sabor, es muy desagradable, tiene por densidad 8,78 á 8,95, es muy tenaz, muy dúctil y muy maleable (pág. 328) pudiendo estenderse en láminas tan delgadas que dan paso á rayos luminosos verdes, es muy buen conductor del calor y de la electricidad, por lo que se le utiliza para la construcción de calderas de evaporación, utensilios de cocina, alambiques, etcétera, y para la de conductores eléctricos en los aparatos de Física, en los cables submarinos y en general en todos aquellos casos en los que su precio, relativamente elevado respecto al del hierro, permite su empleo; se funde á 1100° y á mayor temperatura se volatiliza, aunque en tan pequeña cantidad, que puede considerarse como metal fijo; su vapor comunica á las llamas un color verde.
- 836. Propiedades químicas.—Es mas electro-negativo que los incluidos en los grupos anteriores y algunos de sus compuestos participan de este carácter; puede arder en una atmósfera de cloro desprendiendo 35,6 calorías y formando el cloruro correspondiente para lo cual se introduce en un frasco ó campana que contenga cloro una espiral (fig. 119) de alambre delgado de cobre, cuyo estremo inferior se calienta antes de introducirle en el cloro; se combina directamente con el bromo y el yodo; el oxígeno seco y á la temperatura

ordinaria no le altera, pero á una temperatura elevada le absorbe con avidez para convertirse en óxido cúprico, si hay exceso de oxigeno



Fig. 119.—Combustión del cobre en el cloro.

ó en óxido cuproso sinó es así; arde en el aire ó en el oxígeno, cuando está muy dividido; en el aire húmedo se cubre de una capa verde superficial de hidrocarbonato de cobre (cardenillo) que le preserva de la alteración. Los demás metaloides, hecha escepción del hidrógeno, del nitrógeno y del carbono, se combinan directamente con él.

El ácido clorhídrico le ataca con dificultad aun en caliente, á no ser que se opere en vasijas de platino; el nítrico le disuelve trans-

formándole en nitrato y desprendiendo óxido nítrico (421); el sulfúrico le transforma en sulfato desprendiendo gas sulfuroso (280); en presencia de los ácidos débiles, ó de los enérgicos diluidos, absorbe rápidamente el oxígeno del aire y se transforma en una sal de dichos ácidos; en este hecho está fundada la formación del sulfato y del acetato de cobre exponiendo á la acción del aire láminas de este metal impregnadas de ácido sulfúrico diluido ó de vinagre, y también la de la sustancia verde que se forma sobre los objetos de cobre ó de alguna de sus aleaciones, en contacto con una grasa; para evitar la formación de esa sustancia que es venenosa, es por lo que se estañan las vasijas de cobre empleadas como utensilios de cocina; se oxida en presencia del amoniaco y el óxido es disuelto por éste dando un líquido azul; en esta acción se forma además nitrito amónico. Descompone muy débilmente el agua á una temperatura muy elevada y no á la ordinaria aún en presencia de los ácidos ó de las bases enérgicas.

837. Extracción.—La metalurgía del cobre es diferente según sea la naturaleza del mineral que se beneficia; si es un óxido ó un carbonato, se reducen por el carbón para obtener el metal; pero sí como generalmente sucede, son las piritas de cobre (sulfuros de cobre y hierro) de las que se ha de extraer, los procedimientos son mas complicados, puesto que es preciso separar del cobre, el azufre y el hierro.

Esta separación está fundada en las reacciones siguientes: sometiendo á la tostación el mineral se desprende una parte de su azufre en estado de gás sulfuroso y los metales se oxidan también en parte; al mismo tiempo quedan eliminados el arsénico y el antimonio que aquellos suelen contener, porque se transforman en anhidridos arsenioso y antimonioso, que son volátiles; el producto de la tostación se

mezcla con carbón y con sílice en cantidad bastante para formar silicato de hierro é insuficiente para formar silicato de cobre, se funde á fin de que la sílice se combine con el óxido de hierro y produzca silicato, que forma parte de la escoria, y que el carbón reduzca al óxido de cobre y este se une al sulfuro no descompuesto para constituir un subsulfuro, llamado mala fusible, más denso que la escoria por lo que es fácil separarle de ésta. Se somete la mata de cobre nuevamente à la tostación y á la fusión con sustancias silíceas para ir eliminando azufre y hierro y repetidas estas operaciones ocho ó diez veces, se obtiene una mata formada por 90 á 94 %, de cobre, unido á algo de plomo, de azufre, de hierrro, etc., que recibe el nombre de cobre grís.

Se refina éste fundiéndole en un horno de reverbero, dirigiendo sobre él una corriente de aire para que el oxígeno oxide á una parte del cobre y este óxido es reducido poco á poco por los metales estraños y por el azufre que contiene, formándose escorias que se separan; el cobre se va reuniendo en una cavidad cilíndrica que hay en el horno y echando sobre su superficie agua fria, se solidifica la parte superior y se separa formando discos, llamados rosetas de cobre, que contienen aún algo de óxido que le hace frágil; por último se le funde bajó una capa de carbón teniendo cuidado de agitar la masa de cuándo, en cuándo con un trozo de madera verde, resultando así un metal dúctif.

Cuando el mineral es rico en plata se extrae ésta fundiendo el cobre con plomo que se apodera de aquella, mientras que se forma una aleación de cobre con un poco de plomo, de la que se separa éste por

oxidación.

938. Obtención del cobre puro.—Se obtiene cobre muy puro precipitándole de la disolución de una de sus sales (sulfato ó cloruro) por medio del hierro (cobre por cementación); tratándole después en caliente con ácido clorhídrico para separar el hierro y fundido después con borax, mezclado con algo de óxido de cobre, resulta el metal químicamente puro. Puede obtenerse también por la reducción del óxido por el hidrógeno y por la electrolisis del sulfato cúprico.

839. APLICACIONES.—En Química se emplea en la análisis orgánica; en la industria y las artes sirve para construir un gran número de objetos y uten-

silios formados ya de cobre solo, ya de alguna de sus aleaciones.

Compuestos binarios más importantes que forma el cobre.

\$40. Hidruro de cobre.—Cu₂H₂ ó CuH.—Es una sustancia sólida, de color pardo, que se descompone bruscamente á 100° en sus elementos; arde en contacto del cloro y se oxida en el aire. Le obtuvo por primera vez Wurtz calentando una disolución de sulfato de cobre con acido hipofosforoso. Ya se dijo (448) que Berthelot opina que este cuerpo tiene una composición distinta de la que le asignó Wurtz.

\$41. Cloruros de cobre —Se conocen el cloruro cuproso

(ClGu & Cl,Cu,) y el cloruro cúprico (Cl,Cu).

El cloruro cuproso es sólido, cristaliza en octaedros regulares, blanco, muy poco soluble en el agua, soluble en el ácido clorhídrico y en el amoniaco; estas disoluciones son incoloras y adquieren color verde ó azul en contacto del aire; es fusible y volátil al rojo dando vapores

muy sofocantes; su disolución clorhídrica ó amoniacal absorbe rápidamente el óxido carbónico. Se prepara por la acción del cobre ó del calor sobre el cloruro cúprico ó atacando el metal por el ácido clor-

hídrico adicionado de unas gotas del nitrico.

El cloruro cúprico cristaliza en prismas romboidales de color verde azulado que contienen dos moléculas de agua; cuando es auhidro se presenta en una masa amarillenta, muy soluble en el agua y en el alcohol y delicuescente; por la acción del calor pierde el agua de cristalización y antes del rojo se descompone perdiendo la mitad del cloro; la luz le reduce en presencia de algunas sustancias orgánicas como el azúcar. Se prepara disolviendo el cobre en el agua régia ó el óxido cúprico en el ácido clorhídrico.

842. Óxido cuproso.—Cu₂0.—Se halla en Chile y en Perú constituyendo el mineral llamado ziquelina. Cristaliza en octaedros regulares de color rojo intenso, insoluble en el agua, con la que forma un hidrato amarillento; absorbe el oxigeno del aire cuando se le ca-

lienta en presencia de este y pasa á óxido cúprico.

Se prepara por vía seca calcinando fuertemente una mezcla de sulfato cúprico, de carbonato sódico y de limaduras de cobre; la masa fundida se lava para disolver el sulfato de sodio que se ha formado; por vía húmeda, hirviendo una disolución de acetato de cobre con azúcar. Para obtenerle hidratado se precipita una disolución de una sal cuprosa por otra de potasa ó de sosa.

Se emplea para dar color rojo rubí á los vidrios.

843. Oxido cúprico.—CuO.—Es negro, granujiento unas veces y en polvo otras y puede cristalizar en prismas romboidales; insoluble en el agua, el calor le descompone perdiendo parte de su oxígeno; á temperatura elevada cede su oxígeno á otras sustancias, como el hidrógeno, el carbón, etc., por lo que se emplea en la análisis orgánica; forma un hidrato (CuO₂H₂) azul, que calentándole aún dentro de agua se deshidrata con facilidad transformándose en óxido negro; este hidrato se produce cuando se precipita una sal cúprica por la potasa ó la sosa; se disuelve en el amoniaco produciendo un líquido azul (agua celeste) que tiene la propiedad de disolver la celulosa; se combina con el cloruro cúprico formando varios oxicloruros verde-azulados que se emplean en la pintura.

Se prepara calentando el cobre en una corriente de aire ó calcinando el nitrato cúprico para que se descomponga, desprendiendo vapores nitrosos y transformándose en óxido. También se obtiene por la acción del calor sobre el hidrato.

Se emplea en la análisis orgánica y para dar color verde al vidrio.

S44. Sulfuros de cobre.—Son dos, que corresponden à los óxidos. El sulfuro cuproso (SCu₂) se halla en la naturaleza constituyendo la chalcosina. Cristaliza en prismas romboidales, de color grís oscuro, es insoluble en el agua, calentado en contacto del aire se oxi-

da transformándose en sulfato. Se prepara fundiendo una mezcla de

azufre y de cobre en esceso.

El sulfuro cúprico (SCu), se halla también en la naturaleza (covelina); cristaliza en láminas de color azulado y se presenta además amorfo, negro, insoluble en el agua, el calor le descompone transformándole en sulfuro cuproso, absorbe el oxígeno del aire y se convierte en sulfato. Se prepara precipitando la disolución de una sal cúprica por el hidrógeno sulfurado.

845. Aleaciones del cobre.—Este metal se emplea más en estado de aleación que aislado; las forma muy importantes con los metales ya estudiados y también con los que se expondrán después,

como se verá al tratar de ellos.

Unido con el oro y la plata les comunica la dureza de que carecen cuando están puros, sin hacerles perder por eso las demás cualidades que les hacen ser considerados como metales preciosos; con el estaño forma el bronce, aleación de muchas aplicaciones y que está constituida por cantidades variables de los dos metales, según el uso á que se la destina (pag. 337); con el zinc forma el latón ó cobre amarillo que es un cuerpo de muchisimas aplicaciones; los latones se preparan con cantidades diferentes de cobre y zinc, á los que suele agregarse algún otro metal, como el estaño, el plomo ó el hierro, según el uso á que se les destina, recibiendo nombres diversos, como por ejemplo el de similor, tumbaga, metal del principe Roberto, etc. Los latones son muy usados para construir un gran número de objetos, tales como muchos aparatos de Fisica y Química, lámparas, bisuteria falsa, alfileres (1) etc.

Sales anfigenas más importantes que forma el cobre.

846. Sulfato cúprico.—SO₄Cu".—Es una sal que cristalíza en paralelepípedos oblicuos, trasparentes, que contienen cinco moléculas de agua (SO₄Cu,5H₂O), de un bonito color azul (vitriolo y caparrosa azul), su sabor es estíptico metálico, se disuelve en cuatro partes de agua fria y en dos de agua caliente, su disolución es también azul, no se disuelve en el alcohol; á 200° pierde el agua de cristalización y se convierte en un polvo blanco, que recupera aquel color en cuanto se le pone en contacto con aquella; al rojo se descompone en óxido cúprico, anhidrido sulfuroso y oxigeno. Dá reacción ácida con el papel azul de tornasol; en contacto del aire se efloresce, cubriêndose en parte de un polvo blanco; tratada su disolución por una cantidad insufi-

⁽⁴⁾ Para formar una idea aproximada de la importancia que ha adquirido la fabricación de alfileres y de la perfección á que en ella se ha llegado, basterá consignar que la
construcción de un alfiler exige el concurso de catorce obreros, apesar de lo cual el coste
de fabricación de 3000 alfileres es próximamente de una peseta; en Europa se consumen
cada año alfileres por valor de unos trescientos millones de reales. Casi la mitad del zinc
que circula en el comercio se emplea en esta fabricación.

ciente de hidrato potásico ó sódico se forma un precipitado azul verdoso de sulfato básico de cobre; se conocen varios de estos sulfatos básicos que resultan de la unión del sulfato neutro con el hidrato cúprico; tratada por amoniaco se produce al pronto un precipitado que luego se disuelve en un esceso de amoniaco, constituyendo el líquido azul llamado agua celeste, del que se depositan unos cristales azules oscuros cuando se le trata por alcohol; con una lechada de cal forma un precipitado constituido por sulfato cálcico, cal é hidrato cúprico. que desecado constituye las cenizas azules artificiales.

Se prepara por la acción del ácido sulfúrico concentrado y en caliente, sobre el cobre (280).

El que circula en el comercio procede de várias operaciones industriales; en unas localidades se le obtiene tostando las piritas de cobre y tratando el producto por agua para disolver el sulfato que se ha formado, que siempre contiene mucho sulfato ferroso; en otras se calienta el cobre procedente de utensilios viejos, con flor de azufre, y el sulfuro resultante se le tuesta para transformarle en sulfato, que se separa tratando la masa por agua. Resulta esta sal como producto secundario de la extracción de la plata por alguno de los procedimientos que se mencionaron.

En Química se emplea como reactivo y para obtener muchos compuestos de cobre; en Medicina principalmente como cauterio y como antiséptico porque mata los microbios de algunas enfermedades contagiosas; en las artes y la industria para preparar muchos colores empleados en la tintorería, sobre todo para los colores negros, violetas y lilas de la lana y la seda, para la galvanoplastía, para encalar las semillas de los cereales á fin de destruir un hongo que se desarrolla en ellas algunas veces, etc.

847. Nitrato de cobre. - (NO₅)₂Cu". - Los cristales de este cuerpo son prismas ó tablas romboidales según que cristalice en caliente ó en frio y contienen tres moléculas de agua, si cristaliza á unos 25°, y seis si lo hace por debajo de 20°; de color azul, muy soluble en el agua y delicuescente, se disuelve algo en el alcohòl; por el calor pierde el agua de cristalización y à una temperatura suficientemente elevada se descompone desprendiendo vapores nitrosos y dejando óxido cúprico. Se prepara tratando el cobre por el ácido nítrico (421).

El arsenito de cobre, es un polvo de un bouito color verde (verde de Scheele) que se prepara tratando una disolución de una sal de cobre

por otra de un arsenito.

848. Carbonatos de cobre.—No se ha podido aislar hasta ahora el carbonato neutro (CO₅Cu") y no se conocen más que carbonatos básicos ó hidrocarbonatos. Uno de ellos, la malaquita (CO₃Cu,CuO₂H₂) existe en la naturaleza y es un polvo verde que se prepara artificialmente hirviendo una disolución de sulfato cúprico con otra de un carbonato alcalino; el natural sirve para construir objetos de adorno y el artificial se emplea en la pintura con el nombre de 438 PLOMO.

verde mineral. Otro, la azurila ó azul de montaña (2(CO₅Cu)CuO₄H₂), también existe en la naturaleza, cristalizado en prismas de un magnifico color azul; su polvo constituye las cenizas azules naturales.

849. Caractéres de las sales cuprosas y cúpricas. -Las cuprosas son incoloras, pero en contacto del aire toman color azul 6 verde; las cúpricas son azules ó verdes; el sabor de las sales de cobre es estíptico metálico y son venenosas (1). No precipitan por el ácido clorhídrico: con el sulfhídrico dan precipitado pardo ó negro de sulfuro cuproso ó cúprico, insoluble en los sulfuros alcalinos (en el de amonio se disuelve algo); con los sulfuros solubles precipitado negro, insoluble en un esceso de reactivo: con los carbonatos potásico ó sódico dan las cuprosas precipitado amarillo y las cúpricas precipitado azul; con el carbonato amónico y con el amoniaco precipitan las cúpricas en azul verdoso que se redisuelve en un esceso de reactivo, produciendo una disolución azul; con la potasa ó la sosa producen las cuprosas precipitado amarillo de hidrato cuproso y las cúpricas, precipitado azul de hidrato cúprico, que calentado se vuelve negro; con el ferrocianuro potásico dán las cúpricas un precipitado de color castaña y con el arsenito sódico le dan verde, de arsenito de cobre; introduciendo en ellas una lámina de hierro ó una punta de París, se precipita sobre esta el cobre metálico; comunican á las llamas color verde ó azul.

PLOMO.-Pb".

Peso atómico. 207.

850. Estado en la naturaleza.—Este metal, que fué dedicado à Saturno, no existe libre; el mineral de plomo más abundante es el sulfuro (galena); además se le encuentra en estado de cloruro,

⁽¹⁾ Los envenenamientos por los compuestos de cobre son debidos generalmente à la injestión de alimentos que se hayan condimentado en vasijas de cobre mal estañadas ó à la absorción continuada de compuestos de cobre en polvo ténue que se produce al manejar aquellos en las industrias ó en las artes en que tienen aplicación. Se emplea como contraveneno clara de huevo disuelta en agua, que forma con el óxido de cobre un compuesto insoluble; pueden emplearse también limaduras de zinc ó hierro reducido por el hidrógeno que separan el cobre metálico de sus sales, y que no siendo venenoso por sí se evitan los efectos de aquellas. Algunos químicos y fisiólogos pretenden que los compuestos de cobre no son venenosos. Gallipe, Burg y Ducom han practicado experimentos con objeto de demostrarlo, dando á varios perros durante 50 días alimentos cocidos en vasijas de cobre sin estañar, condimentados de antemano con vinagre y sal común y en los que se veía la sustancia verde impropiamente llamada cardenillo; los animales no presentaron ningún síntoma de envenenamiento. Mr. Gallipe consumió durante un mes alimentos cocidos en vasijas de cobre que contenían cardenillo y no le produjeron ningún efecto, ni tampoco á las personas que á la par que él se prestaron á alimentarse con ellos.

de sulfato, de fosfato, de carbonato, de cromato, etc.; se le ha hallado, aunque accidentalmente y en cantidad muy pequeña, en la sangre, en el higado y en algunos otros órganos, injerido con los alimentos.

- 851. Propiedades físicas.—Puede cristalizar en octaedros regulares, pero comunmente se presenta en masas de color azulado con mucho brillo cuando está recién cortado, es muy denso (11,35), bastante blando para dejarse rayar por la uña y mancha el papel; muy poco tenaz, no se deja estender en hilos delgados, pero sí en láminas; es mal conductor del calor y de la electricidad; se funde á 330°, al rojo emite vapores y se le puede destilar á una temperatura muy elevada.
- 852. Propiedades químicas No descompone el agua sino débilmente y à una temperatura muy elevada, no haciéndolo à la ordinaria, ni en presencia de los ácidos ni en la de los álcalis enérgicos; en contacto del aire se empaña rápidamente cubriéndose de una película agrisada de óxido; cuando se le tiene fundido en presencia del oxigeno del aire, le absorbe y se transforma en un polvo amarillo llamado masicot, pero no arde. Es un cuerpo venenoso; muchos metaloides se combinan directamente con el plomo y forma con algunos metales aleaciones interesantes; los ácidos débiles ó los enérgicos diluidos no le atacan, pero sí cuando están concentrados y en caliente, formándose las sales correspondientes; por esta razón puede hacerse la fabricación del ácido sulfúrico en cámaras de plomo (pág. 183) y aun concentrar aquel en calderas de plomo hasta cierto grado, pasado el cual las atacaría; en presencia de los ácidos débiles ó diluidos se oxida y forma sales; en el agua que tiene aire disuelto se oxida fácilmente el plomo cubriéndose de una capa blanca de hidrato y de carbonato plúmbicos y como el hidrato es algo soluble, el agua adquiere propiedades tóxicas; pero si lleva en disolución algunas sales cálcicas (cloruro, sulfato, bicarbonato) como les sucede á las de los ríos y de todos los manantiales, no disuelven nada de hidrato de plomo y no hay ningún inconveniente en que circulen por tubos de este metal, ni en conservarlas en vasijas forradas con él.
- **853.** Extracción.—El plomo se extrae algunas veces del carbonato reduciéndole por el carbón; se desprende anhidrido carbónico y el plomo queda libre. Pero lo más frecuente es extraerlo de las galenas y para ello se siguen dos procedimientos, uno llamado de reducción y otro de reacción.

El de reducción se emplea para las galenas impuras que contienen

mucha ganga silícea; se funda en la propiedad que tiene el hierro de reducir à una temperatura elevada el sulfuro de plomo, formándose sulfuro de hierro y el plomo queda libre:

$$SPb+Fe=SFe+Pb$$

la operación se practica en hornos llamados de manga.

El de reacción consiste en tostar préviamente la galena para que se trasforme una parte de ella en óxido y en sulfato plúmbicos, desprendiéndose gás sulfuroso:

$$2SPb + O_7 = PbO + SO_4Pb + SO_9$$

calentando el óxido y el sulfato de plomo con el sulfuro no descompuesto reaccionan sobre él produciendo gás sulfuroso que se despren. de y el plomo queda libre (plomo de obra):

$$SO_4Pb + 2PbO + 2SPb = 3SO_9 + 5Pb$$
.

Estas operaciones se practican en un horno de reberbero.

Generalmente las galenas contienen sulfuro de plata por lo cual los plomos que de ellas se extraen suelen ser más ó menos argentíferos; ya se dijo (pág. 402) cómo se beneficia la plata de estos plomos.

- **854. Obtención del plomo puro.**—El plomo obtenido en la industria nunca es puro; para tenerle así, se purifica el nitrato de plomo por varias cristalizaciones, se le calcina y se reduce el óxido por el carbón: puede también obtenerse calcinando en vasos cerrados el acetato neutro que deja como residuo plomo muy puro.
- \$55. APLICACIONES.—Se emplea solo y aleado (pág. 337) con otros metales, unas veces en láminas para cubrir los techos de algunos edificios y las vasijas de madera usadas en los laboratorios y en muchas artes é industrias (fabricación del ácido sulfúrico etc.), otras veces en forma de tubos para la conducción de las aguas, del gás del alumbrado, etc.

Compuestos binarios más importantes que forma el plomo.

856. Cloruro plúmbico.—Cl₂Pb.—Se encuentra alguna vez en la naturaleza acompañando al cloruro argéntico. Cristaliza en agujas largas de color blanco nacarado, otras veces se presenta amorfo y blanco, es muy poco soluble en el agua fría y algo más en la caliente, soluble en el ácido clorhídrico concentrado, pero insoluble en el diluido y en el alcohol; se funde antes del rojo y por enfriamiento se transforma en una masa de aspecto córneo (plomo córneo); à mayor

temperatura se volatiliza; se combina con otros cloruros para formar cloruros dobles; se disuelve en el hiposulfito sódico.

Se prepara disolviendo el óxido de plomo (litargirio) en el ácido clorhídrico, cristaliza por enfriamiento; también se le puede obtener precipitando una sal soluble de plomo por el ácido clorhídrico ó por un cloruro soluble.

857. Yoduro de plomo.—I₂Pb.—Cristaliza en láminas exagonales de color amarillo de oro; otras veces se presenta en masas amorfas amarillas, muy poco soluble en el agua fría, algo mas en la caliente, se funde y al rojo se volatiliza sin descomponerse, la luz le descompone cuando está húmedo, calentado en contacto del aire se descompone desprendiendo yodo, se disuelve en las disoluciones de cloruro amónico, de los yoduros alcalinos y de hiposulfito sódico.

Se prepara precipitando una disolución de una sal de plomo por la de un voduro alcalino.

Se empla en Medicina y en la pintura.

- **858.** Óxidos de plomo.—El plomo forma varios compuestos con el oxígeno: un *subóxido* (Pb₂O) que se produce por la oxidación del plomo en el aire á la temperatura ordinaria ó calcinando el oxalato de plomo, y que tratado por los ácidos se descompone en protóxido y plomo metálico, un *protóxido* (PbO), un *bióxido* (PbO₂) y un óxido intermedio, llamado *minio*, cuya composición es variable.
- 859. Monóxido de plomo.-(protóxido).-PbO-Es un polvo amorfo, amarillo (masicot) muy denso, apenas se disuelve en el agua pura, pero es bastante soluble en el agua azucarada; se funde al rojo y por enfriamiento cristaliza en escamas de color amarillo rojizo (litargirio); à mayor temperatura hierve y se volatiliza; los cuerpos reductores, como el hidrógeno, el carbón, etc., le descomponen á una temperatura elevada dejando el plomo libre; los oxidantes, como el oxígeno, le transforman en bióxido ó en minio, por eso cuando se le calienta en contacto del aire absorbe el oxígeno y va adquiriendo el color rojo propio del minio; los ácidos le dísuelven para formar las sales plúmbicas correspondientes y con alguno, como el silícico, se combina à una temperatura elevada y forma compuestos muy fusibles; à esto se debe la facilidad con que este cuerpo agujerea los crisoles de barro y de porcelana cuando se funde en ellos; los hidratos alcalinos, como la potasa y la sosa, le disuelven y de estas disoluciones puede depositarse en cristales octaédricos amarillos ó rojizos.

Hidrato Plúmbico.—PbO₂H₂.—Se produce cuando se trata una sal de plomo por un álcali, en forma de un precipitado blanco poco soluble en el agua á la que comunica una ligera reacción alcalina y que se disuelve fácilmente en las lejías de potasa y de sosa y en el agua de cal ó en la de barita, porque se forman compuestos que se llaman plumbitos, suponiendo que en ellos funciona el hidrato de plomo como un ácido. Se combina con el cloruro de plomo y forma varios oxicloruros de color amarillo empleados en la pintura con los nombres de amarillo mineral, de Cassel, de Turner, de Paris, de Verona, etc.

El protóxido de plomo se prepara por la acción del aire sobre el plomo fundido ó por la calcinación de nitrato ó del carbonato plúmbicos.

Sirve para la preparación de muchos emplastos, para hacer secante el aceite de linaza, para la fabricacion del acetato y del carbonato de plomo, etc.

en la naturaleza (plattnerita) cristalizado en prismas; puede cristalizar en láminas exagonales; generalmente se presenta en un polvo amorfo de color de pulga, insoluble en el agua, el calor le transforma en protóxido desprendiéndose la mitad de su oxígeno. Se le puede considerar como el anhidrido del ácido plúmbico, puesto que se combina con las bases formando plumbatos, como el de potasio (PbO₃K_e,3H₂O) que cristaliza en cubos incoloros. El bióxido de plomo es un oxidante enérgico y como tal se le utiliza en algunas reacciones: triturado con un poco de azufre produce la combustión de este; tratado por ácido clorhidrico desprende cloro y se forma cloruro de plomo; absorbe el gas sulfurôso para formar sulfato de plomo;

$$50_{\circ} + Pb0_{\circ} = S0_{\circ}Pb.$$

Se prepara por varios procedimientos; fundiendo el minio ó el litargirio con ¹/₄ de su peso de clorato potásico, se obtiene el bióxido cristalizado: tratando el minio por el ácido nítrico se forma nitrato de plomo, soluble en el agua, y el bióxido queda libre:

 $\label{eq:pbO2} PbO_{2}, 2PbO + 4NO_{5}H = 2((NO_{5})_{2}Pb) + 2H_{2}O + PbO_{2}$ puede prepararse también por la acción del cloro ó de un hipoclorito sobre una disolución alcalina del protóxido de plomo.

Se emplea como reactivo y en la fabricación de las cerillas fosfóricas.

861. Minio. —Pb₅O₄ = PbO₂. 2PbO = PbO₄Pb₂. — Este óxido de plomo está constituido por la unión de los dos anteriores en proporciones variables, por lo cual su composición no es constante y depende de las condiciones en que se le prepara. Aunque en alguna ocasión se le ha visto cristalizado, generalmente se presenta en polvo de color

rojo escarlata ó anaranjado, muy denso, insoluble en el agua, el calor le descompone en protóxido de plomo y oxígeno, la luz le reduce cuando está expuesto á su acción durante mucho tiempo. Los oxácidos le descomponen formando con el protóxido la sal correspondiente y dejando el bióxido libre (860).

Se prepara por la acción del oxígeno del aire sobre el masicot á una temperatura que no esceda de 300° y también descomponiendo el carbonato de plomo por el calor, en presencia del aire, en cuyo caso resulta un minio de color anaranjado. Por via húmeda tratando una di-

solución de plumbato potásico por otra de plumbito potásico.

Se emplea en la fabricación del lacre, como materia colorante, en la del cristal, en la de ciertos esmaltes, etc.

\$62. Sulfaro de plomo.—SPb.—Existe en la naturaleza constituyendo la galena. Cristaliza en cubos de color gris azulado y con brillo metálico, otras veces se presenta en un polvo amorfo, negro y sin brillo; es muy denso, insoluble en el agua, fusible al rojo y algo volátil á mayor temperatura; los cuerpos oxidantes, como el oxígeno, el agua oxigenada, el ácido nítrico, etc., le convierten en sulfato de plomo; el ácido clorhídrico concentrado y en caliente le transforma en cloruro, desprendiendose gas sulfhidrico; muchos metales le reducen.

Se prepara el amorfo dirigiendo una corriente de hidrógeno sulfurado sobre una disolución de un compuesto de plomo. Se puede obtener la galena artificial haciendo actuar los vapores de cloruro de plomo sobre el gas sulfhidrico y por otros medios.

La galena se emplea para la extracción del plomo y de la plata, cuando es argentífera, y en las artes para el vidriado de las vasijas comunes; estendida sobre la superficie de estas, cuando se las cuece forma un silicato fusible que las barniza (1).

863. Aleaciones que forma el plomo. — Este metal se combina con otros muchos dando aleaciones, algunas muy importantes. Con el antimonio forma la que sirve para los caractéres de imprenta; con el estaño las llamadas soldaduras de plomeros y de hojalateros; con el bismuto y el estaño, aleaciones fusibles à poca temperatura (pag. 337); también las forma con el potasio, con el sodio, etc.

Sales anfígenas de plomo más importantes.

864. Sulfato de plomo.—SO₄Pb".—Se le encuentra en la naturaleza (anglesita) en cristales isomorfos con los del sulfato bárico. Es un polvo blanco, muy denso, insoluble en el agua, el calor le funde

⁽¹⁾ Debe evitarse el empleo de estas vasijas para conservar liquidos ácidos, como el vinagre, porque atacado el barniz ó vidriado, se forman compuestos de plomo venenosos.

sin descomponerle; los cuerpos reductores, como el carbón, le transforman en sulfuro, en metal ó en óxido, según las proporciones y las circunstancias en que se opera; los ácidos enérgicos, como el clorhídrico, el sulfúrico y el nítrico, le disuelven en parte, transformándole en otros compuestos; las sales amónicas, sobre todo el tartrato, le disuelven fácilmente; hervido con la disolución de un carbonato se forma carbonato de plomo, quedando en disolución un sulfato alcalino.

Se prepara precipitando una sal soluble de plomo por el ácido sulfúrico ó por la disolución de un sulfato.

Tiene importancia en análisis química porque el plomo se determina casi siempre en estado de sulfato plúmbico: se emplea en algunas artes.

865. Nitrato de plomo.—(NO₅)₂Pb".—Cristaliza en octaedros regulares trasparentes é incoloros, cuando se depositan en un líquido ácido, opacos y blancos cuando proceden de un líquido neutro; bastante denso, soluble en el agua, mas en la caliente, insoluble en el ácido nítrico; echado sobre carbones encendidos decrepita y el calor le descompone en óxido de plomo oxígeno y peróxido de nitrógeno (429); se combina con el óxido de plomo; formando vários nitratos básicos, análogos á los que forma el bismuto y que son poco solubles en el agua; por la acción del plomo se transforma en nitrato básico ó en una mexcla de nitrato y de nitrito ó en nitrito plúmbico según las proporciones en que actúen el plomo y la temperatura. Se prepara disolviendo el plomo, su protóxido ó el carbonato en el ácido nítrico.

Se emplea para impregnar la yesca y algunas mechas á fin de hacerlas mas combustibles y en tintorería como mordiente.

866. Carbonato de plomo.—CO₅Pb".—Existe en la naturaleza constituyendo el mineral llamado cerusita, cuyos cristales son isomorfos con los del aragonito. Preparado artificialmente es un polvo amorfo, blanco, insoluble en el agua, se disuelve algo en la que contiene ácido carbónico; el calor le descompone en anhidrido carbónico y óxido de plomo; se combina con el hidrato plúmbico formando varios carbonatos básicos ó hidrocarbonatos, que son los que constituyen el producto industrial conocido con los nombres de cerusa, blanco de plomo, albayalde, etc.

Se obtiene este compuesto por doble descomposición entre una sal de plomo y un carbonato alcalino.

La cerusa se prepara industrialmente por varios procedimientos, de los que los mas principales son el holandés, el de Clichy y el ingtés. PROCEDIMIENTO HOLANDES.—Consiste en introdudir láminas de plomo arrolladas en espiral P, en unas vasijas de barro vidriado A (fig. 120) que tienen cerca del fondo un reborde B

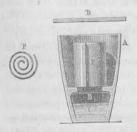


Fig 120. – Vasija para la fabricación de la cerusa.

para sostener aquellas, y en las que se pone un poco de vinagre c; dichas vasijas se
cubren con discos de plomo o que las cierran incompletamente y se las coloca entre estiercol, formando capas alternadas,
en unos recintos (fig. 121) donde circule libremente el aire; por la temperatura que
se desarrolla por la fermentación del estiércol se volátiliza el ácido acético, que
con el plomo y el oxígeno del aire produce
acetato básico de plomo, el cual se transforma en carbonato por el ácido carbónico
que se desprende en dicha fermentación.

PROCEDIMIENTO DE CLICHY. —Este procedimiento fué ideado por Thenard (1801) y está fundado en hacer llegar anhidrido carbónico, procedente de la combustión del carbón ó dela cal-

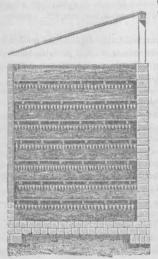


Fig. 121.—Fabricación de la cerusa.

cinación de la creta, á una disolución de acetato triplúmbico, para que se precipite carbonato de plomo quedando en disolución acetato neutro, con el que se hace digerir lilargirio para transformarle nuevamente en acetato tribásico que á su vez dará nueva cantidad de carbonato, de suerte que en último término procede éste del litargirio y del ácido carbónico, no sirviendo el acetato neutro mas que de intermedio. Sin embargo es necesario adicionar en cada operación un poco de ácido acético para sustituir al que arrastra consigo la cerusa al precipitarse.

Procedimiento inglés.—No es mas que una variante del anterior y consiste en hacer llegar el anhidrido cárbónico sobre litargirio triturado con 1º/o de acetato de plomo disuelto. Se emplea en Medicina y en la pintura.

867. Silicato de plomo.— El óxido plúmbico se combina con la sílice á una temperatura elevada, formándose silicato de plomo cu-

ya composición verdadera no se conoce aún. Este silicato es una masa vitrea, incolora, si la silice está en mayor cantidad que el óxido de plomo ó de color algo oscuro si hay mayor cantidad de este; fusible, tanto mas cuanto mas plomo contiene. Tiene la propiedad de combinarse con otros silicatos, sobre todo con los alcalinos formando con el de potasio el vidrio de base de plomo ó sea el cristal (1).

⁽¹⁾ Cristal.—Es un silicato doble de plomo y de potasio que se obtiene fundiendo

868. Caractéres de las sales de plomo.—Las solubles son incoloras; algunas de las insolubles tienen colores diversos, su sabor es azucarado al pronto, estíptico después; son venenosas, introducidas en la economía en gran cantidad producen envenenamientos rápidos, en pequeña cantidad se van acumulando y ocasionan intoxicaciones crónicas que se manifiestan bajo diversas forde las que la mas común es la conocida con el nombre de cólico saturnino o de los pintores.

una mezcla de sílice (arena fina), minio y carbonato potásico; variando las proporciones de estas sustancias se obtienen las diversas clases de cristales, como por ejemplo el flint-glass empleado para la construcción de lentes acromáticas y para la cristalería de lujo y el strass que por ser el mas refringente de todos los vidrios sirve para imitar el diamante y otras piedras preciosas. Añadiendo á los cuerpos anteriores, óxido estánnico ó fosfato cálcico se forman los cristales cuajados ú opacos y los esmaltes á los que se dan coloraciones diferentes por medio de ciertos óxidos metálicos adicionados á la masa antes de fundirla.

Vidrio.—Aunqe el vidrio tiene una composición diferente de la del cristal, como sus propiedades y aplicaciones son tan parecidas á las de aquel, conviene darle á conocer al mismo tiempo.

Los vidrios están construidos por la combinación del silicato sódico ó del potásico con el silicato cálcico, que por sí solo no serviría para fabricar el vidrio por la tendencia que tiene á cristalizar; uniéndole á un silicato alcalino pierde esta tendencia y se forma un compuesto que no es soluble como aquellos y que es poco fusible.

Se conocen várias clases de vidrios; el mas ordinario, que es el vidrio verde con que se fabrican las botellas comunes, debe su color á un doble silicato alumínico ferroso que contiene; es muy fusible y le atacan fácilmente los ácidos y hasta el tartrato ácido de pótasio que contienen los vinos. Se obtiene este vidrio fundiendo una mezcla de arcilla, de arena ferruginosa, de ceniza y de vidrio roto de todas clases.

El que se emplea en la fabricación de vidrios planos para vidrieras y para lunas de espejos es un doble silicato calcico-sódico; no tiene color, observándose únicamente una coloración verdosa en su corte; se le prepara fundiendo reunidos arena fina, carbonato sódico y creta blanca, á cuyas sustancias se suele agregar algo de vidrio roto.

El llamado vidrio de Bohemia es un silicato doble de calcio y de potasio; es incoloro poco denso y poco fusible, no se altera por la acción de muchos agentes químicos, por lo cual se le emplea para la fabricación de utensilios de laboratorio, como retortas, matraces, frascos, tubos de combustión etc., y para la de vasijas de uso doméstico como vasos, copas, botellas, etc. Se le obtiene fundiendo una mezela de cuarzo, carbonato potásico y cal viva.

Por último el crown-glass es un vidrio análogo al de Bohemia del que se diferencia por contener mayor cantidad de cal y de potasa; se le emplea en unión del flint-glass para la la construcción de instrumentos de óptica.

Fabricación del vidrio.—Se efectúa sometiendo las sustancias que han de formarle á una calcinación prévia, que produce un principio de combinación; la masa aun caliente se introduce en crisoles de barro refractario cuya forma varía según que se emplee como combustible la leña ó el carbón de piedra; se funde la masa poco á poco y se van separando las sustancias estrañas que forman una especie de espuma en la superficie; transcurridas cinco á seis horas el vidrio fundido está bien líquido y afinado; si acaso tiene color

Precipitan por el ácido clorhídrico y por los cloruros solubles y el precipitade es blanco, de cloruro de plomo: con el hidrógeno sulfurado y con los sulfuros solubles dan precipitado negro de sulfuro de plomo, insoluble en los sulfuros alcalinos: con los carbonatos, precipitado blanco de carbonato de plomo; con los álcalis, precipitado blanco de hidrato plúmbico, soluble en la potasa ó la sosa; con el ácido sulfúrico y los sulfatos, precipitado blanco, de sulfato de plomo, soluble en el tartrato amónico; con el yoduro de potasio; precipitado amarillo de yoduro de plomo; con el cromato potásico, precipitado amarillo de cromato de plomo. Calentadas sobre un carbón por el dardo del soplete, con cianuro potásico, dan plomo metálico y una zona amarilla de óxido de plomo.

MERCURIO .- Hg".

Peso atómico... 200.

- 869. Estado en la naturaleza Este metal, conocido desde tiempos muy antiguos y designado con los nombres de azogue, hidrargirio (plata líquida ó viva), líquido eterno, etc., existe libre ó nativo en la naturaleza, pero es más abundante en combinación con el azufre formando el sulfuro de mercurio (cinabrio) cuyo mineral se encuentra en varias localidades de las que deben mencionarse Almaden (España), Idria (Iliria), ducado de Dos-Puentes (Palatinado) y San José (California).
- 870. Propiedades físicas.—Es el único metal líquido á la temperatura ordinaria, que hoy se conoce; de color blanco argentino

verde debido al silicato ferroso que se haya podido formar, se le quita por medio del bióxido de manganeso (que por esta razón se le ha denominado jabón de vidrieros que peroxida al hierro formándose silicato férrico de color amarillento pero que apenas tiñe la masa. En tal estado se puede sacar esta del crisol para trabajarla, bien por medio del soplo, bien en moldes 6 por ambos medios á la vez que es lo que generalmente se hace. Los objetos fabricados: se introducen en un horno calentado al rojo sombra (recocido) dejándole enfriar lentamente, pues sí se les enfriase bruscamente se templarian y si bien es cierto que el vidrio templado tiene mayor resistencia para dejarse romper por choques, al romperse se reduce á fragmentos muy pequeños casi á polvo debido á que el enfriamiento rápido de las partes esteriores ha impedido la contracción que experimenta la masa durante el enfriamiento lento, por lo cual las moléculas interiores quedan separadas unas de otras y en equilibrio inestable; este hecho se demuestra por medio de las llamadas tágrimas batavicas, que se producen haciendo caer en agua fria gotas de vidrio fundido; en cuanto se rompe la punta de una de dichas lágrimas toda la masa se reduce á fragmentos muy requeños.

muy brillante y con algún viso azulado, no tiene olor, su densidad es 13,596; á la temperatura de -40° se solidifica cristalizando en octaedros y sometido al frio producido por la mezcla de anhidrido carbónico sólido y éter forma una masa sólida de 14,40 de densidad, que se corta fácilmente, es tan maleable como el plomo y se la puede trabajar como á los metales sólidos empleando herramientas de madera: el mercurio líquido puede dividirse por la trituración prolongada en gotas muy pequeñas apareciendo entonces de color gris v sin brillo: se facilita esta división del mercurio mezclándole con cuerpos estranos como ciertas grasas; este hecho se utiliza en Farmacia para preparar los ungüentos mercuriales; á la temperatura ordinaria emite vapores que se creyó en algún tiempo formaban una capa de pocos centímetros sobre la superficie del líquido sin difundirse; pero está demostrado por los experimentos de Merget que se difunden en el aire, hecho que explica la acción deletérea y los fenómenos de intoxicación que se observan en los vegetales y animales que viven en las localidades donde se emplea el mercurio; à 360º hierve produciendo vapores cuya densidad es 6,976 y con relación al hidrógeno 200, siendo por lo tanto anormal.

871. Propiedades químicas.—Se combina con los cuerpos halógenos á la temperatura ordinaria; el aire le altera poco á dicha temperatura, observándose únicamente que al cabo de algún tiempo se cubre su superficie de una película agrisada que la empaña; á 350° absorbe lentamente el oxígeno del aire formándose un polvo rojo que es óxido mercúrico (344), en cuya acción se desarrollan 15,5 calorías; se combina con el azufre á una temperatura poco elevada formando sulfuro; con muchos metales forma amalgamas, algunas muy interesantes. De los hidrácidos no le atacan más que el yodhídrico y el fluorhídrico; el ácido sulfúrico concentrado y caliente le transforma en sulfato desprendiendo gás sulfuroso; el ácido nítrico le disuelve á la temperatura ordinaria formando nitrito ó nitrato mercurioso, y nitrato mercúrico si actúa en caliente, desprendiéndose en todos casos vapores nitrosos.

872. Extracción.—La metalurgía del mercurio se funda en hechos bién sencillos. Unas veces el sulfuro se beneficia, como en Almaden y en Idria, sometiéndole á una tostación para que el azufre se desprenda en estado de gàs sulfuroso y el metal quede libre:

$$SHg + O_2 = SO_2 + Hg$$

otras veces se le mezcla con cal, si es que él no contiene ya sustancias cálizas, y calentado en retortas de barro se producen sulfato y sulfuro cálcicos y el mercurio se desprende condensándose en recipientes:

 $4SHg + 4CaO = SO_4Ca + 3SCa + 4Hg.$

También se efectúa la reducción del sulfuro mercúrico por el hierro.

En Almadén se practica la extraccióu en hornos (figura 122) A-B, en los que se quema leña y cuyo hogar y bóveda se cargan de mineral; el vapor de mercurio marcha por una abertura lateral o que hay en la parte superior del horno á condensarse en una série de alude-

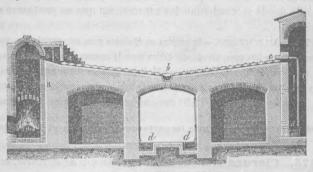


Fig. 122.—Extracción del mercurio.-Procedimiento empleado en Almadén.

les a, b, c, enchufados unos con otros formando una hilera en ángulo muy abierto y que comunican con una cámara grande de condensación d d, en la que se recoge el mercurio condensado en aquellos y

el que penetra aún en estado de vapor.

En Ídria se verifica la tostación del mineral en un horno de reverbero; el vapor de mercurio y el gás sulfuroso producidos atraviesan primero por un gran cilindro metálico inclinado y enfriado por una lluvia de agua fria; desde éste pasa á unas cámaras de condensación y por último á un segundo cilindro como el anterior, en el que termina la condensación de los vapores de mercurio.

873. Parificación.—El mercurio obtenido en la industria no es puro; contiene algunos metales (bismuto, estaño, plomo, cobre, etc.) que no se separan completamente por la destilación, á los que es debido el que su superficie no sea tan brillante como cuando está puro y que sus gotas no afecten la forma esférica, sinó que sean alargadas haciendo cola, como se dice. Se le purifica tratándole por un poco de ácido nitrico, calentando á unos 60º para que una pequeña parte del mercurio se disuelva, y como los metales que le acompañan tienen la propiedad de precipitarle de sus disoluciones, resultarán aquellos disueltos y el mercurio que se disolvió será precipitado casi completa-

mente; se lava con agua destilada y se le deseca. Cuando únicamente le impurifica la película de óxido que cubre su superficie, se le filtra por un embudo de pico muy afilado y aquella queda adherida á sus paredes.

La destilación de este metal se practica en retortas ó en las vasijas cilindricas de hierro en que circula en el comercio, á cuyo orificio se adapta un cañón de fusil encorvado, rodeando á su estremidad un lienzo en forma de bolsa que toque con la superficie del agua de un depósito donde se condensan los vapores, sin que se produzcan absorciones.

874. APLICACIONES.—Se emplea en Química para recoger algunos gases y para preparar sus compuestos; en Física para la construcción de los barómetros, termómetros, manómetros, etc.; en Medicina como medicamento; en la industria y las artes para formar amalgamas cuyos usos son muy variados. La extracción del oro y de la plata (758) consume grandes cantidades de mercurio.

Compuestos binarios más importantes que forma el mercurio.

875. Cloruro mercurioso.—(subcloruro de mercurio, calomelanos, mercurio dulce).—Cl_uHg₂=ClHg.—Unas veces se presenta en cristales trasparentes que son prismas de base cuadrada, aglomerados unos con otros formando masas fibrosas é incoloras, otras veces es un polvo blanco, tiene por densidad 7,17, es uno de los cuerpos más insolubles en el agua como lo demuestra el hecho de que se produzca este compuesto vertiendo en una disolución de una sal mercuriosa, ácido clorhidrico diluido en 250,000 veces su peso de agua; 1 gramo de cloruro mercurioso necesita 12 litros de agua hirviendo para disolverse; se disuelve en el nitrato de mercurio, de cuya disolución puede cristalizar por enfriamiento; se funde y volatiliza á la misma temperatura, dando vapores cuya densidad es 8,26; la luz le descompone parcialmente haciéndole tomar color amarillento primero y agrisado después; los cuerpos oxidantes, como el cloro, el ácido nítrico, etc., le transforman en cloruro mercúrico; es venenoso, peromucho menos que éste.

El ácido clorhídrico y los cloruros alcalinos actúan sobre este cuerpo á temperatura poco elevada, separándose mercurio y transformándole en cloruro mercúrico, muy venenosó:

Cl₂Hg₂ + 2ClNa = Hg + 2ClNa, Cl₂Hg este hecho es de gran importancia porque puede verificarse esta reacción en el estómago si en este hay sal común y producirse una intexicación; por esto no se deben tomar alimentos salados poco tiempo antes ó después de haber tomado cloruro mercurioso.

El amoniaco y los álcalis le ennegrecen, á cuya propiedad debe el nombre de calomelanos.

Se prepara por la acción del calor sobre una mezcla de cloruro sódico y sulfato mercurioso:

$$2CINa + SO_4Hg_2 = SO_4Na_2 + Cl_9Hg_3$$

el cloruro mercurioso, que es volátil, se sublima en las partes fríasdel aparato, en masas cristalinas; si el vapor se le hace penetrar en grandes recipientes al mismo tiempo que vapor de agua, se condensa en un polvo blanco impalpable (calomelanos al vapor) cuya forma es preferible á la anterior para los usos médicos.

Se le puede preparar tratando el nitrato mercurioso por el ácido clorhídrico ó por la disolución de un cloruro alcalino; se forma un precipitado blanco cuajoso que se lava y deseca.

Muy usado en Medicina como purgante, como vermífugo, etc.

876. Cloruro mercúrico.—(bicloruro de mercurio, sublimado corrosivo, soliman).—Cl₂Hg.—Cristaliza en prismas rectos romboidales anhidros; es incoloro, de sabor estiptico y acre, muy desagrable; menos denso que el anterior (5,42); es soluble en el agua (1 gramo de cloruro mercúrico en 15,22 gramos de agua à +10° y en 1,85 gramos de agua à 100°), en el alcohol y en el éter, que no disuelven al mercurioso; se funde à 265° y hierve à 295°, dando vapores cuya densidad es 9,42 que se condensan por enfriamiento en agujas ó en masas formadas por cristales octaédricos y blancos; hervida su disolución desprende vapores de esta sal, à la par que vapor acuoso.

Es un cuerpo muy venenoso que ataca las mucosas y produce rápidamente la muerte; forma con la albúmina un compuesto blanco, insoluble é imputrescible, por lo que se emplea la clara de huevo como contraveneno de este cuerpo y se le aplica para conservar sustancias animales; también se emplea como contraveneno suyo el sulfuro ferroso recién precipitado, porque forma cloruro de hierro y sulfuro de mercurio, insoluble:

Con los cloruros alcalinos se combina dando cloruros dobles (cloro-hidrargiratos) solubles y cristalizables, habiendo recibido el nombre de sal de la ciencia, sal de la sabiduria ó sal de Alembroth el que

forma con el cloruro amónico; con el amoniaco producen las disoluciones de cloruro mercúrico el cuerpo llamado precipitado blanco (CINH2Hg") que puede considerarse como el cloruro amónico en el que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por uno de mercurio (1).

Se prepara calentando una mezcla de cloruro sódico y de sulfato mercúrico:

$$2CINa + SO_4Hg'' = SO_4Na_2 + Cl_2Hg''$$

la operación se hace en una sublimatoria, colocada en baño de arena, en cuya bóveda y cuello se sublima el cloruro mercúrico.

En los laboratorios se emplea para preparar algunos cloruros (405) y como reactivo: en Medicina como medicamento en dósis muy pequeñas; para la conservación de sustancias orgánicas animales y vegetales, á cuyo efecto se las sumerge en una disolución alcohólica de cloruro mercúrico.

877. **Yoduro mercurioso**.—l₂Hg₂ = lHg.—Es un polvo verde oscuro, insoluble en el agua y en el alcohol, se funde, pero cuando se intenta volatilizarle se desdobla en yoduro mercúrico y mercurio, la luz también le altera; el ácido clorhídrico, los cloruros y yoduros alcalinos le descomponen trasformándole en yoduro mercúrico y mercurico metálico; es menos estable que el cloruro correspondiente.

Se prepara triturando una mezcla de una parte de yodo, una y media de mercurio y una pequeña cantidad de alcohol, hasta que la masa se haya convertido en un polvo verde, que se lava con alcohol caliente y se deseca. También se puede obtener por doble descomposición entre una sal mercuriosa y un yoduro alcalino.

Se emplea en Medicina.

S. Yoduro mercúrico.—I_sHg.—Cristaliza en dos formas distintas; unas veces en octaedros de base cuadrada y otras en prismas rectos romboidales, es por lo tanto dimorfo; también se presenta amorfo; su color es rojo escarlata en la variedad octaédrica y en el amorfo, y amarillo rojizo en la prismática; es bastante denso (6,7), muy insoluble en el agua, algo soluble en el alcohol, sobre todo en caliente, de cuya disolución se depositan por enfriamiento cristales rojos pequeños; poco soluble en el éter; se disuelve en las disoluciones con-

⁽¹⁾ El mercurio puede sustituir á todo ó parte del hidrógeno del tipo amoniaco ó del radical amonio, dando derivados de carácter básico que se llaman mercuraminas ó mercuramonios, que pueden combinarse con los ácidos y otros cuerpos electro-negativos originande los compuestos mercuramonicos á los que pertenece el llamado precipitado blanco que es un cloruro de mercuramonio.

centradas y calientes de cloruro sódico y de yoduro potásico y por enfriamiento cristaliza en octaedros. Calentado á 150º toma color amarillo; à 238º se funde en un líquido amarillo intenso que se solidifica en una masa también amarilla, y á mayor temperatura se volatiliza dando un vapor casi incoloro que se condensa en cristales prismáticos amarillos. Calentando fuertemente los vapores incoloros de yoduro mercurico se disocia esta sal apareciendo vapores violados de yodo que desaparecen en las partes frias del aparato porque vuelve á formarse el yoduro mercúrico; es por lo tanto un ejemplo notable de disociación.

Cuando la variedad amarilla se la frota con un agitador de vidrio, inmediatamente toma color rojo, primero en los puntos frotados y después en toda la masa; el mismo fenómeno se produce por la presión, por un enfriamiento rápido, por el contacto con cristales de la variedad roja etc.; esta transformación va siempre acompañada de un desprendimiento de calor.

El yoduro potásico forma con el mercúrico un compuesto, el yodohidrargirato potásico; soluble en el agua (reactivo de Mayer); adicionando potasa à esta disolución no precipita y constituye el llamado reactivo de Nessler, muy sensible para reconocer la presencia del amoniaco, con el que produce un precipitado ó un enturbiamiento oscuro, según su cantidad.

Se prepara el yoduro mercúrico tratando el cloruro mercúrico por el yoduro potásico, en la proporción de 4 partes del primero para el 5 del segundo.

Se emplea en Medicina en pequeñas dosis porque es venenoso.

879. Cianuro mercúrico.—Cy₂Hg.—Cristaliza en prismas rectos de base cuadrada, es blanco, de sabor metálico nauseabundo, se disuelve en 8 partes de agua fria y es más soluble en la caliente y muy poco en el alcohol; el calor le descompone en mercurio y cianógeno (597); con los hidrácidos desprende ácido cianhídrico; el ácido nítrico le disuelve sin alterarle; es muy venenoso.

Se prepara haciendo hervir 1 parte de óxido mercúrico, 2 de azul de Prusia y 8 de agua hasta que la mezcla pierda el color azul y le tome pardo oscuro; se filtra el líquido y por enfriamiento se depositan cristales de cianuro mercúrico.

Se emplea para preparar el cianógeno y el ácido cianhídrico y en Medicina,

Se conoce el sulfocianuro (sulfocianato) de mercurio que es un polvo blanco, insoluble, que se descompone por el calor aumentando de volumen y desprendiendo vapores de mercurio (serpientes de Faraén).

- **880. Óxido mercurioso.**—Hg₂O.—Es una sustancia de color verdoso oscuro, casi negro, muy inestable, puesto que á una temperatura de 100º ó por la acción de la luz se descompone desdoblándose en óxido mercúrico y mercurio metálico. Se prepara por la acción de la potasa sobre el cloruro mercurioso ó sobre una disolución poco concentrada de nitrato mercurioso.
- 881. Óxido mercúrico.—HgO.—Este cuerpo, conocido también con los nombres de precipitado per se, precipitado rojo y otros varios, es un polvo cristalino, de color rojo anaranjado; preparado por la via húmeda es amorfo y amarillo; se disuelve muy poco en el agua, el calor le descompone en mercurio y oxígeno (186); la luz le reduce algo; el cloro le transforma en cloruro ó en oxicloruro, desprendiendo anhidrido hipocloroso; es un oxidante enérgico porque cede su oxígeno á muchos cuerpos, alguna vez con explosión, como sucede con el azufre; el amoniaco seco le transforma en un cuerpo blanco (N₂Hg₃) llamado mercurio-amina, que es muy explosivo. El óxido amarillo es más enérgico en sus acciones químicas que el rojo.

Se prepara por via seca descomponiendo el nitrato mercúrico en un matraz calentado en baño de arena, se desprenden vapores uitrosos y queda el óxido mercúrico; por via húmeda, precipitando la disolución de una sal mercúrica por la potasa ó la sosa.

Se emplea eu los laboratorios y en Medicina.

- **882. Sulfuro mercurioso.**—SHg₂.—Se forma cuando se pasa una corriente de hidrógeno sulfurado por la disolución de una sal mercuriosa; es muy inestable y se descompone con mucha facilidad en sulfuro mercúrico y mercurio metálico.
- **883.** Sulfuro mercúrico.—SHg.—Existe en la naturaleza constituyendo el *cinabrio*. Se presenta unas veces en masas compactas ó en cristales prismáticos trasparentes, de color rojo; otras es un polvo amorfo y negro; su densidad 8,124; no se disuelve en el agua: el calor le volatiliza sin fundirle y sus vapores se condensan en masas de color rojo intenso; arde en contacto del aire con llama azul, produciendose gás sulfuroso y vapores de mercurio; los ácidos clorhidrico y nítrico le atacan con dificultad; el agua régia lo hace con energía, el ácido yodhidrico le convierte en yoduro mercúrico y gás sulfhidrico.

Se prepara por vía húmeda, precipitando una sal mercúrica por el hidrógeno sulfurado; por via seca, triturando una parte de azufre con seis de mercurio; se forma una masa negra (etiope mineral) que después se sublima en cristales rojos (cinabrio artificial).

Bermellón. Recibe este nombre una variedad de sulfuro de mercurio muy dividido y de color rojo escarlata, que se prepara triturando durante algunas horas 114 partes de azufre, 300 de mercurio y 75 de potasa, disueltas en 450 de agua: la masa negra al principio va tomando poco á poco color rojo escarlata; se lava después sobre un filtro con agua y se seca.

Se emplea el sulfuro mercúrico en Medicina y los bermellones en la pintura, para dar color al lacre, etc.

884. Amalgamas mas importantes.—El mercurio se combina con casi todos los metales; algunas de estas combinaciones son interesantes. La que forma con el bismuto tiene la propiedad de adherirse fuertemente al vidrio; la de estaño es muy brillante y se emplea para la fabricacion de espejos; la de oro y la de plata sirven para la extracción de estos y para el dorado y plateado de otros metales; las de cobre, que son blandas como las anteriores, recien preparadas, se endurecen después y se emplean para obtener moldes de ciertos objetos.

Sales más importantes que forma el mercurio.

es sólido, cristaliza en prismas de color blanco, poco soluble en agua; el calor le funde y á mayor temperatura se descompone desprendiendo gas sulturoso y el óxído mercúrico queda unido al sulfato no descompuesto. Se prepara calentando mercurio en esceso, con ácido sulfúrico concentrado.

El sulfato mercúrico (SO₄Hg") es un polvo blanco, muy poco soluble en el agua; el calor le descompone desprendiendo anhidrido sulfúrico, gas sulfuroso y oxígeno y dejando como resíduo óxido mercúrico; el agua en gran cantidad le transforma en un polvo amarillo (turbit mineral) que es un sulfato básico (SO₄Hg,2HgO) quedando en disolución un sulfato ácido soluble y cristalizable. Se prepara el sulfato mercúrico neutro tratando el mercurio por la cantidad correspondiente de ácido sulfúrico y evaporando la disolución hasta sequedad.

886. Nitratos de mercurio.—El nitrato mercurioso neutro (NO₃)₂Hg₂, cristaliza en prismas romboidales oblicuos que contienen dos moléculas de agua; se combina con el óxido mercurioso para formar varios nitratos básicos. Se prepara tratando en frio el mercurio en esceso por ácido nítrico diluido en la mitad de su volúmen de agua; por una acción prolongada de dichos cuerpos se producen los nitratos básicos.

El nitrato mercúrico neutro (NO₃)₂Hg" cristaliza con 8 moléculas de agua cuando sus disoluciones concentradas hasta consistencia de jarabe se someten à un frio de—45°. Forma vários nitratos básicos de los que uno de la fórmula (NO₃)₂Hg, 2HgO, H₂O se precipita en un polvo amarillo (turbit nitroso) cuando se adiciona al neutro una gran cantidad de agua. Se prepara tratando el mercurio por el ácido nitrico hirviendo; concentrada la disolución se depositan primero cristales voluminosos de nitrato básico y las aguas madres enfriadas à—15° dejan depositar el nitrato neutro.

Estos nitratos son muy empleados en Medicina.

887. Caractéres de las sales de mercurio.—Son unas blancas y otras tienen colores diversos; su sabor es metálico muy desagradable y son muy venenosas, ocasionando alteraciones rápidas ó lentas según que el envenenamiento sea agudo ó crónico; estas alteraciones suelen manifestarse por una gran salivación (ptialismo) temblor mercurial etc.

Con el ácido clorhídrico 6 los cloruros solubles dan las mercuriosas precipitado blanco cuajoso de cloruro mercurioso, que se ennegrece con el amoniaco; las mercúricas no precipitan: con el hidrógeno sulfurado y con los sulfuros solubles dan unas y otras precipitado negro de sulfuro de mercurio, insoluble en los sulfuros alcalinos; con los carbonatos solubles precipitan en blanco las mercuriosas y en rojizo las mercúricas: con la potasa ó la sosa dan las mercuriosas precipitado negro, y las mercúricas, amarillo, insolubles en un esceso de reactivo con el amoniaco, las mercuriosas precipitado negro y las mercúricas blanco; con el yoduro potásico, las mercuriosas dan precipitado verde, las mercúricas rojo escarlata, soluble en un esceso de reactivo; con el cromato potásico dan las mercuriosas un precipitado rojo de cromato mercurioso: las disolucioues de las sales de mercurio producen en una lámina de cobre una mancha gris oscura que por frotamiento adquiere brillo argentino y que calentada desaparece.

CUARTO GRUPO.

\$88. Metales que comprende y dinamicidades con que funcionan.—Comprende el aluminio, cromo, hierro, manganeso, niquel, cobalto, urano y algunos otros menos importantes. Estos metales funcionan unas veces como didinamos y otras como hexadinamos y teniendo en cuenta que en este último caso siempre entran dos átomos del metal, se admite que cada uno de estos tiene una dinamicidad igual á cuatro y que se saturan entre sí al unirse dos de sus ocho dinamicidades, resultando por lo tanto un grupo hexadinamo.

$$\underline{\underline{\hspace{1cm}}}$$
 M $\underline{\hspace{1cm}}$ $\underline{\hspace{1cm}}$ of M_2^{VI} .

Atendiendo á esta razón algunos químicos incluyen á estos metales en la familia cuarta (tetradínamos).

A los nombres de los compuestos en que funcionan como hexadínamos se les dá la terminación en ico (férricos manganicos, etc.) y aquellos en que son didínamos, se les termina en oso (ferrosos, manganosos, etc.).

ALUMINIO.-AL

Peso atómico. . . . 27.4.

- 889. HISTORIA.—Fué descubierto por Wöhler en 1827; se le obtuvo en un principio mezclado con sustancias estrañas que modificaban de tal manera sus propuedades que se creyó era un metal que descomponía el agua á una temperatura poco superior á la ordinaria y que no podría recibir aplicaciones. H. Sainte-Claire Deville le obtuvo puro en 1854, putiendo apreciar en él cualidades que le hacen uno de los metales más útiles; desde dicha época se le extrae en grandes cantidades porque cada dia recibe nuevas aplicaciones.
- **890.** Estado en la naturaleza.—No se le ha encontrado libre; en combinación es el metal más abundante puesto que existe en las arcillas, en los feldespatos, en la criolita y en otros minerales.
- 891. Propiedades.—Es blanco azulado, muy ligero, su densidad 2,56, que puede llegar á 2,67 cuando se le martilla; muy tenáz, dúctil y maleable, se le puede estender en láminas muy delgadas, como el oro y la plata; conduce bién el calor y la electricidad; se funde á unos 700° y no es volátil.

En todas las combinaciones que forma este metal entran dos átomos de él, formando un grupo hexadinamo $\mathrm{Al_2^{v1}} = \mathrm{All^{v1}}$ por lo cual algunos duplican el peso atómico del aluminio y admiten que entra un solo átomo hexadinamo en sus compuestos; pero atendiendo á su calórico específico, al isomorfismo, á la densidad del vapor de su cloruro y á otras analogías que existen entre las combinaciones férricas y las alumínicas, se debe admitir que en estas entran dos átomos; en cambio la densidad del methiluro de aluminio tomada á 240° conduce á admitir para este metal una atomicidad igual á tres y que en todos sus compuestos no entra más que un átomo.

No se altera en contacto del aire húmedo, ni tampoco á temperafuras muy elevadas; el azufre le ataca con dificultad; forma aleaciones con algunos metales, sobre todo con el cobre, pero no se conocen
amalgamas de aluminio. El ácido clorhidrico le disuelve formando el
cloruro correspondiente y desprendiendo hidrógeno; el ácido sulfúrico
y el nítrico no le atacan sinó en caliente; el agua no tiene acción sobre él; las disoluciones alcalinas le disuelven desprendiendo hidrógeno y formándo aluminatos; á temperaturas elevadas reduce á los anhidridos bérico y silícico (502 y 539) dejando libres el boro y el silicio
892. Obtención.—Se le puede obtener reduciendo el cloruro

alumínico anhidro por el sodio; se forma cloruro sódico y el aluminio queda aislado.

Hoy se le obtiene tratando el cloruro doble alumínico-sódico por el metal sodio: se forma cloruro sódico y el aluminio queda libre:

$$Cl_6Al_9, 2ClNa + 6Na = 8ClNa + 2Al.$$

La operación se practica en un horno de reverbero parecido á los que se emplean en la fabricación de la sosa.

893. APLICACIONES, - Las tiene hoy muy numerosas pues se le utiliza por la propiedad de no alterarse en contacto del aire, por la de ser tan ligero y tan tenáz; también se emplea para preparar algunas aleaciones, como el bronce de aluminio que posee la tenacidad del hierro y el brillo del oro y que ha recibido numerosas aplicaciones.

Compuestos más importantes que forma el aluminio.

894 Cloruro de alumínio. —Cl₆Al₂—Es sólido, cristaliza en prismas exagonales trasparentes; incoloro ó blanco ligeramente amarillento sinó es completamente puro; muy soluble en el agua con desprendimiento de calor, emite humos blancos en contacto del aire húmedo y se delicuesce; se funde á poca temperatura y es volátil dando vapores cuya densidad es 9,35; calentada su disolución se descompone desprendiendose ácido clorhídrico y dejando libre el óxido de alumivio; se combina con los cloruros alcalinos formando cloruros dobles, de los cuales el alumínico sódico se emplea para la extracción del aluminio.

Se prepara anhidro descomponiendo el óxido de aluminio por la

acción combinada del carbón y del cloro:

$$Al_9O_3 + 3C + 6Cl = 3CO + Cl_6Al_9$$
.

El hidratado se obtiene disolviendo el hidrato de aluminio en el àci do clorhidrico

895. Óxido de aluminio.—(alúmina) Al,O₅.—Se halla en la naturaleza constituyendo el corindon, el rubi oriental cuando tiene color rojo, el zafiro cuando es azul, el topacio oriental cuando es amarillo, la amatista oriental, cuando es violado, el esmeril, etc., también existe en estado de hidrato constituyendo el diasporo, la bouxita, la gibbsita, etc.

Es sólido, pulverulento, blanco, inodoro, insípido y se adhiere à la lengua, muy duro hasta el punto de rayar el vidrio; es insoluble en el agua pero muy higrométrico; no se funde más que à la llama de la luz exhidrica y no se descompone por el calor. No es atacado por ningún cuerpo simple, necesitándose que actúen simultáneamente sobre él, el carbón y el cloro ó el azufre, á una temperatura elevada, para transformarle en cloruro ó en sulfuro de aluminio y óxido de carbono; los ácidos le atacan difícilmente cuando ha sido calcinado fuertemente; la potasa y la sosa cáusticas le disuelven á una temperatura más ó menos elevada formando aluminatos; la alúmina que ha sido calcinada no tiene afinidad para el agua.

El hidrato aluminico (Al₂O₅.3H₂O = Al₂O₆H₆) obtenido por precipitación es sólido, gelatinoso, blanco insoluble en el agua; es una base poco enérgica que se disuelve fácilmente en los ácidos para formar sales y también en las bases formando aluminatos; corresponde por lo tanto al grupo de los óxidos indiferentes; algunos ácidos débiles como el carbónico y el sulfhídrico, no se combinan con él ni directa ni indirectamente y cuando se quieren obtener sus compuestos por doble descomposición, se desprenden dichos ácidos quedando libre la alúmina hidratada; tiene la propiedad de combinarse con algunas materias colorantes formando compuestos insolubles coloreados, llamados lacas, que se utilizan en la pintura y en la estampación de los papeles pintados.

Cuando se somete á la diálisis el cloruro de aluminio en el que se haya disuelto un esceso de alúmina ó cuando se descompone una disolución de su acetato en vasos cerrados, se obtiene una modificación de la alúmina, que se llama alúmina líquida.

Se prepara el óxido de aluminio sometiendo el hidrato à la acción del calor para que pierda el agua; también calcinando el sulfato aluminico amónico (alumbre amoniacal); el hidrato se obtiene precipitando una sal de aluminio, como el alumbre ordinario, por el amoniaco:

Las variedades naturales de alúmina se utilizan como piedras preciosas y el esmeril para el bruñido de algunos metales, para deslustrar el vidrio, etc.

896. Sulfato alumínico.—(SO₄)₅Al³¹.—Sólido, cristaliza en agujas muy delgadas ó en láminas de aspecto nacarado que contienen 18 moléculas de agua ((SO₄)₅Al₂³¹, 18H₂O), de sabor ácido y astringente, muy soluble en el agua, el calor le hace perder la de cristalización y después le descompone desprendiéndose anhidrido sulfúrico y dejando un residuo de alúmina; puede unirse al hidrato alumínico para formar sulfatos básicos y con los sulfatos alcalinos forma alumbres.

Se prepara en los laboratorios disolviendo la alúmina en el ácido sulfúrico; en la industria se obtiene tratando las arcillas blancas (silicatos de aluminio) por dicho ácido, en caliente, decantando para separar la sílice y concentrando las disoluciones.

Se emplea en la tintorería para preparar el acetato de aluminio y los alumbres; para el encolado de los papeles, etc.

Alumbres

897. Su definición y constitución.—Se dá este nombre á las sales dobles formadas por la unión de un sulfato de un metal hexadinamo con un sulfato de un metal monodinamo, más veinticuatro moléculas de agua de cristalización, Su fórmula general es:

en la que M representa el metal hexadínamo y R el monodínamo.

El tipo de estos cuerpos es el alumbre ordinario, sulfato doble de aluminio y de potasio, en el que el sulfato alumínico puede ser reemplazado por los sulfatos férrico, crómico, mangánico, de galio, etc., y el sulfato potásico lo puede ser por los de sodio, amonio, plata, etc. Son isomorfos y se pueden reemplazar umos á otros en los cristales sin que la forma de estos se modifique sensiblemente.

Los ácidos selénico y telúrico, análogos al sulfúrico, pueden formar también seleniatos y teluratos dobles, análogos y de la misma constitución que los alumbres.

898. Sulfato aluminico potásico (alumbre de polasa, piedra alumbre).—(SO₄)₅Al₂^{vi}, SO₄K₂, 24H₂O.—Es el alumbre que se conoció primero y que ha servido de tipo de este grupo de sales; existe en la naturaleza un mineral llamado alunita, que contiene los componentes del alumbre y además un esceso de alúmina y seis moléculas de agua, que se utiliza para preparar esta sal.

Es sólida, cristaliza en octaedros ó en cubos (alumbre de Roma), trasparentes, incoloros, de sabor muy astringente, soluble en el agua, más en la caliente que en la fría; á 92º experimenta la fusión acuosa y si se le deja enfriar entonces lo hace en una masa vitrea que recibe el nombre de alumbre de roca; continuando la acción del calor pierdetodo el agua de cristalización elevándose mucho la masa que se vuelve blanca y opaca, constituyendo el alumbre calcinado; por último, á la temperatura del rojo se descompone desprendiendo anhidrido sulfuroso y oxígeno y dejando como resíduo una mezcla de alúmina y de sulfato potásico; dá reacción ácida poco intensa con el papel azul de tornasol. Calcinando el alumbre mezclado con negro de humo se obtiene una masa esponjosa constituida por una mezcla de alúmina, sul-

furo potásico y carbón, que proyectada en el aire húmedo se inflama y produce chispas muy brillantes debidas á la oxidación del sulfuro potásico dividido (piroforo de Homberg).

Se prepara uniendo directamente las disoluciones de los dos sulfatos en proporciones convenientes.

PREPARACIÓN INDUSTRIAL DEL ALUMBRE —Calcinando moderadamente la alunita se consigue destruir la combinación del hidrato alumínico con el alumbre; tratando el producto de la calcinación por agua y concentrando las disoluciones se obtienen cristales cúbicos que aún retienen una cantidad insignificante de hidrato alumínico, á lo que se atribuye la diferencia en la forma cristalina. Tostando los esquistos ó pizarras aluminosas, el azufre de los sulfuros que contienen se transforma en ácido sulfúrico y éste à su vez convierte en sulfatos à la alúmina y al hierro; se trata por agua para disolver estos sulfatos y concentrando cristaliza antes el de hierro, que es menos soluble; adicionando à las aguas madres sulfato potásico, se depositan cristales de alumbre, que se purifican por nuevas cristalizaciones, pero que siempre resulta con algo de hierro. Las arcillas más puras, calcinadas ligeramente para deshidratarlas y peroxidar el poco de hierro que siempre contienen, tratadas después por ácido sulfúrico de 52º B. é se transforman en sulfato alumínico separándose sílice; añadiendo después, sulfato potásico se forma alumbre.

Se emplea en Medicina como astringente y el calcinado para corroer los tejidos; en la tintorería para formar lacas (895) y en otras artes.

899. Sulfato alumínico amónico. — (alumbre amoniacal, alumbre de pluma). — $(SO_4)_5Al_2^{v_1}$, SO_4 (NH₄)₂, 24H₂O. — Es muy parecido al anterior y se prepara tratando las disoluciones de sulfato alumínico por el sulfato amónico.

900. Silicatos de aluminio.—Este grupo de sales es muy importante porque en él están comprendidas las arcillas, los feldes-

patos y algunos otros compuestos minerales.

ARCILLAS.—La arcilla pura es un silicato alumínico hidratado, constituido por dos moléculas de anhidrido silícico, una de alúmina y dos de agua (28i02 + Al203 + 2H40); existe en la naturaleza constituyendo el kaolin procedente de la descomposicion de los feldespatos por la acción prolongada del agua. Es una sustancia blanca, compacta, suave al tacto, que absorbe el agua con facilidad sobre todo si ha sido calcinada debido à lo cual se adhiere à la lengua, forma con aquella una pasta plástica fácil de moldear, que al desecarse se contrae mucho y se abre; por la acción del calor disminuye bastante de volúmen, contrayéndose, siendo su contracción tauto mayor, cuanto más elevada es la temperatura à que se la somete, de cuyo hecho se ha sacado partido para la construcción de algunos pirómetros; se funde dificilmente y se transforma por el calor en un cuerpo duro y compacto que es la base de las porcelanas y de las vajillas ordinarias. En la naturaleza existe también el silicato alumínico anhidro constituyendo varias especies mineralógicas, como la estaurotida, la distena ó cianita, la andalucita, etc.

Generalmente las arcillas se encuentran mezcladas con sustancias

estrañas, como óxidos de hierro y de magnesio, silicato de hierro, sílice, cal, etc., que las dán color amarillo ó verdoso y modifican sus cualidades plásticas; estas arcillas impuras reciben distintos nombres según la propiedades que las comunican las sustancias estrañas que las acompañan; así por ejemplo se llaman arcillas pláslicas cuando forman con el agua una pasta suave y elástica que sometida á la acción del calor adquiere una gran dureza y se hacen frágiles sin llegar á fundirse, por cuvas cualidades se las emplea para la fabricación de la loza de barro, de crisoles y de ladrillos refractarios; tierra de bataneros, las que forman con el agua una pasta poco adherente que no sirva para construir aquellos objetos, se funden á una temperatura elevada y se emplean en los batanes para el desengrasado de los paños; tierra de alfareros, las arcillas muy impuras que contienen bastante cal y óxido de hierro á los que deben ser tan fusibles, forman con el agua pastas no muy adherentes y se emplean para fabricar la loza más ordinaria; margas las mezclas intimas de arcilla y de creta muy empleadas en agricultura para mejorar ciertos terrenos.

Existen además en la naturaleza algunos silicatos dobles, formados por la unión del silicato alumínico con silicatos alcalinos ó alcalino-térreos; deben mencionarse entre ellos el feldespato órthosa que constituye una gran parte de la costra terrestre y que es un silicato alumínico-potásico; cristaliza en prismas oblicuos, poco fusibles, y por la acción prolongada del agua y del ácido carbónico se transforma en silicato alumínico y de esta manera se explica el origen de los kaolines y de otras arcillas; este feldespato tiene gran importancia práctica por sus aplicaciones. Se conocen además el doble silicato alumíco sódico (feldespato albita) y el alumínico cálcico (labradorita).

Estas sustancias tienen numerosas é importantes aplicaciones á las artes cerámicas cuyo estudio detallado corresponde á las obras de Química aplicada (1).

⁽¹⁾ Las arcillas por su plasticidad que las permite tomar todas las formas que quiera dárselas y por la dureza que adquieren al cocerlas, son la primera materia para la fabricación de las diversas clases de loza; no se las puede emplear solas porque la contracción que experimentan al calentarlas produciría la rotura de los objetos construidos con ellas por eso se las adiciona arena, cuarzo reducido á polyo y algunas otras sustancias que evitan aquel inconveniente; se las cubre de un barniz fusible que tiene el doble obieto de hacerles impermeables y que su superficie sea más lustrosa y pulimentada. Las lozas son de varias clases según la pureza mayor ó menor de las arcillas empleadas en su fabricación según las condiciones de esta fabricación, etc.: reciben el nombre de porcelanas las fabricadas con kaolin, mezclado con algo de arena y de feldespato, para disminuir los efectos, de la contracción de la arcilla al desecarse y para que experimenten al cocerse un principio de fusión que haga á las porcelanas algo traslúcidas. La loza blanca se fabrica con arcillas plásticas mezcladas con algo de cuarzo reducido á polvo impalpable; se la cubre con un barniz trasparente si las arcillas empleadas son blancas ó con un esmalte ó barniz opaco, en el-que entra el óxido de estaño, si aquellas tienen color. La loza común se fabrica con arcillas muy ferruginosas mezcladas con arena y margas; se las dá el vidriado por medio de la galena que forma un silicato doble de aluminio y de plomo bastante fusible. Los ladrillos ordinarios, las tejas, los hornillos portátiles, etc., se fabrican con arcillas margosas mezcladas con arena.

CROMO. 46

ULTRAMÁR.— Otro compuesto del que forma parte la alúmina en unión de la sílice, de la sosa y del sulfuro de sodio, es el ultramar, que se halla en la naturaleza constituyendo el mineral llamado lapis-lazuli ó piedra de azur, de un magnifico color azul, empleado como piedra preciosa y en la pintura. Se ha conseguido reproducirle artificialmente, por lo cual su precio à descendido mucho.

901. Caractéres de las sales de aluminio.—Las solubles son incoloras, de sabor astringente y venenosas. No precipitan por el ácido clorhídrico, ni por el sulfhídrico: con los sulfuros solubles dan precipitado blanco de alumina hidratada, desprendiéndose hidrógeno sulfurado: los carbonatos alcalinos precipitan también la alumina hidratada, insoluble en un esceso de reactivo y con desprendimiento de anhidrido carbónico: con la potasa ó la sosa dan también precipitado blanco, soluble en un esceso de reactivo: con el amoniaco dan igual precipitado, pero insoluble en aquel: con el sulfato potásico ó el amónico, dan las disoluciones concentradas, precipitado cristalino de alumbre potásico ó amoniacal. Los compuestos de aluminio en estado sólido, adicionados de una cantidad insignificante de disolución de nitrato de cobalto y dirigiendo sobre ellos el dardo del soplete, toman color azul.

Al lado del aluminio deben estudiarse varios metales análogos á él como el *glucinio*, el *erbio*, el *terbio*, el *lantano*, el *didimio*, etc., pero son muy raros y algunos de ellos no están aún bién conocidos.

CROMO.—Cr.

Peso atómico. . . . 53,5.

- 902. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA. —Fué descubierto en 1797 por Vauquelin, analizando el mineral conocido con el nombre plomo rojo de Siberia (cromato de plomo); recibió este nombre, derivado de una palabra griega que significa color, porque todos sus compuestos son coloreados. Existe además en el hierro cromado (Cr₂O₃, FeO) que corresponde por su composición al óxido magnético de hierro.
- 903. Propiedades.—Es sólido, cristalino, de color agrisado, su densidad 5,9, frágil y el más duro de todos los metales; el calor apenas le funde; arde en el cloro á la temperatura del rojo transformándose en unos cristales violados de cloruro crómico; se oxida á la misma temperatura en contacto del oxígeno libre y proyectado sobre nitro fundido se transforma en cromato potásico; algunos ácidos le atacan formando las sales correspondientes y desprendiendo hidrógeno.

Forma dos clases de compuestos, unos en los que funciona con una dinamicidad igual á dos, y se llaman *cromosos*, y otros en los que dos áto

mos de este metal forman un grupo hexadinamo, que se llaman *crómicos*, y son en general más importantes que los primeros, siendo unosverdes, otros violados y otros rojos, según la temperatura á que se preparan.

904. Obtención.— Se obtiene calcinando en crisoles de cal y de carbón una mezcla de óxido crómico, de carbón y de aceite de linaza. Es preferible para obtenerle el procedimiento siguiente: se somete à la acción del calor en un crisol, 1 parte de cloruro crómico y 2 de cloruro potásico, encima de los cuales se colocan 2 partes de zinc, en granalla ó en làminas pequeñas, y un poco de cloruro potásico; el botón metálico que resulta, formado por el zinc y el cromo cristalizado, se trata por ácido nitrico diluido para disolver el zinc.

905. APLICACIONES.—El cromo metálico no las ha recibido hasta ahora; su presencia en algunos hierros parece que contribuye á dar mejores cualidades á los aceros que con aquellos se preparan.

Compuestos más importantes que forma el cromo.

906. Cloruros de cromo.—El cloruro cromoso (Cl₂Cr ó Cl₄Cr₂) es un cuerpo sólido que cristaliza en pajitas blancas, soluble en el agua y su disolución es azul cuando no ha estado sometida á la acción del aire, pero en presencia de este se vuelve verde; es volátil; se prepara por la acción del ácido clorhidrico sobre el cromo al rojo ó por la del

hidrógeno sobre el cloruro crómico.

El cloruro crómico (Cl₀Cr₂IV) cristaliza en escamas delgadas, de color violado como el de la flor del albérchigo, insoluble en el agua fria, á no ser que esta contenga una pequeña cantidad de cloruro cromoso, en cuyo caso se disuelve dando una disolución verde que es el color de este cloruro cuando está hidratado; es algo soluble en el agua caliente; el calor le volatiliza y al hidratado le descompone en ácido clorhídrico y óxido de cromo. Se prepara dirigiendo una corriente de cloro sobre una mezcla de óxido crómico y carbón colocada en un tubo á temperatura elevada, se desprende óxido de carbono y el cloruro se condensa en un recipiente.

907. Oxidos de cromo —Se conocen varios de los que los más importantes son el sexquióxido de cromo y el anhidrido crómico. El óxido cromoso no ha sido obtenido aún y sólo se conoce su hidrato (CrO₂H₂) que se produce cuando se precipita el cloruro cromoso por la potasa ó la sosa y es muy poco importante; forma con el ácido sultúrico un sulfato cromoso (SO₄Cr",7H₂O) isomorfo con el sulfato ferroso.

908. Sexquióxido de cromo.—Cr₂O₅.—Cristaliza en romboedros brillantes de color verde intenso, casi negro; se presenta además en un polvo amorfo, verde oscuro; es insoluble en el agua, el calor le funde á una temperatura muy elevada, pero no le descompone;

cuando se le calcina fuertemente no es atacado por los ácidos; forma varios hidratos de las fórmulas

el primero es gris verdoso, el segundo azul violado y el tercero verde esmeralda (verde Guignet); se preparan los dos primeros precipitando las sales crómicas por un álcali y el último descomponiendo por agua hirviendo el borato crómico.

El sexquióxido de cromo se prepara por la calcinación del cromato mercurioso ó sometiendo á la acción del calor una mezcla de bicromato potásico y flor de azufre; se forma sulfato potásico que se separa por la acción del agua y queda como insoluble el sexquióxido de cromo:

$$Cr_2O_7K_2 + S = SO_4K_2 + Cr_2O_5$$
.

Se conocen otros varios procedimientos para prepararle industrialmente.

Se emplea para dar color verde á ciertos esmaltes y alguno de sus hidratos como color en la pintura y en el estampado de las telas.

909. Anhidrido crómico.—CrO₃.—Es sólido, cristaliza en prismas de color rojo intenso, de sabor amargo y acerbo, inodoro, muy soluble en el agua y delicuescente; su disolución es anaranjada; es algo soluble en el alcohol poco concentrado y en el ácido sulfúrico; sometido á la acción del calor comienza por tomar color negro, volviendo á ser rojo cuando se enfría, se funde á 300° y elevando más la temperatura se descompone en óxido crómico y oxígeno que se desprende. Es el anhidrido de un ácido bibásico no aislado aún, análogo al anhidrido sulfúrico y sus derivados lo son también á los de este; los cromatos tienen la misma fórmula que los sulfatos respectivos; es oxidante enérgico, haciendo caer sobre unos cristales secos de este anhidrido, alcohol concentrado ó éter, arden al ponerse en su contacto y él se transforma en sexquióxido de cromo.

De una manera indirecta el cloro transforma á este cuerpo (161) en anhidrido cloro-crómico (CrO₂Cl₂) en el que un átomo de oxígeno ha sido reemplazado por dos de cloro; es un líquido de color rojo de sangre, que hierve á 120° y que el agua descompone en ácido clorhídrico y anhidrido crómico; este compuesto que es el correspondiente al cloruro de sulfurilo (285), se forma tratando una mezcla de sal común y de bicromato de potasio por el ácido sulfúrico.

El ácido clorhídrico transforma al anhidrido crómico en agua y cloruro de cromo; el gás sulfuroso le reduce produciendo sulfato cró-

mico y también es descompuesto en caliente por el ácido sulfúrico que produce un desprendimiento de oxigeno, formándose sulfato crómico; los cuerpos oxidantes, como el agua oxigenada, le transforman en ácido percrómico, que es un cuerpo azul muy inestable (325).

Se prepara el anhidrido crómico tratando una disolución acuosa, saturada en frio, de bicromato potásico por volumen y medio igual al suyo de ácido sulfúrico concentrado; la mezcla se calienta mucho y por enfriamiento se depositan cristales rojos, que separados del agua madre se les pone á escurrir sobre placas de porcelana sin barnizar. También se prepara por medio del cromato de plomo y del ácido sulfúrico.

Se emplea en Química como oxidante; generalmente en vez de este cuerpo aislado se hace uso de una mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico. También se usa algo en Medicina su disolución.

910. CROMATOS.—Aunque el ácido crómico no ha sido aislado aún, se conocen sus derivados los *cromatos*, que constituyen un género de sales bastante importante. Son amarillos los neutros y rojos los ácidos ó bicromatos; insolubles en el agua escepto los alcalinos y los de estroncio y magnesio. Se preparan por doble descomposición la mayor parte y algunos oxidando á ciertos compuestos de cromo. Se caracterizan los solubles por los precipitados que dan con las sales de plomo y con las mercuriosas; tratados por ácido clorhídrico y una sustancia reductora, como el alcohol, dan líquidos de color verde esmeralda.

Los más importantes son los de potasio y el de plomo.

911. Cromato neutro de potasio (cromato de potasa).—
Cro4K2.—Cristaliza en el sistema prismático romboidal y es isomorfo
con el sulfato neutro de potasio; su color es amarillo de limón y su sabor amargo desagradable; se disuelve mucho en el agua y su disolución es amarilla, siendo tan grande su poder colorante que basta una
parte de cromato para dar color amarillo apreciable à 40.000 partes de
agua; se funde sin descomponerse; los ácidos, aun los poco enérgicos,
le dan color rojo porque le transforman el bicromato; es venenoso.

Se prepara tratando una disolución de bicromato potásico por otra de carbonato potásico; concentrando cristaliza el cromato neutro. Se emplea en Química como reactivo y en la industria para el estampado de

algunas telas y para preparar el cromato de plomo.

912. Bieromato potásico (dicromato de potasio).—Cr.º, O., K., ...—Cristaliza en prismas oblicuos anhidros, de color rojo anaranjado, muy solubles en el agua y fusibles; sometido á una temperatura muy elevada se descompone en cromato neutro, óxido crómico y oxigeno; es muy oxidante y venenoso, el ácido nítrico le oxida á su vez transformándole en un compuesto que se ha llamado tricromato de potasio; el ácido sulfúrico le convierte en sulfato crómico potásico (alumbre de cromo); el ácido clorhidrico concentrado le transforma en bicromato de cloruro potásico y en agua; de la misma manera puede obtenerse el bicromato de fluoruro potásico.

Se prepara calentando una mezcla de hierro cromado en polvo, carbonato potásico y nitro; se trata la masa por agua para disolver el cromato neutro que se ha formado y á esta disolución se añade ácido sulfúrico para transformar el cromato en bicromato, que cristaliza por evaporación del líquido.

Se emplea como reactivo y para preparar muchos cromatos.

913. Cromato de plomo.—CrO₂Pb".—Existe en la naturaleza constituyendo el mineral llamado plomo rojo de Siberia, que se presenta cristalizado: obtenido artificialmente es un polvo amarillo (amarillo de cromo) insoluble en el agua, fusible al rojo y á mayor temperatura se descompone; los reductores se apoderan de su oxígeno; la potasa le disuelve.

Se prepara precipitando una disolución de una sal de plomo (el

acetato) por otra de cromato potásico.

Se emplea en análisis orgánica y en la pintura con diversos nombres,

Sales de cromo.

Sulfato crómico. -(SO4)3Cr2VI. - Se conocen dos variedades, como de todas las sales crómicas, una verde y otra violada; la variedad verde es incristalizable, muy solubie en el agua, se disuelve también en el alcohol y la disolución es azul; la variedad violada cristaliza en octaedros regulares, solubles en el agua; una y otra se unen

al sulfato potásico para formar el alumbre de cromo.

Se prepara la variedad verde disolviendo el óxido verde de cromo, hidratado, en el ácido sulfúrico diluido; la variedad violeta se produce cuando se abandona durante algún tiempo en un frasco mal cerrado, el óxido de cromo hidratado y seco á 100°, con ocho ó diez partes de ácido sulfúrico, se produce primero la variedad verde pero despues va tomando poco á poco color azulado y se deposita una masa azul verdosa que redisuelta en agua y adicionando alcohol se precipita el sulfato violeta que es insoluble en aquel.

915. Sulfato crómico potásico.—(alumbre de cromo).— (SO₄)₅Cr₂vI,SO₄K₂,24H₂O.—Cristaliza en octaedros regulares de color rojo violado, soluble en el agua; á 60° se transforma en la variedad

verde que es incristalizable.

Se prepara tratando una disolución de bicromato potásico por ácido sulfúrico y cuando la masa se ha enfriado se adiciona alcohol poco á poco; pasado algun tiempo se depositan en el seno del líquido cristales octaédricos; si la temperatura se eleva mucho, el líquido toma color verde y tarda muchos dias en cristalizar.

916. Caractéres de las sales crómicas - Son verdes ó violadas. No precipitan por el ácido clorhídrico, ni por el sulfhídrico: con el sulfuro amónico y con los carbonatos solubles, dan precipitado verdoso de hidrato de cromo: con la potasa dan también precipitado de óxido crómico hidratado, soluble en un esceso de potasa, pero hervida esta disolución vuelve á precipitarse el hidrato de cromo: con el amoniaco dan precipitado gris verdoso ó azul violado que se disuelve en un esceso de reactivo y vuelve á precipitarse por la ebullición; por el soplete dá el óxido crómico con el bórax, una perla verde esmeralda.

HIERRO.-Fe.

Peso atómico. 56.

- **O17.** HISTORIA. Conocido desde muy antiguo; su conocimiento es sin embargo posterior al de otros metales porque su metalurgia ofrece más dificultades que la de aquellos; se cree que el arte de convertir el hierro en acero y de dar á este el temple que le hace tan estimado para ciertos usos, data de diez siglos antes de la era cristiana, puesto que ya habla Homero de ello en sus escritos.
- **Q18.** Estado en la naturaleza.—Es uno de los cuerpos más abundantes en la naturaleza; se le halla en estado metálico en los aereolitos, unido al cromo, al niquel y al cobalto; en algunas localidades se le ha hallado acompañando à otras sustancias pero siempre en cantidad pequeña; en combinación forma parte de bastantes minerales, algunos de los cuales constituyen estensas formaciones; los que mas abundan son los óxidos é hidratos, los sulfuros y algunas sales; entre los primeros deben citarse la hematites roja, el óxido magnético, la hematites parda, el hierro oolíthico, etc.; entre los segundos, la piritas, que unas veces se presentan solas y otras unidas à las de cobre y à otros minerales; entre las sales, el carbonato ferroso (hierro espático), el silicato, etc.; en el reino vegetal existe también formando diversos compuestos; en el reino animal se le encuentra en la sangre y en casi todos los líquidos y tejidos de nuestra economía; por esta razón se le halla en las cenizas de casi todas las sustancias orgánicas.
 - 919. Propiedades físicas.—El hierro puede cristalizar en cubos ó en octaedros, su color es blanco azulado, asemejándose cuando está muy bruñido, á la plata; su densidad 7,8; cuando está puro es bastante blando, muy tenaz, dúctil y maleable; su estructura es granugienta pero se hace fibrosa por el forjado; el calor rojo continuado, las vibraciones, etc.; transforman al hierro fibroso en granugiento; sometido á la temperatura del rojo se ablanda antes de fundirse y entonces se le puede soldar consigo mismo; se funde á 4500°, es magnético y esta propiedad disminuye en el hierro á medida que se eleva su temperatura, de tal manera, que al rojo ya no es atraido por los imanes.
 - 920. Propiedades químicas.—Los cuerpos halógenos le atacan á temperaturas más ó menos elevadas transformándole en las sales correspondientes; el oxígeno y el aire secos no le alteran á la temperatura ordinaria, á no ser que el metal esté en un estado grande

de división, como el que se obtiene reduciendo un óxido por el hidrógeno à poca temperatura (hierro pirofórico), pero á la del rojo arde en el oxígeno puro con intensidad transformándose en óxido ferroso-férrico (fig. 123); en el aire húmedo se cubre el hierro de orin ó



Fig. 123.—Combustión del hierro en el oxígeno.

herrumbe, por lo cual es necesario preservar al que ha de estar expuesto á la acción de la húmedad con una sustancia que evite su contacto, como la pintura, alguna grasa ú otros metales, como el zinc (hierro galvanizado), el estaño (hojalata) (1); con el azufre no se une sino á una temperatura elevada pudiendo arder el hierro en una atmósfera de su vapor; cuando están húmedos y divididos se combinan á la temperatura ordinaria y en uno y otro caso forman sulfuro de hierro; con

los demás metaloides, escepto el hidrógeno y el nitrógeno, se combina generalmente á temperatura elevada; se conocen pocas aleaciones de este metal que se le emplea casi siempre aislado.

Los ácidos le atacan formando las sales respectivas, unas veces por sustitución de su hidrógeno que se desprende, otras reduciéndose el ácido por el metal y separándose distintos cuerpos procedentes de dicha reducción y otras, por último, produciéndose por la presencia del ácido la oxidación del hierro cuyo óxido se combina después con aquel; ya se dijo (622) como obra el ácido nitrico sobre este metal; descompone el agua á la temperatura del rojo, formándose óxido ferrosoférrico y desprendiéndose hidrógeno (124).

921. Extracción del hierro.—Los minerales que se utilizan para extraer este metal son sus óxidos anhidros ó hidratados y el carbonato ferroso; su ganga está constituida generalmente por sílice ó si-

⁽¹⁾ La hojalata se prepara limpiando perfectamente las hojas ó láminas de hierro, para lo cual se las sumerge en ácido sulfúrico diluido, que disuelve la capa de óxido que cubre al metal, se las frota despues con arena, se las sumerge en un baño de sebo fundido y después en otro de estaño también fundido, cubierto de sebo; al sacarla de este baño está formada la hojalata; la capa de estaño que cubre al hierro forma con este una verdadera aleación que queda á su vez cubierta por el esceso de estaño puro; si se disuelve este estaño lavando la hojalata con un poco de ácido clorhídrico adicionado de unas gotas de nitrico, queda al descubierto la aleación cristalizada formando aguas, que es lo que constituye lo que se llema moaré metálico. La hojalata no se oxida interin no quede el hierro al descubierto pero cuando esto ocurre se oxida mas rápidamente que el hierro solo.

licatos ó por carbonato cálcico, lo cual es necesario tenerlo en cuenta en esta metalurgía.

Dos son los procedimientos que se siguen para extraerle, el de la

forja catalana y el de los hornos altos.

Forja catalana.—Este procedimiento no debe emplearse sino con minerales muy ricos y cuando no se dispone de combustible barato. Se verifica la reducción en una especie de crisol cuadrangular hecho en un macizo de piedras unidas con arcilla, en el que penetra una corriente de aire por una tobera situada en uno de sus lados; se llena aquel de carbón y cuando está bien encendido se va echando más carbón por el lado de la tobera y mineral por el opuesto; se produce anhidrido carbónico que se transforma en óxido de carbono con el esceso de carbón; este gas al atravesar por el óxido de hierro le reduce dejando el metal libre; una parte de dicho óxido se combina con la silice formando una escoria de silicato ferroso ó alumínico-ferroso, fusible, que no se reduce por el carbón y que produce una pérdida en la cantidad de hierro que debía suministrar el mineral; la masa metálica esponjosa que resulta tiene interpuesta parte de la escoria; se la golpea con un martillo de gran potencia (martinete) para reunir las

partículas del metal, haciendo salir fuera á aquellas.

Hornos altos .- Por este procedimiento se pueden explotar toda clase de minerales, porque se evita la pérdida de hierro en las escórias. Los hornos altos (fig. 124) tienen la forma de dos conos truncados unidos por sus bases mayores; por la abertura superior ó boca del horno, se van echando capas alternadas de carbón y de mineral triturado y mezclado con una cantidad conveniente de carbonato cálcico (castina), si su ganga es silícea, ó con arcilla ó escorias de fragua, si es caliza; la adición de estas sustancias tiene por objeto que se forme una escoria de silicato doble de aluminio y calcio, en vez de la de silicato ferroso ó alumínico-ferroso que se formaría si no se adicionasen aquellas; por medio de toberas se invecta el aire destinado á alimentar la combustión; en la parte inferior, donde ésta es mas activa, porque es donde están situadas las toberas, la temperatura es muy elevada y se producce anhidrido carbónico que asciende, y en la porción p mas ancha (viente) del horno se transforma en óxido de carbono por el carbón incandescente; en la parte en que el horno vuelve à ser mas estrecho en la que la temperatura es la del rojo sombra, el óxido de carbono reduce al de hierro formándose una masa esponjosa de hierro metálico que al descender se combina con el carbono, formando la fundición; se une también con algo de silicio procedente de la reducción del anhidrido silícico y al mismo tiempo se producen los silicatos que han de constituir las escorias. La masa fundida se va reuniendo en una cavidad c. llamada crisol, situada debajo de las toberas, ocupando la parte inferior el metal, que es mas denso, y la superior la escoria, que va saliendo fuera por una abertura colocada convenientemente. Cuando el crisol está lleno de fundición de hierro, se la dá salida recibiendola en moldes de arena abiertos en el suelo en los que se solidifica formando medios cilindros llamados goas.

La descripción detallada de los hornos altos y de las reacciones quimicas que tienen lugar en las cinco zonas en que se supone dividido su interior, son objeto de las obras de Química aplicada. La fundición de hierro ó hierro colado obtenido en los hornos altos se transforma en hierro dulce, es decir, se afina, separando de ella la mayor parte del carbón y el silicio que contiene. Al efecto se la funde debajo de una capa de carbón y de escorias en contacto del aire, agitándola continuamente para que experimente una oxidación parcial: el carbón se quema formando anhidrido carbónico y el silicio se convierte en anhidrido silícico, que con el óxido de hierro que se ha producido, forma un silicato fusible que se elimina sometiendo la masa, que se ha hecho menos fusible, á la acción de un martillo de gran potencia, para unir las partículas metálicas.

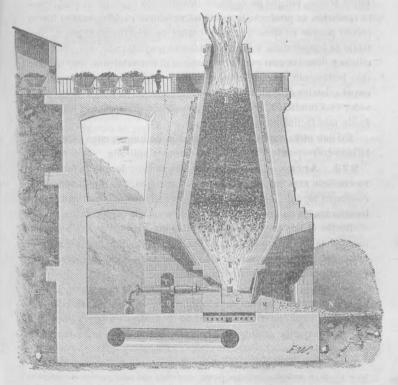


Fig. 124.-Extracción del hierro en los hornos altos.

472 ACERO

resultante de la unión del carbono con el hierro en proporciones diversas, que varian entre 2 y 5,5 por %. Contiene además silicio y otros cuerpos estraños que la dan caractéres diferentes de los del hierro puro.

El hierro colado es muy duro, frágil y se funde fácilmente; cuando está fundido y á una temperatura elevada, tiene la propiedad de disolver el carbono, dejándole depositar en forma de cristales de grafito, al enfriarse; el ácido clorhídrico le ataca desprendiéndose hidrógeno carbonado que tiene un olor desagradable.

Cuando la fundición se ha obtenido á una temperatura poco elevada se reduce poco silicio y disuelve poco carbón, resultando la que se llama blanca, porque no contiene interpuestos cristales de grafito; esta fundición se produce siempre que se enfría rápidamente el hierro colado porque no tiene tiempo el grafito de cristalizar. Si por el contrario la temperatura á que se obtiene es muy elevada, se reduce mas silicio y disuelve mas carbón y durante el enfriamiento, que se hace mas lentamente, una parte del carbono se separa en estado de grafito, cuyos cristales diseminados en toda la masa la dan un aspecto agrisado; esta fundición, llamada gris, es menos dura, menos frágil y se funde más fácilmente que la blanca.

Existen otras variedades de fundición de hierro, cuyo estudio detallado corresponde á las obras de Química aplicada.

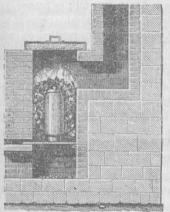
923. Acero.—Es un hierro menos carburado que la fundición; no contiene mas que 0,7 á 2 por $^{\rm o}/_{\rm o}$ de carbono. Las fundiciones que contienen algo de manganeso parece que son las más estimadas para transformarlas en acero (1), del que se conocen varias clases.

Recibe el nombre de acero natural el que procede de una afinación incompleta del hierro colado, manteniéndole fundido durante algunas horas debajo de una capa de escorias ricas en óxido de hierro, cuyo oxígeno oxida à parte del carbón de aquel.

Se llama acero de cementación el que procede de la carburación del hierro dulce, para lo cual se colocan en cajas hechas con ladrillos refractarios, capas alternadas de carbón de madera en polvo (mezclado con una pequeña cantidad de ceniza y sal común) y de barras de

⁽¹⁾ Según los trabajos de Troost y Hautefeuille el manganeso tiene la propiedad de quitar al hierro las sustancias estrañas porque desprende más calor que este al combinarse con ellas y en la oxidación y escorificación de los compuestos de manganeso que se forman se produce también más calor que en los correspondientes del hierro por lo cual se oxidan y escorifican de preferencia á estos.

hierro; cerradas las cajas se someten al rojo para que el metal se impregne del carbón necesario y se convierta en acero.



El acero fundido, que es el más estimado por su homogeneidad y por otras cualidades, se obtiene fundiendo el acero de cementación en crisoles colocados en un horno de viento (fig. 125) y vaciándole después en rieleras calentadas de antemano.

Fig. 125.—Horno de viento para obtener el spara ello una vasija ovoidea de paacero fundido lastro, llamada convertidor, (figura

126), revestida en su interior de ladrillos refractarios, que puede girar alrededor de un eje y en cuya parte inferior desemboca una tobera



Fig. 126-Convertidor Bessemer.

por la cual se puede invectar una corriente de aire muy intensa. Se la llena primero de cok, cuva combustión se activa con la corriente de aire, hasta ponerle al rojo blanco, en cuyo caso se le extrae sustituyéndole por la fundición líquida dando à la vasija la inclinación conveniente para que aquella no penetre en la tobera; el aire invectado sobre la fundición quema el carbono de esta, una pequeña cantidad de hierro y las demás sustancias estrañas que este puede contener, como el fósforo, el silicio, el aluminio, etc., viéndose salir por el orificio superior del aparato una llama muy intensa cuyo aspecto permite juzgar de la marcha de la operación y del término de esta; según sea su duración (10 à 15

minutos) se producirá acero ó hierrodulce. Parece es más conveniente llegar à obtener este último y añadirle después la cantidad necesaria

de unafundición convenientemente escogida, en estado líquido. Tiene este procedimiento la ventaja de que el acero resulta líquido y se le puede verter enseguida en moldes.

El acero tiene propiedades que le hacen muy útil; es blanco, brillante y susceptible de buén pulimento, dúctil y maleable como el hierro y más fusible que este; es magnético y puede convertirse en imán. Su cualidad más estimada es la de hacerse muy duro, frágil y elástico por el temple, que consiste en someterle al rojo y enfriarle después bruscamente; esta cualidad varía algo según sea mayor ó menor la diferencia entre la temperatura á que se le calienta y aquella á que se le enfría; sometido á un enfriamiento lento pierde más ó menos completamente el temple.

924. Obtención del hierro puro.—Se obtiene reduciendo el óxido férrico puro por el hidrógeno, para lo cual se le somete á una

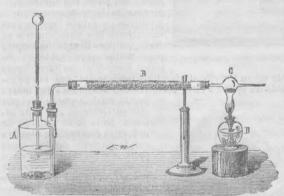


Fig. 127.—Obtención del hierro reducido por el hidrógeno.

corriente de este gás en un tubo de vidrio poco fusible (figura 127) ó de porcelana, formándose agua y hierro reducido por el hidrógeno. El polvo negro resultante es pi-

rofórico (pág. 330), es decir, arde en contacto del aire, cuando se le ha obtenido á una temperatura que no pase de 250° á 300°. También puede obtenerse hierro puro reduciendo el cloruro férrico por el hidrógeno á una temperatura elevada.

925. APLICACIONES. — Se emplea en los laboratorios para preparar ciertos compuestos de hierro y algunas veces como reductor; en Medicina se usa el hierro reducido por el hidrógeno; las aplicaciones de este metal á la industria, a las artesy á la economía doméstica son tan importantes, que se ha dicho con razón que puede apreciarse la cultura de un pueblo por la cantidad de hierro que consume.

Compuestos ferrosos y férricos más importantes.

926. Cloruros de hierro.—El cloruro ferroso (Cl₂Fe) es un compuesto que se cree existe en el jugo gástrico; se presenta en forma de escamas cristalinas, nacaradas, muy solubles en el agua dando una disolución verde que concentrada deja depositar cristales prismáticos verdes azulados con 4 moléculas de agua de cristalización; es volátil y se altera rápidamente en el aire. Se prepara anhidro haciendo pasaruna corriente de gás ácido clorhídrico por hierro calentado al rojo; el hidratado tratando el hierro por el mismo ácido disuelto en agua.

Se emplea alguna vez en Medicina.

El cloruro férrico (Cl₆Fe₂) cristaliza en láminas pequeñas negras violáceas, con aspecto metálico, de sabor muy astringente, es delicuescente y muy soluble en agua, su disolución tiene color amarillento oscuro y por evaporación espontánea se forman cristales de color amarillento rojizo que contienen 6 moléculas de aquella; es también soluble en el alcohol y en el éter; calentado al rojo, el anhidro se volatiliza y el hidratado se descompone desprendiéndose ácido clorhídrico y dejando un resíduo ocráceo de oxicloruro de hierro; sometido á una corriente de vapor de agua se descomponen uno y otro produciéndose ácido clorhídrico y óxido férrico cristalizado.

Se prepara el anhidro haciendo actuar un esceso de cloro sobre torneaduras de hierro calentadas en un tubo de porcelana, ó sobre el cloruro ferroso; el hidratado, disolviendo el anterior en agua ó tratando el óxido ó el hidrato férrico por el ácido clorhídrico.

Se emplea en los laboratorios como reactivo y en Medicina.

927. Yoduros de hierro.—El ferroso (I₂Fe) se prepara tratando el hierro por el yodo en presencia del agua; resulta una disolución verde que se enturbia muy pronto en contacto del aire, tomando color amarillento. Se emplea mucho en Medicina.

El yoduro férrico (I6Fe2) no tiene importancia.

928. Cianuros de hierro.—Los dos cianuros de hierro correspondientes á los cloruros, no se les conoce aislados, sinó unidos entre si ó con otros, formando cianuros compuestos muy importantes; ya se ha dado á conocer (606) la constitución de estos cuerpos, conocidos entre otros nombres con el genérico de ferrocianuros, porque se admite existe en ellos el radical hipotético ferrocianógeno, tetradinamo, formado por un átomo didinamo de hierro y seis monodinamos de cianógeno ($Cy_6Fe^{*})^{lv}$. Sus derivados resultarán por lo tanto

de la saturación de sus 4 dinamicidades por 4 átomos monodinamos ó por una cantidad equivalente de átomos polidínamos.

929. Acido ferrocianhídrico. — Cy₈Fe"H₄. — Descubierto en 1814 por Porret; es blanco nacarado, muy soluble en el agua y en el alcohol, más enérgico que el cianhídrico, no es venenoso; resulta de saturar las cuatro dinamicidades del ferrocianógeno con cuatro átomos de hidrógeno. Se prepara por la acción del hidrógeno sulfurado sobre el ferrocianuro de plomo.

930. Ferrocianuros.—(Cy₆Fe")M'₄.—Se les puede suponer derivados del ácido ferrocianhídrico sustituyendo su hidrógeno por los radicales. Unos son blancos y otros tienen colores característicos: son solubles los alcalinos é insolubles los demás. Los insolubles se preparan por doble descomposición y los alcalinos tratando el ácido ferrocianhídrico 6 el azúl de Prusia, por los álcalis 6 por los carbonatos alcalinos. Se caracterizan los solubles porque con las sales férricas dán precipitado de azul de Prusia y con las de cobre le dán de color castaña.

931. Ferrocianuro potásico.—(cianuro ferroso-potásico: cianuro ó prusiato amarillo).—(Cy₆Fe")K₄.—Cristaliza en octaedros aplastados de base cuadrada, de color amarillo de limón que contienen 3 moléculas de agua; es soluble en ésta é insoluble en el alcohol; à 100° pierde el agua de cristalización quedando reducido á un polvo blanco; al rojo se descompone en cianuro potásico y carburo de hierro (675); el cloro le transforma en ferricianuro de potasio; los oxidantes, como el bióxido de manganeso, le transforman en cianato y el azufre en sulfocianato; con el ácido sulfúrico concentrado desprende óxido de carbono y con el diluido, ácido cianhídrico (603); el ácido nítrico le convierte en nitroprusiato.

Se prepara calcinando al rojo sombra una mezcla de sustancias nitrogenadas (saugre, trozos de cuero, de cuerno, etc.) y de carbonato potásico; se trata después la masa por agua caliente para que se disuelva el cianuro potásico que se ha formado y la disolución se hace hervir con hierro en presencia del aire, para que absorbiendo oxígeno se forme potasa y ferrocianuro potásico, que concentrando los líquidos cristaliza; también se la puede tratar por sulfato ferroso, en cuyo caso se forma a sulfato y ferrocianuro potásicos:

$$6\text{CyK} + 80_4\text{Fe} = 80_4\text{K}_2 + (6\text{Cy}_6\text{Fe})^{17}\text{K}_4.$$

En Química se emplea como reactivo y para preparar el cianuro y sulfocianato potásicos y otros ferrocianuros; en las artes y en la industria tiene muchos usos.

932. Ferrocianuros de hierro.—Se conocen el ferrocianuro ferrico y el ferrocianuro ferroso-potásico. El primero es el cuerpo conocido con el nombre de azul de Prusia ((Cy₈Fe)₅2Fe₂, 18H₂O); es

el precipitado azul oscuro que se forma cuando se trata una disolución de ferrocianuro potásico por otra de una sal férrica:

$$2Cl_6Fe_2 + 3Cy_6FeK_4 = 12ClK + (Cy_6Fe)_52Fe_2$$
.

Cuando se deseca este precipitado se presenta en masas sólidas de color azul con reflejos cobrizos, insoluble en el agua, en el alcohol y en los ácidos débiles, soluble en el ácido oxálico cuya disolución se utiliza como tinta azul; el calor le descompone dejando un residuo de óxido férrico. Puede unirse con el ferrocianuro potásico para formar un ferrocianuro férrico potásico (azul de Prusia soluble).

Tiene aplicaciones en las artes y en la industria.

El ferrocianuro ferroso-potásico (Cy₆Fe")Fe"K₂ es el precipitado blanco que se forma cuando se trata una sal ferrosa por el ferrocianuro potásico; es muy inestable transformandose enseguida en azul de

Prusia, en contacto del oxigeno del aire.

933. Ferricianuro potásico.—(cianuro ó prusiato rojo).—
(Cy₁₂Fe₂)^{NI}K₆.—Descubierto por Gmelin (sal de Gmelin). Cristaliza en prismas romboidales oblícuos alargados, de color rojo de jacinto, soluble en agua é insoluble en alcohol, el calor le descompone, dá con las sales ferrosas un precipitado azul (azul de Turnbull) cuya composición es (Cy₁₂Fe₂)^{NI}Fe"₃. nH₂O.

Se prepara tratando la disolución de ferrocianuro potásico por el cloro hasta que tome color pardo verdoso; concentrándola después

cristaliza el ferricianuro potásico:

$$2Cy_6Fe^*K_4 + 2CI = 2CIK + Cy_{42}Fe_2K_6$$

Se emplea en los laboratorios como reactivo.

Los demás ferricianuros son poco interesantes.

Ácido ferricianhidrico.— $(Cy_{12}Fe_2)^{vi}H_6$ —Así como los ferrocianuros se les supone derivados del ácido ferrocianhidrico, á los ferricianuros se les supone á su vez derivados del ácido ferricianhidrico sustituyendo su hidrógeno por los metales. Este ácido es bastante enérgico, puede llegar á cristalizar en pajitas evaporando sus disoluciones en el vacio. Se le prepara tratando el ferricianuro de plomo por el gás sulfhidrico ó una disolución de ferricianuro potásico por el ácido hidrofluosilícico ó el ácido ferrocianhídrico por el bromo, en cuyo caso queda mezclado con ácido bromhidrico. Tiene poca importancia.

934. Nitroprusiatos ó nitroferricianuros. — Se les supone derivados del ácido nitroférricianhídrico (Cy₁₀Fe₂·NO)₂H₄) y éste á su vez resulta de la acción del óxido nítrico sobre el ácido ferricianhídrico. El más importante de todos es el nitroprusiato ó nitroferrocianuro sódico que se forma; cuando se trata el ferrocianuro potásico por el ácido nítrico y el carbonato sódico; se obtienen unos cristáles rojos cuya fórmula será Cy₁₀Fe₂(NO)₂Na₄; es el mejor reactivo de los sulfuros solubles, con los que produce una bonita coloración violada, mientras que no la dá con el ácido sulfhídrico.

935. Óxidos de hierro.—Son tres, el ferroso, el fèrrico y el ferroso-férrico. Se ha indicado además la existencia de un ácido férrico (FeO₄H₂) que no ha sido aislado, así como tampoco su anhidrido, conociéndose únicamente algunos ferratos de la fórmula FeO₄M₂ poco

importantes. Algunos de estos óxidos forman uniéndose al agua, tos hidratos correspondientes.

- 936. Óxido ferroso.—FeO.—Es un polvo negro cuando está anhidro, combustible por la acción del calor transformándose en óxido ferroso-férrico; hidratado es blanco, muy inestable, tomando en contacto del aire color verdoso súcio que termina por ser ocráceo; el calor le descompone; forma con los ácidos las sales ferrosas. Se prepara el anhidro calentando el óxido férrico en una mezcla gaseosa formada por partes iguales de anhidrido y óxido carbónicos; el hidratado precipitando una sal ferrosa por un álcali.
- 937. Oxido férrico.—Fe₂O₅.—Se encuentra en la naturaleza (oligisto, hematites roja, hierro especular). Cristaliza en romboedros agudos, otras veces se presenta amorfo; su color varía desde el rojo pardo al rojo violáceo; calentado en el aire al rojo intenso se transforma en óxido ferroso-férrico; los ácidos le atacan fácilmente cuando ha sido poco calcinado, pero con dificultad si lo ha sido mucho; forma con el agua varios hidratos férricos, de color ocráceo, que pueden suponerse derivados del hidrato normal (Fe₂O₆H₆) separándose una ó más moléculas de agua; algunos de estos existen en la naturaleza formando distintas sustancias minerales, como la hematites parda, la herrumbre, la gæthita, etc.

Se conoce una variedad de hidrato férrico soluble; se forma sometiendo à la dialisis el acetato de hierro que se descompone pasando el ácido acético à través de la membrana y quedando sobre esta el hidrato férrico soluble; también puede obtenerse por la dialisis del cloruro férrico ó cuando se calienta à 70° una disolución muy diluida de dicho cloruro.

Se prepara el óxido férrico anhidro y amorfo (cólcotar) calcinando el sulfato ferroso (295); el hidratado, precipitando una sal férrica por un álcali, con tal que á dicha sal no se la haya adicionado algún ácido orgánico, como el tartárico, pues en este caso no se forma precipitado.

Las variedades naturales de óxido férrico se emplean para la extracción del hierro, algunas para la pintura y el cólcotar para el bruñido de algunos metales-

938. Oxido ferroso-férrico.—(óxido magnético de hierro, piedra iman) Fe₅O₄.—Existe en la naturaleza cristalizado en octaedros regulares; también se le halla amorfo. Tiene color pardo oscuro y su polvo es casi negro; es magnético, si bien le hay que carece de esta propiedad; se funde sin descompenerse. Se prepara haciendo arder el

hierro en el oxigeno (184) y también haciendo actuar el vapor de agua sobre el hierro al rojo (124): se obtiene una variedad de este óxido de hierro, llamado etiope marcial, oxídando el hierro en limaduras, humedecido con agua, en contacto del aire.

Se le emplea para la extración del hierro porque es el mineral de este metal que se encuentra más puro, dando aceros de escelente calidad,

939. Sulfuro ferroso.—SFe.—Se halla en muchas piedras meteóricas, en algunas hullas y formando parte de ciertas piritas. Se presenta en masas cristalinas negruzcas, con irisaciones metálicas; es fusible é inalterable por la acción del calor solo; tampoco se altera en el aire seco á la temperatura ordinaria, pero si en el húmedo, transformándose en sulfato ferroso; á una temperatura elevada se quema su azufre desprendiéndose gas sulfuroso y dejando como resíduo óxido férrico; tratado por los ácidos, desprende gas sulfhídrico (234). Se prepara tratando el hierro al rojo por el azufre; la masa fundida se vierte en rieleras ó sobre una plancha metálica; también se forma precipitando una sal ferrosa por la disolución de un sulfuro.

Se emplea en los laboratorios para preparar el hidrógeno sulfurado.

Se conocen además el sexquisulfuro de hierro (S_3Fe_2) , el bisulfuro (S_2Fe) que constituye las piritas amarilla y blanca y un sulfuro ferrosoférrico ó pirita magnética (S_4Fe_5) que son menos importantes.

940. Sulfato ferroso -SO, Fe". - Cristaliza en prismas romboidales oblícuos, que contienen 7 moléculas de agua (SO, Fe", 7H,O) de color verde (caparrosa ó vitriolo verde), de sabor estíptico muy marcado, soluble en el agua, más en la caliente, insoluble en el alcohol; á la temperatura ordinaria pierde parte de su agua de cristalización, efloresciéndose, y sus cristales se cubren de un polvo blanco; á 100° no retiene mas que una molécula de agua, la que pierde á 300° convirtiéndose en un polvo blanco; á mayor temperatura se descompone desprendiendo gas sulfuroso, anhidrido sulfúrico y dejando como resíduo óxido férrico (cólcotar); en contacto del aire se altera pronto formándose un sulfato férrico básico; para evitar esta oxidación es por lo que debe conservarse al abrigo del aire, en frascos completamente llenos y bien cerrados ó teniendo los cristales dentro de espíritu de vino ó entre azucar; el cloro también le oxida rápidamente convirtiéndole en sulfato férrico; absorbe el óxido nítrico tomando una coloración café oscura ó solo rosada si el óxido nítrico actúa en pequeña cantidad.

Se prepara sometiendo á la oxidación en el aire húmedo el sulfuro

ferroso o algunas piritas de hierro; también se prepara disolviendo en el ácido sulfúrico diluido el hierro metálico.

Se emplea en Medicina, en la industria para fabricar el ácido sulfúrico fumante y el cólcotar; para preparar las tintas ordinarias de escribir, en tintorería para preparar varios colores, sobre todo los negros; para la preparación del azul de Prusia, de las cubas de añil, etc.

941. Sulfato férrico.—(SO₄)₅Fe₂.—Se presenta en masas blancas ligeramente amarillentas, solubles en el agua, de cuya disolución, que es de color amarillo oscuro, se deposita en cristales amarillentos y delicuescentes; forma varios sulfatos férricos básicos insolubles, uniéndose al hidrato férrico, y con los sulfatos alcalinos constituye los alumbres de hierro de los que el mas importante es el sulfato férricopotásico ((SO₄)₅Fe₂,SO₄K₂,24H₂O) que cristaliza en octaedros violados.

Se prepara el sulfato férrico disolviendo el hidrato en ácido sulfúrico ó tratando el sulfato ferroso por una mezcla de los ácidos nítrico y

sulfúrico.

Se emplea para coagular la sangre en los mataderos y utilizarla después como abono,

Se conocen los nitratos ferroso y férrico, varios fosfatos, arseniatos y arsenitos ferrosos y férricos; algunas de estas sales se usan en Medicina, pero por lo demás son poco importantes.

- 942. Carbonato ferroso.—CO₅Fe".—Existe en la naturaleza (hierro espático) acompañado generalmente de otros carbonatos y en disolución en algunas aguas llamadas ferruginosas carbonatadas; cristaliza en romboedros como el espato de Islandía, su color es amarillento y á veces pardo muy oscuro; cuando se le obtiene amorfo es un polvo blanco que se altera rápidamente en contacto del aire, desprendiendo anhidrido carbónico y transformándose en hidrato férrico; es insoluble en agua, pero se disuelve en ella cuando contiene un esceso de ácido carbónico. Se prepara precipitando una salferrosa por un carbonato alcalino.
- 943. Caractéres de las sales ferrosas y férricas.—
 Las ferrosas son de color verde azulado y las férricas, amarillas ó amarillo-rojizas; tienen sabor astringente estíptico.

No precipitan con el ácido clorhídrico; las férricas dan, cuando se pasa por sus disoluciones hidrógeno sulfurado, un enturbiamiento blanco amarillento de azufre; las ferrosas no se alteran: con el sulfuro amónico dan unas y otras, precipitado negro de sulfuro de hierro, insoluble en un esceso de reactivo: con los carbonatos solubles producen las ferrosas precipitado blanco de carbonato ferroso y las férricas no dan carbonato férrico, si no un precipitado ocráceo de hidrato férrico, con desprendimiento de anhidrido carbónico: con los alea/is dan las ferrosas precipitado blanco de hidrato ferroso que inmediatamente toma color verdoso súcio, que después pasa á ocráceo (en presencia del cloruro amónico no precipitan

las ferrosas, como las de magnesio, por el amoniaco); las férricas le dan ocráceo dehidrato férrico: con el ferrocianuro potásico precipitan las ferrosas en blanco que pasa á azul, las férricas dan precipitado de azul de Prusia; con el ferricianuro potásico, las ferrosas producen precipitado azul y las férricas solamente dan una coloración verdosa: con el sulfocianato potásico no se alteran las ferrosas y las férricas toman color rojo de sangre: con el ácido tánico, las ferrosas no se alteran al pronto pero en presencia del aire toman color negro: las férricas dan precipitado negro de tanato férrico (tinta).

MANGANESO .- Mn.

Peso atómico. . . . 55.

- 944. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA.—Scheele en 1774 fué el primero que indicó la existencia de este metal en la manganesa y al poco tiempo Gahn demostró que de esta tierra podía extraerse un metal que se llamó primero magnesio y después manganesio, manganeso 6 manganio, como dicen los químicos alemanes. No se le encuentra libre en la naturaleza pero son numerosos sus compuestos, entre los que debe citarse el bióxido (manganesa). En las cenizas de casi todos los vegetales y de los tejidos animales existe el manganeso en pequeña cantidad acompañando al hierro.
- 945. Propiedades.—Es gris blanquecino, tiene poco brillo, muy duro y frágil y de textura granugienta, su densidad 7,20, casi tan infusible como el platino, se altera en el aire húmedo tomando color parduzco, descompone el agua á 100° desprendiendo hidrógeno; forma compuestos manganosos-y mangánicos.

946. Extracción —Se le obtiene reduciendo el óxido manganoso-mangánico, ó el carbonato manganoso, por el carbón de azúcar á una temperatura muy elevada, en un crisol de cal viva.

947. APLICACIONES.—No las tiene aislado; en unión del hierro dá los llamados hierros manganíferos que ofrecen grandes ventajas en la fabricación del acero y que se obtienen reduciendo por el carbón mezclas de minerales de hierro y de óxidos de manganeso.

Compuestos manganosos y mangánicos más importantes.

948. Cloruros de manganeso. — El cloruro manganoso (Cl.Mn'') cristaliza en tablas cuadradas que contienen cuatro moléculas de agua, su color es rosado, muy soluble en el agua y algo en el alcohol de cuya disolución puede cristalizar con dos moléculas de dicho cuerpo, el calor le deshidrata y le funde sin descomponerle si se evita el contacto del aire. Se prepara tratando un óxido de manganeso por el ácido clorhídrico; se utiliza para preparar este cuerpo el residuo de la obtención del cloro (134) purificándole.

Se conoce un *cloruro mangánico* (Cl₆Mn₂) que se produce tratando el hidrato mangánico por el ácido clorhídrico; es muy inestable.

Se haindicado además la existencia de un tetracloruro de manganeso.

949. Oxidos de manganeso.—Se conocen los siguientes:

Óxido manganoso	
» manganoso-mangánico Mn ₃ O ₄	
Bióxido de manganeso MnO ₂	
Anhidrido mangánico (no aislado aun) MnO ₃	
» permangánico Mn ₂ O ₇	

Los dos anhidridos forman los ácidos correspondientes, que son: Acido mangánico (no aislado aún). $\mathrm{MnO_4H_2}$

permangánico. MnO₄H = Mn₂O₈H₂.

950. Óxido manganoso ó protóxido de manganeso.—MnO.—Es un polvo verde que puede cristalizar en octaedros del mismo color, arde cuando se le calienta en el aire, transformándose en óxido manganoso-mangánico, forma un hidrato (MnO₂H₂), que se produce cuando se precipita una sal manganosa por un álcali; es blanco, insoluble en el agua y se altera enseguida en el aire tomando color pardo, porque pasa á hidrato mangánico.

Se prepara el protóxido reduciendo algunos de los otros óxidos ó

el carbonato manganoso, por el hidrógeno.

951. Oxido mangánico ó sexquióxido de manganeso. Mn₂O₃—Existe en la naturaleza cristalizado (braunita), siendo isomorfo con la alúmina y el óxido férrico; es muy inestable, forma un hidrato mangánico (Mn₂O₅ + H₂O = Mn₂O₄H₂) de color pardo oscuro que se halla cristalizado en la naturaleza (acerdesa) y que se produce cuando se precipita una sal mangánica por un álcali ó cuando se expone el hidrato manganoso al aire.

Se prepara el sexquióxido calcinando el bióxido al rojo sombra.

952. Oxido manganoso-mangánico (óxido rojo ó magnético de manganeso)—Mn₂O₄.—Es conocido por los mineralogistas con el nombre de hausmanita: cristaliza en octaedros isomorfos con los del óxido magnético de hierro, se presenta también amorfo, de color rojo parduzco. Se produce siempre que se calcinan á temperatura elevada

los demás óxidos.

953. Bióxido de manganeso.—MnO₂.—Es muy abundante en la naturaleza, constituyende la *pirolusita*. Cristaliza en prismas rectos romboidales de color negro con brillo acerado, se presenta también en un polvo amorfo negro, es insoluble en el agua, el calor le hace perder parte de su oxígeno transformándole en sexquióxido ó en óxido rojo, según la temperatura (186); calentado con ácido clorhídrico desprende cloro y se forma cloruro manganoso, con el ácido sulfúrico se transforma en sulfato manganoso con desprendimiento de oxígeno, calentado con los álcalis fijos en presencia del aire produce

manganatos (pág. 123), es por lo tanto un óxido singular (637); sin embargo, forma con el ácido sulfúrico un compuesto cuya fórmula es $\mathrm{SO_3MnO_2}$ y con la barita, la cal y la magnesia se une también formando compuestos llamados manganitos. Se forma un hidrato de este bióxido, de color pardo oscuro, cuando se hace pasar cloro en exceso por agua que tenga en suspensión hidrato ó carbonato manganosos.

Se le prepara puro y anhidro sometiendo gradualmente hasta 155• una disolución concentrada de nitrato manganoso, se desprenden vapores nitrosos y se deposita una sustancia de color pardo negruzco que es el bióxido de manganeso. En la mayor parte de sus aplicaciones se emplea la manganesa natural purificada, para lo cual se la calienta con agua acidulada por el ácido clorhídrico y se la lava después perfectamente con agua común primero y con destilada después.

Tiene este cuerpo muchas aplicaciones; en los laboratorios para obtener el oxígeno, el cloro, etc.; en la industria para quitar el color al vidrio (jabón de vidrieros), para hacer secantes los aceites empleados en la pintura, para la obtención de hierros manganíferos etc.

954. Manganatos-Manganato potásico.—MnO₄K₂.—Ya se ha dicho (949) que no se han aislado el anhidrido mangánico ni el ácido mangánico; se conocen algunos derivados de este ó sean los manganatos cuya fórmula general es MnO₄M'₂ de los que los solubles dan disoluciones verdes, que hervidas cambian de color porque pasan á permanganatos; los cuerpos reductores como el hidrógeno sulforado, el gas sulfuroso, las sales ferrosas, las materias orgánicas, etc. les descoloran rápidamente. De todos ellos el único interesante es el potásico.

El manganato potásico cristaliza en prismas de color verde oscuro, isomorfos con los del sulfato potásico y muy delicuescentes; sus disoluciones acuosas verdes cuando se las adiciona mucha agua van adquiriendo coloración azul, violada y por último purpúrea, se separan hidrato potásico y de bióxido de manganeso transformándose en permanganato; si á este se le adiciona potasa vuelve á adquirir el color verde; estos cambios de color han motivado la denominación de camaleón mineral que se dá al manganato potásico; es un cuerpo muy oxidante; los ácidos le transforman rápidamente en permanganato.

Se prepara calentando al rojo en presencia del aire una mezcla de bióxido de manganeso y de potasa cáustica; se produce una masa negra formada por manganato potásico y sexquióxido de manganeso, que tratada por agua se disuelve el manganato; concentrando la disolución en el vacio se depositan cristales que se escurren sobre porcelana sin barnizar. Si la manganesa y la potasa se calientan en presencia de un cuerpo oxidante, como el clorato ó el nitrato potásicos, se obtiene más manganato.

955. Anhidrido permangánico. - Mn₂O₇. - Es un líquido espeso de color verdoso oscuro, tiene un olor que recuerda el del ozono,

muy soluble en el agua à la que da un color violado purpureo, atrae el vapor acuoso de la atmósfera, se disuelve tambiéu en el ácido sulfúrico, el calor le descompone y à 65° detona, apesar de lo cual se le puede destilar. Se le prepara echando poco à poco permanganato potásico en polvo sobre ácido sulfúrico de 66°, enfriado à -20°; aparecen unas gotas oleaginosas que son de anhidrido permangánico.

956. Acido permangánico. — MnO₄H=Mn₂O₈H₂ - Permanganatos — MnO₄M' = Mn₂O₈M₂ — El ácido no se le conoce mas que en disolución acuosa que es de color violado purpúreo, esta disolución se altera con mucha facilidad por la acción del calor, de la luz y de todos los cuerpos ávidos de oxígeno; es un cuerpo muy oxidante que se transforma con rapidez en hidrato mangánico desprendiendo cuatro átomos de oxígeno. Este ácido corresponde por su fórmula al ácido perclórico y como este es monobásico. Se prepara tratando el permanganato bárico por el ácido sulfúrico.

Los permanganatos solubles dan disoluciones de color purpureo violado semejantes á la del ácido permangánico; estas disoluciones no se alteran cuando se las hierve; todos ellos son oxidantes enérgicos. Los pocos que se conocen se preparan de una manera análoga que el per-

manganato potasico, único que tiene importancia.

957. Permanganato potásico.—MnO₄K ó Mn₂O₈K₂.—Cristaliza en agujas de color pardo oscuro con reflejos metálicos; se disuelve en agua sin alterarse y la disolución es de un magnifico color purpúreo intenso; es un oxidante enérgico, sobre todo cuando se le mezcla con ácido sulfúrico, de tal manera que produce la combustión de muchas sustancias hasta con explosión (191); sus disoluciones son descoloradas por todos los cuerpos reductores como el gás sulfuroso, las sales ferrosas, las materias orgánicas, etc.; de estos hechos se sacan aplicaciones muy interesantes en análisis química y en Medicina.

Se prepara calentando en un crisol de hierro una mezcla de 4 partes de manganesa en polvo fino, 3 \(^4/\)_2 de clorato potásico y 5 de potasa cáustica disuelta en muy poca agua; se remueve la masa continuamente hasta que esté bién seca y se eleva à la temperatura al rojo sombra; después de fria se la pulveriza y trata por 200 partes de agua hirviendo; el líquido toma color purpúreo, se le deja en reposo, decanta y neutraliza por un ácido diluido y se le evapora à poca temperatura dejando depositar cristales que se desecan sobre ladrillos.

Se emplea en Química como reactivo y en Medicina; sus aplicaciones son siempre como oxidante enérgico.

958. Sulfuro de manganeso.—SMn.—El anhidro se presenta en masas cristalinas de color gris oscuro con brillo acerado, que dá un polvo grís verdoso; el hidratado es de color de carne, que se vuelve pardo muy pronto en contacto del aire; no se disuelve en el agua pero si en los ácidos, con desprendimiento de gas sulfhídrico. Se pre-

para anhidro por la acción del calor sobre el hidratado ó fundiéndo una mezcla de azufre y de bióxido de manganeso; el hidratado precipitando una sal manganosa por un sulfuro soluble.

959. Sulfato manganoso—SO₄Mn".—Cristaliza á 6º en prismas romboidales oblícuos que contienen siete moléculas de agua, como los del sulfato ferroso con quien es isomorfo, de 7º á 20º los cristales de esta sal no contienen mas que cinco moléculas de agua y son isomorfos con los del sulfato cúprico, á mayores temperaturas cristaliza sólo con cuatro ó con tres moléculas; su color es rosado, tanto más intenso, cuanta mayor es la cantidad de agua de cristalización que contiene, es muy soluble pero menos á la temperatura de la ebullición que à otras inferiores, á 200º pierde toda el agua y queda un polvo blanco, que resiste mucho el calor sin descomponerse.

Se prepara tratando el óxido ó el carbonato manganosos ó el bióxido de manganeso por el ácido sulfúrico y concentrando la disolución.

Elsulfato mangánico ((SO₄)₅Mn₂v₁) se forma cuando se trata el hidrato mangánico por ácido sulfúrico; es de color oscuro y dá disoluciones rojas; con los sulfatos alcalinos forma alumbres.

El hiposulfato ó dithionato manganoso se produce cuando se hace pasar gas sulfuroso por agua que tenga en suspensión bióxido de man-

ganeso en polvo (311).

- 960 Carbonato manganoso.—CO₅Mn".—Existe en la naturaleza unido á los de magnesio y ferroso, con los que es isomorfo. El artificial es un polvo blanco, ligeramente rosado, insoluble en el agua, á no ser que contenga ácido carbónico, el calor le descompone desprendiendo anhidrido carbónico y transformándole en óxido manganoso-mangánico. Se prepara precipitando una sal manganosa por un carbonato soluble; generalmente se utilizan para prepararle los resíduos de la obtención del cloro.
- 961. Caractéres de las sales de manganeso. Las manganosas son incoloras ó de color rosado; las mangánicas son pardo-rojizas ó violadas. Ni unas ni otras precipitan por el ácido clorhídrico: con el sulfhídrico las manganosas no se alteran y las mangánicas dan precipitado de azufre, pasando á manganosas: con los sulfuros solubles las manganosas producen precipitado de sulfuro manganoso de color de carne, característico, y las mangánicas dan una mezcla de azufre y de sulfuro de manganeso; con los carbonatos alcalinos, las manganosas precipitado blanco de carbonato manganoso y las mangánicas, precipitado pardo de hidrato mangánico, con desprendimiento de anhidrido carbónico: con los álcalis precipitado blanco las manganosas y pardo las mangánicas, de los hidratos respectivos. Calentado en una cucharilla de platino un compuesto de manganeso con carbonato sódico y nitro, se forma manganato, de color verde: con el bióxido de plomo y el ácido nítrico dan los óxidos de manganeso y algunas sales, un líquido purpúreo debido al ácido permangánico que se ha formado, esta reacción es tan sensible que permite reconocer una diezmilésima de manganeso; al soplete con el borax, dan una perla amatista.

NIOUEL.-Ni.

Peso atómico. . . . 58,7.

- 962. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA. Descubierto por el mineralogista sueco Cronstedt en 1754, en el sulfo-arseniuro de niquel (kupferniquel); existe además en otros minerales, generalmente asociado al cobalto y al hierro.
- 963. Propiedades.—Este metal, parecido al hierro por sus propiedades físicas, es de color blanco argentino, muy duro, más tenaz que el hierro, dúctil y maleable, su densidad varía desde 8,3 á 8,8 cuando ha sido muy forjado, es magnético pero menos que el hierro y deja de serlo à 250°; se funde à 1000°, se combina directamente con el cloro al rojo oscuro desarrollándose 37,3 calorías; à la temperatura ordinaria no se altera en el aire, arde como el hierro en el oxígeno puro, con el carbón à temperatura elevada se combina y forma una especie de fundición; los ácidos clorhídrico y sulfúrico le atacan lentamente, el nítrico le disuelve con rapidez y puede hacerse pasivo como el hierro, en dicho ácido concentrado.

964. Extracción.—En la industria se extrae este metal del kupferniquel ó del compuesto de azufre, arsénico, cobre, hierro y niquel, llamado speiss, que queda en el fondo del crisol cuando se obtiene el esmalte azul con minerales de cobalto y niquel; tostado y fundido varias veces van separándose de él el azufre, el arsénico y gran parte del hierro, quedando el niquel metálico, aleado á un poco de cobre, que puede utilizarse para la mayor parte de sus aplicaciones.

En los laboratorios se le obtiene puro reduciendo el óxido de niquel por el carbón en un crisol brascado, ó calcinando el oxalato de niquel que desprende anhidrido carbónico y deja el niquel metálico.

965. APLICACIONES.—Se emplea para formar ciertas aleaciones, como por ejemplo el maillechort 6 packfong, formada por 50 partes de cobre, 25 de niquel y 25 de zinc; hoy sirve también para cubrir el hierro y otros metales oxidables de una capa delgada de niquel, por vía galvánica (niquelado)

Compuestos más importantes que forma el niquel.

266. Cloruro de niquel.— Cl₂Ni.—Cristaliza en escamas de color amarillo de oro, untuosas al tacto, solubles en el agua aunque con lentitud; su disolución es verde y concentrada deja depositar cristales prismáticos cuadrangulares, verdes y delicuescentes, que contienen seis moléculas de agua y que constituyen el cloruro hidratado; el anhidro es volátil y absorbe el gás amoniaco. Se prepara haciendo actuar directamente el cloro sobre limaduras de niquel al rojo oscuro; el hidratado disolviendo el anhidro en agua ó tratando el niquel por el agua régia.

967. Oxidos y sulfuros de niquel.—El protóxido (NiO)

COBALTO. 487

existe en la naturaleza cristalizado (bunsenita); amorfo es un polvo grís ceniciento que se produce cuando se calcinan el nitrato ó el carbonato de niquel. Forma un hidrato (NiO₂H₂) que es el precipitado verde manzana que se obtiene tratando una sal de niquel por la potasa ó la sosa, soluble en el amoniaco dando un liquido azul violáceo.

El sexquióxido (Ni₂O₅) es negro, calentado fuertemente desprende oxígeno y se transforma en protóxido, tratado por el ácido clorhídrico forma cloruro de niquel con desprendimiento de cloro. Se prepara calcinando moderadamente el nitrato de niquel; haciendo actuar el cloro sobre el protóxido hidratado y en suspensión en el agua se forma un nolvo azul oscuro, casi negro, que es el hidrato del sexquióxido.

Según Baubigny existe un óxido niqueloso-niquélico ú óxido magnético de niquel (Ni₃O₄) que se produce cuando actúa el oxígeno à 440°

sobre el niquel metalico ó sobre su cloruro.

Los sulfuros de niquel se producen cuando se calienta el metal con el azufre al rojo sombra, reduciendo el sulfato por el carbón ó preci-

pitando una sal de niquel por un sulfuro soluble.

- 968 Sulfato de niquel.—SO₄Ni".—Es sólido, amarillo claro, soluble dando una disolución verde esmeralda que concentrada deja depositar cristales prismáticos rectos romboidales, que contienen siete moléculas de agua, verdes é isomorfos con los del sulfato de magnesio; puede cristalizar con menos agua á temperaturas más elevadas; se descompone al rojo; forma con el sulfato amónico un sulfato doble, que por electrolisis deja depositar niquel metálico, por lo que se le emplea para el niquelado. Se prepara tratando el carbonato por el ácido sulfúrico.
- 969. Caractéres de las sales de niquel.—Anhidras son amarillas; las hidratadas, verde esmeralda; su sabor es azucarado al pronto y estíptico después; son venenosas. No precipitan por el ácido clorhídrico, ni por el sulfhidrico las disoluciones ácidas: con el sulfuro amónico dán precipitado negro de sulfuro de niquel, algo soluble en un esceso de reactivo: con los carbonatos solubles, precipitado verde de carbonato de niquel: con la petasa 6 la sosa, le dán verde manzana de protóxido de niquel hidratado: con el carbonato amónico y con el amoniaco, precipitado verde soluble en un esceso de reactivo, dando un líquido azul violado: con el ferrocianuro potásico, precipitado blanco verdoso de ferrocianuro de niquel.

COBALTO.-Co.

Peso atómico. . . . 58,7.

970. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA. — Brand fué el primero que en 1733 designó á este cuerpo como un metal particular; su nombre viene de cobold ó cobalus, denominación que daban los mineros de la edad media á las minas de cobalto. Se le encuentra formando sulfuros, arseniuros y sulfoarseniuros, de los que es notable el llamado cobalto gris, porque no contiene niquel; también se le halla en los aereolitos.

971. Propiedades.—Blanco argentino, tenáz, dúctil y maleable, su densidad 8,7, es magnético, se funde á 1600°, el aire no le altera á la temperatura ordinaria, pero al rojo le oxida; los ácidos le atacan con lentitud, escepto el ácido nítrico que le disuelve con rapidéz, se hace también pasivo en este ácido; forma compuestos cobaltosos y cobalticos; estos últimos son poco numerosos y no ofrecen interés

972. Extracción.—Se extrae del arseniuro; para ello se trata éste por carbonato potásico y azufre, formándose sulfo-arseniuro potásico soluble y sulíuro de cobalto, insoluble en el agua; tratando este por ácido sulfúrico se transforma en sulfato cobáltico, que por la potasa dá precipitado de hidrato cobáltico; calcinando este hidrato con

carbón se obtiene el metal.

En los laboratorios se le obtiene puro calcinando el oxalato de cobalto $(C_2O_4Co) = 2CO_3 + Co)$; queda el metal pulverulento y se funde en un crisol de cal para formar un botón metálico.

Compuestos más importantes que forma el cobalto.

973. Cloruro de cobalto.—Cl₂Co.—Se presenta en escamas azules, solubles en el agua, dando un liquido de color rosa que deja depositar cristales delicuescentes de color grosella, de cloruro de cobalto hidratado, con seis moléculas de agua; el anhidro se volatiliza al rojo, calentando el hidratado se vuelve azul porque pierde el agua; en esta propiedad se funda el empleo de este cuerpo como tinta simpática, porque escribiendo con sus disoluciones muy diluidas no se perciben los caractéres, que aparecen de color azul cuando se calienta el papel, volviendo à desaparecer al enfriarse é hidratarse de nuevo. El anhidro se prepara haciendo actuar el cloro sobre el cobalto en polvo, al rojo sombra; el hidratado disolviendo el anterior en agua ó tratando el carbonato por el ácido clorhídrico.

974. Óxidos de cobalto.—Forma varios de los que los mejor conocidos son el protóxido (CoO) y el sexquióxido (Co₂O₃). El protóxido es gris verdoso, inalterable en el aire á la temperatura ordinaria, al rojo absorbe el oxígeno y se transforma en óxido cobáltico negro; se disuelve en el bórax fundido dando un vidrio azul, reacción que se utiliza para reconocer los compuestos de cobalto al soplete; se combina con otros óxidos metálicos, siendo de color rosa el que forma con la magnesia, de color verde el que forma con el óxido de zinc (verde de Rinmann) y azul el que forma con la alúmina. Se conoce un bidrato de color de rosa que se forma cuando se precipita una sal de cobalto por la potasa. El óxido se prepara calcinando dicho hidrato ó el carbonato.

El sexquióxido es el cuerpo negro que resulta de calcinar suavemente el nitrato de cobalto. Cuando se hace pasar una corriente de cloro por agua que tenga en suspensión hidrato de cobalto, se forma un hidrato negro de sexquióxido que pierde con facilidad agua y se transforma en óxido cobáltico. No forma sales más que con el ácido acético; los demás ácidos le descempenen. Se ha indicado la existencia de otros óxidos de cobalto que no ofrecen interés.

Se emplea para la fabricación del vidrio y del esmalte azul y para la pintu-

ra sobre la porcelana.

URANO. 489

975. Sulfato de cobalto. - So, Co". - Cristaliza en prismas roios que contienen 7 moléculas de agua v son isomorfos con el sulfato ferroso. Se prepara tratando el óxido ó el carbonato de cobalto por el

acido sulfúrico diluido.

976. Nitrato de cobalto. - (NOs). Co". - Cristaliza en tablas romboidales oblicuas, de color de grosella, que contienen 6 moléculas de agua, delicuescentes y muy solubles, dando un líquido de color rosado, por el calor se deshidrata tomando color violado y á mayor temperatura se descompone. Se prepara tratando el carbonato por el ácido nitrico. Se emplea como reactivo.

Se conocen un fosfato doble de aluminio y de cobalto que se emplea en la pintura (azul de Thenard) y un silicato doble de potasio y

de cobalto (esmalte) muy usado para decorar las porcelanas.

977. Cobalto-aminas. - Son los compuestos que resultan cuando se tratan las sales cobaltosas por el amoniaco y se redisuelve el precipitado en un esceso de reactivo; son bastante complicados y se les puede considerar como compuestos aménicos en los que parte del hidrógeno ha sido reemplazado por el cobalto. Forman con los ácidos combinaciones salinas cristalizables, unas de color amarillo que se llaman sales luteo-cobálticas y otras de color rosado, sales roseo-cobálticas.

978. Caractéres de las sales de cobalto. - Las anhidras son azules y las hidratadas de color de rosa ó rojas. No precipitan por el ácido clorhídrico, ni por el sulfhídrico: con los sulfuros dán precipitado negro de sulfuro de cobalto; con los carbonatos potásico ó sódico forman un precipitado de color rosa, de hidrocarbonato de cobalto: con el carbonato amónico, precipitado rosa que se disuelve en un esceso de reactivo: con la potasa ó la sosa, precipitado azul que con un esceso de álcali se vuelve rosado: con el amoniaco dán precipitado azul soluble en un esceso de reactivo: con el nitrito potásico y el ácido acético, dán trascurridas algunas horas un precipitado amarillo de nitrito doble de potasio y de cobalto: calentadas al soplete con borax, dán una perla azul.

URANO.-Ur.

Peso atómico. . . 120.

979. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA. - Este metal fué descubierto en 1789 por Klaproth en un mineral llamado pechblenda, Es poco abundante en la naturaleza hallándosele en estado de óxido ura noso-uránico, de fosfato y de carbonato cálcico-uránico (liebigita), etc.

980. Propiedades. - Es sólido, de color parecido al de niquel por la acción del aire se vuelve amarillento, su densidad 18,4, poco maleable y duro; calentado al rojo se pone incandescente oxidandose y cubriéndose de óxido negro; el urano en polvo arde à 207º transformándose en óxido uranoso-uránico (Ur₃O₄) de color verde.

No existe conformidad entre los químicos acerca del peso atómico de este cuerpo y de su dinamicidad, pues atendiendo à la constitución 490 ORO.

y propiedades de algunos de sus compuestos, sus analogías le colocan al lado del hierro y del cromo, debiendo ser su peso atómico 120; en otros compuestos funciona como tetradinamo y á veces como hexadinamo, por lo cual Mendelejeff le coloca al lado del molibdeno y del tungsteno, pero para ello hay que duplicar su peso atómico y alterar las fórmulas de algunos de sus compuestos.

981. Obtención. - Se le obtiene reduciendo el cloruro uranoso

por el sodio.

982. Compuestos que forma el urano.—Forma dos séries de compuestos, unos uranosos, que son verdes, y en los que funciona como didinamo, y otros uránicos, que son amarillos, en los que se supone existe el radical uranilo (UrO).

Algunos de estos compuestos como el fosfato tienen importancia

por las aplicaciones que de ellos se hacen en análisis química.

TERCERA FAMILIA.

Metales tridinamos.

983. Cnerpos comprendidos en esta familia.—Es bastante difícil determinar los metales que deben incluirse en esta familia, porque unos son tan electro-negativos y tienen tantas analogías con algunos metaloides que se estudian al lado de estos; tal sucede con el antimonio y bismuto; otros funcionan con dinamicidades tan diversas, que no se puede en el estado actual de la ciencia decidir cual de ellas es la verdadera. Los trabajos de Roscoe (1867) acerca del vanadio han demostrado que este elemento, á semejanza del bismuto, debe estudiarse entre los metaloides del grupo del nitrógeno. Como este cuerpo y otros varios no tienen la importancia que los expuestos hasta aquí, ni ofrecen tampoco interés histórico del momento, no se les estudia en las obras elementales. Por estas razones se expondrá con algún detenimiento el oro, el más importante de todos, y se dará una breve idea del indio y molibdeno.

ORO .- Au".

Peso atómico.... 197.

984. HISTORIA.—Conocido desde la mas remota antigüedad puesto que hacen mención de él los libros sagrados de los tiempos bíblicos. Los alquimistas le hicieron el objetivo de todas sus investigaciones pretendiendo trasmutar en oro otros metales de menos valor y si no realizaron sus aspiracioces, en cambio la ciencia consiguió con sus trabajos descubrimientos muy notables.

- oss. Estado en la naturaleza.—Existe libre (oro nativo) en ciertas rocas de cuarzo, formando filones ó vetas; se le halla en algunas comarcas auriferas mezclado con tierras silíceas; las arenas de algunos ríos, como el Darro (Granada), el Sil (León), el Agueda (Salamanca) etc., contienen pajitas ó pequeñas escamas de oro; á veces se presenta en forma de granos redondeados ó de masas cuyo peso varía desde pocos gramos hasta algunos kilógramos que reciben el nombre de pepitas de oro y son notables algunas por su magnitud (de 30 à 50 kilógramos): se le encuentra también formando seleniuro y telururo áuricos y aleado con el platino, el iridio, la plata, el cobre, el plomo etc.
- **OS6. Propiedades físicas.**—Es sólido, cristaliza en cubos de color amarillo característico, cuando está puro, reducido á polvo tiene color purpúreo oscuro, su densidad es 19, 5, es el más dúctil y el más maleable de todos los cuerpos, es bastante blando y muy tenaz, reducido á hojas (panes de oro) muy delgadas es algo traslucido dejando pasar rayos verdes, conduce bien el calor y la electricidad; se funde entre 1100° y 1200° y á mayor temperatura se volatiliza y su vapor es verde, la chispa eléctrica puede volatilizarle también.
- 987. Propiedades químicas.—Es de los metales más electro-negativos y funciona en las reacciones de dos maneras diferentes; unas veces entra en las combinaciones un átomo solo y es tridinamo (Au"), otras entran en aquellas dos átomos reunidos que se saturan reciprocamente dos dinamicidades, resultando un radical didinamo (—Au Au— ó Au"); á los compuestos en que funciona como tridinamo se les denomina áuricos, y á aquellos en que es didinamo aurosos.

El cloro, bromo y yodo se combinan directamente con él de tal manera que un pan de oro puede arder en una atmósfera de cloro; no se altera en presencia del oxígeno puro y del aire á todas temperaturas, con el fósforo, arsénico, antimonio y bismuto se combina á temperaturas elevadas; con casi todos los metales forma aleaciones, no se disuelve en los ácidos aún los mas enérgicos pero si en el agua régia (pág. 252) que le transforma en cloruro áurico.

988. Extracción.—Se extrae de las arenas auriferas, para lo cual se las somète à lavados cuyo objeto es ir separando las sustancias menos densas entre las que están interpuestas las pajitas y los granos de oro; cuando el agua sale clara se agrega al sedimento un poco de mercurio para que se amalgame con el oro, esta amalgama se coloca

en una piel de gamuza y se exprime para separar el azogue escedente quedando una masa pastosa que calentada se volatiliza el mercurio y queda libre el oro.

Si se trata de extraerle de las rocas cuarzosas, se las tritura y se

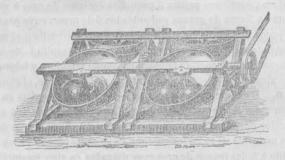


Fig. 128. - Extracción del oro de las rocas cuarzosas.

las coloca con mercurio y agua en unos depósitos hemisféricos metálicos (fig, 128) á los que se imprime un movimiento de rotación; en estos depósitos se colocan también dos bolas de hierro que por el movimiento de aquellos, reducen á polvo casi impalpable los trozos de mineral, polvo que queda en suspensión en el agua; las porciones mas ligeras van saliendo por unas aberturas que hay junto á los bordes de los depósitos y el oro por su mayor densidad se va al fondo y se amalgama con el mercurio de cuya amalgama se le separa como se ha dicho.

Para esplotar el oro que contienen algunos cobres, se alean estos con plomo para formar unas tortas que fundiéndolas, el plomo arrastra consigo el oro; sometiéndole después à la copelación (pàg. 403) se oxida, quedando el oro puro, à no ser que el plomo ó el cobre contengan plata, que queda aleada con aquel. Para purificarle se le añade mas plata hasta que esté en la proporción de tres partes por una de oro (incuartación), se funde la aleación para reducirla á granalla, se trata por ácido sulfúrico que alaca á la plata, formando sulfato argéntico, y no al oro que queda en polvo y se funde después.

989. APLICACIONES.—Son muy importantes, pero en casi todas ellas s_e emplea el oro aleado con otros metales, porque siendo muy blando cuando está puro, se desgastaría pronto. La mas importante es para la fabricación de la moneda, que está constituida por una aleación de oro y cobre, cuyas proporciones (ley de la moneda) se fijan por los gobiernos de los diferentes paises. Para

la construcción de vajilla, de alhajas etc., se haçen aleaciones de oro y cobre, cura ley es variable (pág. 337). Se le emplea también para el dorado (1).

Combinaciones mas importantes que forma el oro.

990. Triclorure de ero (Clórido áurico)—Cl₃Au.—Se le conoce también con el nombre de sal de oro; es sólido, cristaliza en prismas de color amarillo rojizo, delicuescente, muy soluble en el agua y en el alcohol y más en el éter, el calor le descompone, á 230º pierde parte de su cloro y se convierte en cloruro auroso, á mayor temperatura pierde todo el cloro quedando el oro libre, es electro-negativo (clórido) y forma con los cloruros electro-positivos, como el potásico, el sódico, el amónico, etc. cloruros dobles cristalizables; los cuerpos reductores le descomponen separando el metal, cuando se trata una disolución de tricloruro de oro por el sulfato ferroso se forma un precipitado pulverulento oscuro de oro metálico y cuando cae sobre la piel una gota de dicha disolución se produce una mancha morada de oro reducido porque las sustancias orgánicas le reducen.

Se prepara disolviendo el oro en agua régia y concentrando la disolución en baño de vapor hasta que cristaliza.

Se emplea como reactivo en los laboratorios y en la fotografía.

- 991. Cloruro auroso.—Cl₂Au₂—Es unpolvo verde insoluble en el agua, descomponible por el calor en cloro y oro y que se prepara sometiendo á 230° el cloruro áurico.
- 992. Anhidrido áurico.—Au₂0₃.— Este cuerpo, llamado también óxido aurico y peróxido de oro, es sólido, pulverulento, de color oscuro, insoluble en el agua, el calor le descompone, los oxácidos no le atacan, con los hidrácidos forma las sales halógenas correspondientes, con el amoniaco forma un compuesto constituido por una molécula de anhidrido áurico y dos de amoniaco, que es un polvo grís os-

⁽¹⁾ Este puede hacerse por medió de una amalgama de oro formada por 1 parte de este metal y 8 de mercurio con la cual se frotan los objetos que se quieran dorar, después de bién limpios, calentándoles después para que se volatilice el mercurio y quede el oro; también se puede dorar introduciendo los objetos en una disolución hirviendo formada por 1 gramo de cloruro áurico, 7 de carbonato ácido de potasio y 130 de agua, en la que se lestiene durante unos minutos; el dorado galvánico se efectúa colocando los objetos perfectamente limpios en el polo negativo de una pila, por medio de la cual se descompone una disolución formada por 1 gramo de cianuro de oro, 10 de cianuro potásico y 100 de agua; el polo positivo debe estar constituido por una lámina de oro que se va disolviendo á medida que el baño ya perdiendo este metal.

494 INDIO.

curo muy detonante (oro fulminante) que es preciso manejarle con mucha precaución; su hidrato constituye el ácido áurico y forma con algunas bases auratos, que son sales muy poco importantes. Se prepara tratando el aurato de potasio ó el de magnesio por el ácido nítrico que deja libre el ácido áurico (hidrato áurico) y éste desecado á 100° se reduce á anhidrido áurico.

993. Óxido auroso.—Au₂0.—Se le conoce también con el nombre de *protóxido de oro;* es sólido, de color violado, insoluble en el agua y en los oxácidos; el ácido clorhídrico le ataca formando clórido áurico y dejando parte del oro en libertad; se prepara tratando

el cloruro auroso por la potasa.

994. Sulfuro áurico.—S₅Au₂.—Llamado también trisulfuro de oro y súlfido áurico; es sólido, pardo, insoluble en el agua; el calor le descompone separando sus dos elementos; los ácidos le atacan con dificultad, se disuelve en los sulfuros básicos formando sulfosales. Se prepara precipitando una disolución de tricloruro de oro por el hidrógeno sulfurado.

995. Sulfuro auroso.—SAu₂.—Es también sólido, de color más oscuro que el anterior; se produce siempre que se pasa una corriente degás sulfhídrico por una disolución hirviendo de cloruro áurico.

996. Caractéres de las sales de oro.—No precipitan por el àcido clorhidrico; con el sulfuioreo dan un precipitado pardo oscuro de sulfuro de oro, soluble en los sulfuros alcalinos; con la polasa, precipitado amarillo de hidrato de oro; con el sulfato ferroso, precipitado de oro en polvo oscuro, que recogido y desecado adquiere el brillo propio de este metal por el frotamiento con cuerpos duros; el ácido oxálico también precipita el oro metálico; con el cloruro estannoso que tenga algo de cloruro estánnico precipitado purpúreo (pirpura de Cassius) (1).

INDIO.-In.

997. Breve idea de este metal. — Fué descubierto por Reidz y Richter en 1863 examinando al espectrografo un cloruro de zinc preparado con la blenda de Freyberg; observaron una raya azul amorfo, blanco argentino, blando y dúctil, su densidad 7,2, se funde à 1760 y es menos volátil que el zinc y el cadmio, siendo más electronegativos que ellos; se creyó era didinamo pero la determinación de su calórico específico hizo duplicar su peso atómico y colocarle entre los bridínamos. Forma varios compuestos no bién estudiados aún: deben mencionarse un cloruro (Cl₆In₉), un óxido (In₈O₅), un sulfuro amari-

⁽¹⁾ Cassius de Leide descubrió en 1683 este cuerpo que por eso lleva su nombre; se le prepara en grande tratando una disolución neutra de tricloruro de oro por estaño en hojas ó en granalla y también tratando la sal de oro por una disolución que contenga partes iguales de-cloruro estannoso y de cloruro estánnico; se forma en ambos casos un procipitado purpúreo que se lava y deseca. No están conformes los químicos acerca de la constitución de este cuerpo; Dumas creia era un estannato doble de oro y estaño y Debray opina que es una laca formada por el ácido estánnico al que tiñe el oro reducido. Este cuerpo se emplea para decorar la porcelana y para dar color rosa ó granate al vidrio.

llo parecido al oro musivo y varias sales incoloras, muy solubles casi todas y dificilmente cristalizables. Se le extrae de las blendas tostándo-las, tratando el producto por agua para disolver los sulfatos formados, entre los que está el de indio, precipitándole de esta disolución por el zinc metálico y purificándole después de los metales que le acompañan.

MOLIBDENO.-Mo.

998. Breve idea de este metal.—Aislado por Hjelm y después por Scheele (1778); se halla en la naturaleza formando un sulfuro (molibdenita) y el molibdato de plomo. Se presenta en granos grises, su densidad 8,6, poco fusible, el cloro le ataca, se oxida en el aire á temperatura elevada, el ácido nitrico le transforma en anhidrido molibdico, descompone débilmente el agua á temperaturas altas.

De sus compuestos los únicos que ofrecen algún interés son el anhidrido molibdico (Mo₂O₅) que es sólido, blanco, poco soluble en agua á la que dá reacción ligeramente ácida, fusible y volátil, inatacable por casi todos los ácidos, escepto el fosfórico; los reductores le convierten en otro óxido azul, con los álcalis forma molibdatos de los que el más importante es el molibdato amónico que disuelto en ácido nítrico se emplea como reactivo del ácido fosfórico libre ó combinado, porque forma con él un precipitado amarillo, denso, insoluble en el ácido nítrico, de cuyo precipitado se puede obtener el ácido fosfomolibdico que es un buen reactivo para reconocer el amoniaco y los alcaloides. Se obtiene el molibdeno reduciendo su cloruro por el hidrógeno.

CUARTA FAMILIA.

Metales tetradinamos.

999. Cuerpos comprendidos en esta familia. — Comprende el platino, el paladio, el iridio, el osmio, el rodio y el rutenio, además del estaño y otros metales que se estudian entre los metaloides tetradínamos. Forman dos séries de compuestos porque unas veces funcionan como tetravalentes y otras como bivalentes, siendo los primeros los más estables y mejor conocidos. De estos metales únicamente el platino es el que se estudia con alguna estensión en las obras elementales porque los demás son menos importantes y algunos bastante raros

PLATINO .- Pt IV.

Peso atómico..... 197,5.

1000. HISTORIA.—Fué descubierto en Colombia (América) en 1735 en una arena aurifera; introducido en Europa en 1741 por el inglés Wood y descrito por el célebre matemàtico español D. Antonio Ulloa; el primero que le designó como un metal particular fué el sueco Scheffer en 1752. Se le dió el nombre de platina,

diminutivo de plata, por su color parecido al de ésta, nombre que después se cambió por el de platino.

1001. Estado en la naturaleza. - Se le encuentra nativo en los terrenos de acarreo antiguos, en granos y en pepitas, alguna de las cuales ha pesado 9 1/2 kilógramos; generalmente se le halla asociado á otros metales, como el oro, el cobre, el iridio, el paladio, el osmio, el rutenio y algunos otros descubiertos recientemente.

1002. Propiedades físicas. - Es blanco algo agrisado, su densidad varía entre 21,15 y 21,50, es más duro que la plata pero menos que el hierro, muy tenaz y dúctil, pudiéndosele estirar en hilos de 1/1900 de milimetro de diámetro (pág. 326), también es maleable, sometido à la acción del calor se ablanda al rojo blanco de tal manera, que como el hierro se le puede soldar consigo mismo; à la temperatura de la luz oxhidrica se funde, para lo cual Sainte-Claire Deville y Debray le

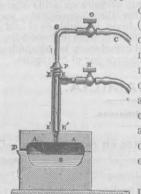


Fig. 129.-Fusión del platino.

colocaron en una escavación lenticular B (fig. 129) practicada en un trozo grande de cal viva cerrada con una tapadera A A de la misma sustancia, agujereada en su parte media E' E' para dar paso á un tubo por el que se hace llegar una corriente de gás del alumbrado cuya combustión se alimenta con oxigeno (1); la cal de esta forja sirve al mismo tiempo para purificar el platino de otros cuerpos que le acompañan, como el silicio, el hierro, el cobre, etc.

Un tubo de platino calentado al rojo deja pasar el hidrógeno á través de sus poros (pág. 81). Este cuerpo posee además la propiedad de condensar algunos gases poniéndose incandescente, á la que se deben ciertas acciones que antes se atribuian á la simple presencia del metal; esta propiedad la tienen en mayor grado la esponja y el negro de platino (que puede condensar hasta 745 veces su volúmen de gás

hidrógeno) en cuyos estados el metal se presenta muy dividido. 1003. Propiedades químicas. - Es un cuerpo que resiste la acción de muchos agentes sin alterarse; el cloro no actúa sobre

⁽¹⁾ Para fundir en este aparato un kilógramo de platino se necesitan 120 litros de gás del alumbrado y 60 litros de oxígeno. El mismo procedimiento puede emplearse para fundir el iridio y el rutenio con la sola variante de sustituir el gás del alumbrado por el hidrógeno.

él sino en determinadas circunstancias y con poca energía; no se oxida en el oxígeno ni en el aire á ninguna temperatura; el platino fundido tiene la propiedad de disolver el oxígeno y al solidificarse se desprende produciendo asperezas en la superficie, como la plata; calentado cuando está muy dividido, en el vapor de azuíre, se combinan ambos cuerpos con desprendimiento de calor; el fósforo, el arsénico, el boro y el silicio le atacan facilmente; algunos metales y en particular el estaño, la plata, el zinc y el plomo, le atacan con violencia; estos hechos deben tenerse en cuenta para no calentar en vasijas de platino sustancias que contengan dichos cuerpos libres ó que puedan dar origen á su separación.

Los ácidos, aun los más enérgicos y en caliente, no atacan al platino, sin embargo, se ha observado que los alambiques de este metal que se emplean para destilar el ácido sulfúrico que tiene en disolución vapores nitrosos pierden de su peso, porque se disuelve algo del metal en dicho ácido, el agua régia le disuelve transformándole en tetracloruro, los álcalis le atacan formando platinatos, por lo que no se les debe calentar en vasijas de este metal; el cianuro potásico, los nitratos y los sulfatos ácidos de los metales alcalinos también actúan sobre él.

1004. Extracción.-Para extraer el platino puede seguirse entre otros procedimientos, el siguiente; se somete el mineral à lavados para separar la arena y otras sustancias estrañas y despues se le trata por agua régia poco concentrada para disolver el hierro, el cobre y el oro; el residuo se calienta con ácido clorhídrico, adicionando poco à poco ácido nítrico (6 partes de ácido clorhídrico para 1 del nítrico) hasta que se disuelvan todo el platino y algunos de los metales que le acompañan, quedando como insoluble el osmiuro de iridio; la disolución, que es de color rojo oscuro, se decanta y evapora casi hasta sequedad para desalojar el esceso de agua régia y los vapores de anhidrido ósmico; el resíduo se vuelve à tratar por agua y si huele à cloro indica que contiene cloruro de paladio que se descompone hiryiendo el líquido, en cloruro paladioso y cloro que se desprende; se trata después por cloruro amónico en disolución concentrada que dá un precipitado tanto más rojizo cuanto más cloruro de iridio contiene; el cloruro paladioso, el de rodio y los de hierro y cobre quedan disueltos; el cloruro doble de platino y amonio que se ha precipitado, se le recoge, deseca y calcina suavemente al rojo para que se descomponga dejando un resíduo esponjoso y gris de platino metálico con algo de iridio, que no hay necesidad de separarlo porque la aleación que forma con el platino (iridiuro de platino) es mas elástica y mas dura que el metal puro, siendo preferible para casi todas las aplicaciones que de este se hacen.

Se dá coherencia á la esponja metálica obtenida, reduciéndola á polvo, para lo cual se la tritura con agua en un mortero de madera

hasta formar una pasta homógenea, que se comprime fuertemente por medio de una prensa; se calienta al rojo blanco la masa resultante y se la forja después como al hierro ó bien se la funde como se ha indicado antes.

procedimientos para purificar el platino puro.—Se conocen varios procedimientos para purificar el platino que la industria suministra; uno de ellos, debido á Sainte-Claire Deville y Debray, consiste en fundir el platino del comercio con seis á diez veces su peso de plomo puro, el botón metálico se trata por ácido nítrico diluido que disuelve al plomo, al paladio, al cobre y al hierro, así como á una pequeña cantidad de rodio y de platino, quedando como residuo una aleación cristalizada de plomo, platino y rodio, mas el iridio y el rutenio; se trata por agua régia diluida que deja sin disolver al iridio y al rutenio; de esta disolución se separa el plomo por el ácido sulfúrico y tratada después por cloruro amónico se precipita el platino con algo de rodio; se calcina el precipitado, se trata el residuo metálico por agua régia diluida, que deja sin disolver al rodio y de la disolución se vuelve á precipitar con el cloruro amónico concentrado, un cloruro platínico amónico puro, del que se separa el platino como se ha dicho.

1006. APLICACIONES.—Se emplea para construir vasijas y una porción de utensilios muy usados en los laboratorios, en Medicina y en la industria.

Compuestos más importantes que forma el platino.

Es sólido, de color verde aceituna, insoluble en el agua, soluble en el ácido clorhídrico concentrado y caliente, dando un líquido de color pardo oscuro; esta disolución tratada por amoniaco dá al cabo de algún tiempo un precipitado cristalino verde (sal de Magnus); con los cloruros alcalinos forma cloruros dobles que se han llamado impropiamente cloroplatinitos; el calor le descompone. Se prepara calentando con precaución á 200º el tetracloruro de platino.

Tetracloruro de platino (clórido platinico).—Cl₄Pt.
—Es sólido, de color moreno rojizo intenso, muy soluble en el agua y delicuescente, concentrando su disolución acuosa se depositan agujas cristalinas de cloruro platinico hidratado, es soluble en el alcohol y en el éter, el calor le convierte primero en bicloruro y después le descompone completamente en platino y cloro, los cuerpos reductores le transforman en cloruro platinoso y por último en platino metálico; si

se hace actuar sobre su disolución acidulada con ácido clorhídrico, un poco de hierro reducido por el hidrógeno, se obtiene el platino en polvo negro (negro de platino); también se obtiene este cuerpo hirviendo una disolución de tetracloruro de platino con carbonato potásico ó sódico y alcohol ó azúcar; tratado por los cloruros alcalinos dá cloruros dobles, llamados cloroplatinatos (Cl₄Pt,2ClM'=Cl₆PtM'₉).

Se prepara el tetracloruro de platino disolviendo el platino en el agua régia y evaporando hasta sequedad la disolución, en baño de vapor. Se emplea en los laboratorios como reactivo.

- el clórido platínico, los mas importantes son el cloruro platinico-potásico ó cloro-platinato potásico (Cl₄Pt,2ClK) y el cloruro platinico-amónico ó cloro-platinato amónico (Cl₄Pt,2ClNH₄). Se preparan tratando la disolución de cloruro platínico por otra del cloruro alcalino respectivo; los precipitados amarillos que se forman son poco solubles en el agua é insolubles en el alcohol etéreo; sometidos á la acción del calor se descomponen dejando como resíduo el primero, platíno mezclado con cloruro potásico y el segundo esponja de platino. Estos cuerpos tienen mucha importancia en la análisis química cualitativa y cuantitativa. El cloruro sódico dá un cloruro doble con el de platino, que es soluble en el agua.
- 1010. Oxidos de platino.—Se conocen dos, el protóxido y el bióxido. El primero, llamado también óxido platinoso (PtO), se prepara sometiendo á la desecación el precipitado que se forma cuando se trata una disolución clorhídrica de protocloruro de platino por la potasa; este precipitado es un hidrato platinoso (PtO₂H₂) negro, pierde agua y se transforma en protóxido; á mayor temperatura se descompone en metal y oxígeno, es una base poco enérgica.

El segundo, llamado δ xido platinico (PtO₂), es sólido, negro, insoluble en el agua y el calor le descompone en platino y oxígeno; forma un hidrato (PtO₄H₂) de color pardo oscuro que se disuelve en algunos ácidos formando sales platínicas y en las bases formando platinatos (PtO₄M₂) cuerpos que se descomponen por el calor dejando como residuo platino. El bióxido de platino se prepara deshidratando su hidrato, y este, precipitando una sal platínica por la potasa, se forma platinato potásico que después se descompone por el ácido acético.

Hay dos sulfuros de platino correspondientes á los óxidos, que son súlfidos, puesto que se disuelven en los sulfuros alcalinos para formar sulfuros dobles ó sulfosales.

300 PALADIO.

Se conocen algunas sales anfigenas de este metal, pero son muy poco importantes.

1011. Caractéres de las sales de platino. —Las platinosas son amarillo-verdosas ó pardo oscuras; las platínicas son anaranjadas ó pardorojizas. Ni unas ni otras precipitan por el ácido clorhídrico; con el sulfhídrico y con los sulfuros alcalinos dan precipitados negros del sulfuro correspondiente. solubles en los sulfuros alcalinos; con el cloruro potásico ó el amónico, precipitan las platínicas, dando el cloruro doble respectivo, amarillo é insoluble en el alcohol etéreo; estos cloruros por el calor dejan platino solo ó mezclado con el cloruro alcalino, si este no es muy volátil,

1012. Paladio.—Pd. -- Fué descubierto por Wollastón en 1803. en el mineral de platino de Choco. Se parece bastante por su aspecto à la plata y al platino; es menos denso que este (11,8) y menos dúctil, pero mas fusible; se combina con el hidrógeno (123) y con otros metaloides; el acido clorhidrico le ataca con dificultad, el yodhidrico le disuelve fácilmente en caliente, lo mismo que el nítrico. Se le ob-

tiene calcinando el cloruro de paladio.

Forma muchos compuestos de los cuales el que ofrece mas interés es el cloruro paladioso que se emplea en los laboratorios para determinar el vodo de los voduros solubles, con los que produce un precipitado negro de voduro de paladio, aun en las disoluciones muy diluidas: esta reacción es tan sensible que permite reconocer el vodo en una disolución que no contenga mas que una diezmilésima de yoduro potásico.

1013. Iridio.—Ir.—Este metal, descubierto en 1803 por Tennant, es blanco agrisado, su densidad 22,28, no se funde sinó por el calor que produce la llama del gás hidrógeno cuando se quema en oxígeno (1), es inalacable por los ácidos y aún por el agua régia poco concentrada; forma con el oxígeno varios óxidos. Se extrae del osmiuro

de iridio que contienen los minerales de platino.

1014. Osmio. - Os. - Fué descubierto también por Tennant en 1803. Se presenta generalmente en polvo de color agrisado, su densidad es 22,45, es menos fusible que el iridio; sus propiedades quimicas le asemejan al arsénico; cuando se le calienta al rojo intenso en una corriente de aire, se oxida transformándose en anhidrido ósmico (OsO.) que es un óxido volátil que se sublima en agujas blancas; los vapores de este óxido son muy venenosos por lo que es preciso evitar el respirarles.

Se prepara el osmio reduciendo el anhidrido ósmico en vapor por

el óxido de carbono.

⁽¹⁾ Mr. John Holland, de Cincinati, acaba de descubrir que el iridio puede fundirse fácilmente adicionándole fósforo; el metal fundido contiene de 7,50 á 7,75 por 400 de fósforo que se puede separar calentándole con cal. Este descubrimiento permitirá desarrollar la industria del iridio pudiéndosele aplicar á muchos usos á que antes no era aplicable por ser tan infusible; las pequeñas cantidades que se empleaban eran granos de iridio nativo que era preciso trabajarle de la misma manera que las piedras preciosas.

QUÍMICA ORGANICA.

NOCIONES PRELIMINARES.

1015. Objeto de la Química orgánica.—Son varias las definiciones que se han dado de esta parte de la Química; en ellas sus autores han expresado el concepto que de la misma se tenía en la época en que las dieron á conocer; este concepto ha ido variando con los adelantos de la ciencia y aquellas definiciones se han hecho, sinó inexactas, incompletas. Hoy que se sabe que el origen de las especies orgánicas no es un caracter de gran valor, puesto que pueden formarse muchas de ellas con sustancias minerales, se dice, recordando la definición dada por Gerhardí, que la Química orgánica tiene por objeto el estudio de los compuestos que forma el carbono.

Es cierto que este concepto adolece quizás de ser demasiado estenso, porque hay combinaciones del carbono que no deben incluirse entre las sustancias orgánicas, pero satisface mejor que ningún otro á esa tendencia que existe á hacer desaparecer la división de la Química en inorgánica y orgánica (%), división que no es lógica desde el momento en que se sabe son unas mismas las leyes que rigen á la combinación de todos los cuerpos cualquiera que sea su origen, y si se la conserva, sobre todo en la parte descriptiva, es solo por conveniencia de la enseñanza puesto que los compuestos del carbono son tan numerosos que su estudio exige más tiempo que los de todos los demás elementos reunidos; por otra parte su conocimiento no puede adquirirse con fundamentos sólidos si no se ha adquirido previamente el de estos; por último, si se incluyen en la inorgánica los compuestos orgá-

nicos, después del carbono, se interrumpe de tal modo la exposición de aquella que se dificulta mucho su estudio á los principiantes.

1016. Sustancias orgánicas y organizadas.—Las especies químicas que se hállan formadas en los seres orgánicos ó que pueden formarse por las metamórfosis que aquellas experimentan, se denominan sustancias orgánicas; los adelantos de la Química permiten en la actualidadformar artificialmente sustancias orgánicas iguales á las naturales y además otras que no existen en la naturaleza y que pueden formarse sin necesidad de acudir á aquellas, todas las cuales reciben el nombre de artificiales. Tanto unas como otras tienen los mismos caractéres físicos y químicos que las sustancias inorgánicas y para su formación no es absolutamente necesario el concurso de las acciones fisiológicas; como ejemplos de estas sustancias pueden citarse el ácido acético, la morfina, el azúcar, el cloroformo, etc.

Existen en los séres organizados otras sustancias que forman parte constitutiva de sus órganos, pero cuya estructura y caractéres difieren completamente de los de las sustancias minerales, puesto que no son cristalizables, se alteran cuando por la acción del calor se quiere hacerlas experimentar cambios físicos y para cuya formación parece indispensable la intervención de las acciones fisiológicas; estos cuerpos han recibido el nombre de sustancias organizadas; tales son las féculas, la albúmina, la fibrina, etc. Estas especies orgánicas que existen formadas en los séres dotados de vida reciben el nombre de principios inmediatos, que no se hallan libres sinó mezclados unos conotros formando los materiales orgánicos; el zumo de la uva es un material orgánico vegetal en el que se encuentran, entre otras especies químicas, el ácido tartárico y la glucosa ó azúcar de uva; la saliva es otro material orgánico animal que contiene thialina, mucina, sulfocianato potásico, etc.

1017. Composición de las sustancias orgánicas.— De todos los elementos químicos conocidos solo cuatro son los que más principalmente entran á constituir las sustancias orgánicas, á saber: el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno, que por eso han recibido el nombre de elementos orgánicos y también el de organógenos.

El carbono no falta en ninguna sustancia orgánica; en esto se fundó Gerhardt para definir esta rama de la Química como se ha dicho (1015); el hidrógeno existe en casi todas, hay algunas que no le contienen, como el cianógeno y varios de sus derivados; el oxígeno falta ya en

muchas, como sucede con los carburos de hidrógeno; el nitrógeno es menos común que los tres anteriores siendo numerosas las sustancias orgánicas no nitrogenadas, sobre todo en el reino vegetal; en algún tiempo se creyó que este elemento no existía más que en las de origen animal y se hacía una división de la Química orgánica fundada en dicha suposición.

Además de los elementos anteriores hay otros, como el azufre, el fósforo y algunos metales, que entran á formar las sustancias orgánicas naturales; respecto á las artificiales se ha conseguido que formen parte de ellas casi todos los elementos químicos.

Las sustancias orgánicas más sencillas son las binarias, como los carburos de hidrógeno, formados por el carbono y el hidrógeno; siguen después las ternarias, de las que las más comunes son las constituidas por el carbono, hidrógeno y oxigeno, como la celulosa, el azúcar y el ácido acético, las hay cuaternarias, como la morfina y la creatina, quinarias, como la taurina y la cistina, y algunas formadas por más de cinco elementos, pero estas son bastantes raras.

El número de átomos que de cada elemento entran en las sustancias orgánicas es por lo general mayor que en las inorgánicas, habiendo algunas que tienen una composición muy compleja.

1018. Formación de las sustancias orgánicas. - Se ha dicho que unas especies orgánicas se forman en los séres dotados de vida y que otras se producen artificialmente, ya metamorfoseando las anteriores, ya por otros medios.

Los vegetales toman de los cuerpos que les rodean las sustancias carbonadas, hidrogenadas, oxigenadas, nitrogenadas, etc., necesarias para su nutrición, que modifican en su organismo dando origen á ese gran número de principios inmediatos orgánicos unos y organizados otros, que tan útiles son como alimentos, como medicamentos, como primeras materias de la industria y de las artes, etc. De igual suerte los animales ingieren en su economía sustancias de diverso origen que experimentan por las acciones fisiológicas, modificaciones profundas á fin de hacer asimilables unas y de expulsar otras; estas transformaciones originan los numerosos principios inmediatos animales.

El estudio de estas acciones que tienen lugar en los seres dotados de vida es el objeto de la *Quimica biológica*.

1019. Metamorfosis orgànicas. Se da este nombre a los cambios que experimentan las moléculas orgànicas cuando actúan so-

bre ellas ciertos agentes físicos, químicos ó fisiológicos; el resultado de ellos es la formación de nuevas sustancias, más sencillas por lo general que las primeras, y de las que unas son iguales á las que existen en la naturaleza y otras no; en muchas ocasiones las moléculas orgánicas por la acción de los agentes se transforman en inorgánicas.

Las metamórfosis orgánicas son de tres clases según que las produzcan los agentes físicos, los químicos ó los organizados.

Acción de los agentes físicos.—1.º Calor.—Sometidas las sustancias orgánicas á la acción de este agente, unas cambian de estado transformándose en vapor y otras no; á las primeras se las llama volátiles y á las segundas fijas. Se ha demostrado que existe relación entre la fórmula de las sustancias y su volatilidad ó fijeza, relación que se refiere no solo á la naturaleza de los elementos que las constituyensino también á su proporción.

Las sustancias fijas sometidas à la acción del calor experimentan cambios que dependen de la intensidad con que aquel obra y de la forma en que se le hace actuar. Calentando algunas en contacto del aire à temperaturas poco elevadas (torrefacción) se transforman à veces en otras isómeras con ellas (transformacion del almidón en dextrina), pero si la temperatura à que se las somete es la suficiente para descomponerlas y en aparatos dispuestos convenientemente para recoger todos los productos que se forman, la operación recibe entonces el nombre de destilación seca.

Sometiendo los cuerpos orgânicos á la destilación seca se obtienen productos muy diversos según la naturaleza de la sustancia y la temperatura á que se opera (periodos de la destilación); generalmente si está constituida de carbono, hidrógeno y oxígeno, se obtiene agua, anhidrido carbónico, óxido de carbono, diversos carburos de hidrógeno y otras sustancias de constitución mas sencilla que la primitiva; si además es nitrogenada, á los productos anteriores hay que agregar el amoniaco, bajo la forma de carbonato amónico, y si es sulfurada, el gas sulfhídrico; dejan un residuo formado por carbón. Para algunos grupos de cuerpos se ha determinado la relación que existe entre el sometido á la destilación seca y los que resultan después de esta, que reciben el nombre genérico de pirogenados.

Puede hacerse la descomposición de las sustancias volátiles por el calor haciendo atravesar sus vapores por tubos enrojecidos que contenara framesa framesas en calor haciendo atravesar sus vapores por tubos enrojecidos que contenara framesas en calor de las sustancias volátiles por el calor haciendo atravesar sus vapores por tubos enrojecidos que con-

tengan fragmentos de porcelana, de platino ó de hierro.

2.º Luz.—La luz por si sola son muy pocas las modificaciones que produce; hay sustancias orgánicas, como las sales de ciertos metales (plata, mercurio) y como la santonina, que cambian de color expuestas á la luz, pero son hechos poco numerosos y no muy interesantes los que se refieren á esta acción.

3 de Electricidad. — Se conocen algunas metamorfósis ocasionadas por este agente, unas análogas á las que experimentan las sustancias inorgánicas y otras que dan origen á reacciones algo complicadas.

ACCIÓN DE LOS AGENTES QUÍMICOS .- 1.º Acción del oxigeno .- Este

cuerpo actúa de diversa manera según la temperatura y la naturaleza de las sustancias; si la sustancia y el oxígeno están secos y la temperatura no pasa de la ordinaria, no hay acción; á una temperatura elevada las quema rápidamente produciendo agua y anhidrido carbónico, sino contienen mas que carbono é hidrógeno, ó carbono, hidrógeno y oxígeno; si además son nitrogenadas, se desprende el nitrógeno libre ó alguno de sus óxidos; si son sulfuradas, fosforadas, etc., se forman compuestos oxígenados de estos elementos.

El oxígeno húmedo actúa sobre muchas á la temperatura ordinaria, produciendo una combustión lenta ó eremacáusia (184); unas veces se adiciona el oxígeno á las sustancias orgánicas y otras se quema parte del hidrógeno y del carbono resultando cuerpos de composición más sencilla, generalmente ácidos más ó menos oxígenados; ejemplos de esta acción se tienen en los alcoholes, en muchas grasas, en la albúmina, etc. Las combustiones lentas se verifican en algunas ocasiones por la influencia de ciertos cuerpos porosos, como la esponja y el negro de platino y también por la de los fermentos.

Se hace actuar el oxígeno de diferentes modos; unas veces puro ó el del aire, otras veces se emplean cuerpos que le ceden fácilmente, como los ácidos clórico, yódico, nítrico, crómico etc., el permanganato potásico solo ó mezclado con ácido sulfúrico, el bióxido de manganeso ó el bicromato potásico, en unión de dicho ácido, etc., que desprenden oxígeno naciente unos y ozonizado otros, que obra con mayor energia que el oxígeno ordinario.

2.º Acción del cloro — Este cuerpo actúa de diversas maneras; en presencia del agua produce oxidaciones (133); cuando actúa solo unas veces se combina integralmente con las sustancias orgánicas, otras se une al hidrógeno, deshidrógenándolas y otras, en fin, y es lo más frecuente, sustituye á dicho elemento formando derivados clorados por sustitución, muy interesantes (90). El cloro se le hace actuar sobre las sustancias orgánicas unas veces libre y directamente y otras por medio de cuerpos que le ceden con facilidad como los cloruros y el oxicloruro de fósforo.

El bromo y el yodo actúan de una manera análoga á la del cloro, pero con menos energía.

También el azufre, el fósforo y algunos otros cuerpos modifican las sustancias orgánicas, generalmente á temperaturas elevadas, produciendo reacciones muy diversas.

2.º Acción de los ácidos.—No puede expresarse de una manera general porque depende de la naturaleza de aquellos y además un mismo ácido puede actuar de diverso modo según las condiciones en que se opera. Tres son los que suelen emplearse preferentemente en Quimica orgánica como agentes de metamórfosis, el sulfúrico, el nítrico y el clorhídrico.

El ácido sulfúrico concentrado actúa por su gran afinidad para el agua apoderándose de la que tienen y después provocando la formación de más cantidad á expensas del hidrógeno y del oxígeno de las sustancias, dejando el carbono libre, es decir, las carboniza (300). Si esta acción tiene lugar á temperatura elevada, el acido sulfúrico puede obrar como oxidante quemando el carbono del cuerpo orgánico, que se desprende en estado de anhidrido carbónico, al mismo tiempo que el gas sulfuroso que resulta de la desoxidación del ácido sulfúrico. Si está diluido produce fenómenos de hidralación y de desdoblamiento, como la transformación del almidón en azúcar, otras veces su acción se reduce á cambios isoméricos, otras produce sustituciones que originan derivados sulfurados, etc.

El ácido nítrico además de actuar como un oxidante enérgico según se ha dicho (439) puede en algunas ocasiones descomponerse parcialmente produciendo peróxido de nitrógeno, que sustituye à parte del hidrógeno de la molécula orgánica, dando derivados nitrogenados, algunos muy importantes; otras veces origina cambios isoméricos como el ácido sulfúrico.

El ácido clorhidrico y en general los hidrácidos enérgicos, obran unas veces como deshidratantes, otras se combinan integralmente con la sustancia orgánica y otras producen cambios isoméricos; con algunas dan origen á compuestos del radical del hidrácido con los radicales existentes en aquellas ó que se forman por su acción.

Los demás ácidos obran sobre las moléculas orgánicas de una manera menos general é importante que los anteriores.

4.º Acción de los álcalis.—Si la sustancia es ácida se combinan con ella para formar una sal; si no lo es, suelen contribuir á que se forme un ácido con el que se combinan, en cuya acción generalmente hay desprendimiento de hidrógeno; si es nitrogenada, el hidrógeno y el nitrógeno nacientes se combinan paraformar; amoniaco que se desprende. En todos los casos hay modificación profunda de la molécula orgánica, que explica la acción de los álcalis cáusticos sobre los tejidos orgánicos.

ACCIÓN DE LOS AGENTES ORGANIZADOS.—A las metamórfosis producidas por agentes organizados ó por sustancias nitrogenadas que han pertenecido al organismo viviente, se refieren las llamadas fermentaciones, cuyo estudio es importantísimo.

Fermentaciones.

1020. Definición.—Se da el nombre de fermentación (palabra derivada de fervere, hervir) à la transformación que muchas sustancias orgánicas (llamadas fermentescibles) experimentan por la influencia de otra, llamada fermento, la cual no cede nada à los productos de la reacción, que se forman à espensas de la sustancia fermentescible.

Según esto en toda fermentación hay que considerar la sustancia fermentescible, el fermento, los productos que de la misma se originan, ó sean las diversas clases de fermentaciones, y además las condiciones indispensables para que estas se verifiquen.

- 1021. Sustancias fermentescibles. Son siempre de origen vegetal ó animal y su composición y propiedades muy diversas; unas no contienen nitrógeno, como el almidón y los azúcares, y otras sí, como la urea, la albúmina y la amigdalina; las hay que se descomponen con mucha facilidad y otras que resisten más á la descomposición. Por lo demás no es posible asignar caractéres comunes à estas sustancias.
- análisis quimica han dado à conocer dos clases de fermentos; unos son séres organizados y vivos (microbios) vegetales ó animales (microfitos ó microzoos), insolubles ó figurados à los que tanta importancia se dá hoy para explicar la etiología de gran número de enfermedades y otros son compuestos orgánicos, solubles y amorfos, en los que no se observa ningún indicio de organización. Entre los primeros pueden citarse como ejemplos, los mycoderma, cryptococus, penicilium, etc., cuyos gérmenes existen en el aire y cuyo desarrollo en diferentes vehículos ha sido estudiado por Pasteur y otros sabios; entre los segundos, la diostasa, ptialina y sinaptasa. Los organizados tienen los caractéres propios de los séres que los constituyen.

Los solubles son muy parecidos en sus propiedades generales y se asemejan algo á las materias albuminoideas, de las que difieren por algunas cualidades; cuando están puros son incoloros, solubles en el agua, insolubles en el alcohol y los precipitan de sus disoluciones los acetatos de plomo; actúan de una manera desconocida, pero su acción es específica y puede ser reemplazada por ciertos agentes químicos, como el ácido sulfúrico. Se les puede aislar tratando los líquidos que les contienen por ácido fosfórico, añadiendo después agua de cal en esceso para que se forme fosfato tricálcico, que al precipitarse arrastra consigo las materias albuminoideas y los fermentos; el precipitado se lava con agua que disuelve á estos y se precipitan de esta disolución por el alcohol.

1023. División de las fermentaciones.—Se han clasificado de diferente manera según se haya tomado como base la naturaleza del fermento, la sustancia fermentescible, el producto de la fermentación ó algunos de estos caractéres reunidos.

Por la naturaleza del fermento se han dividido en *verdaderas* y *falsas*; las primeras son las producidas por los fermentos organizados y las segundas por los no organizados; se incluyen entre las primeras la alcohólica, acética, láctica, etc., y entre las segundas, la transformación del almidón en glucosa por la diastasa, la sinápica, etc.

Per el producto que se desarrolla reciben los calificativos de alcohólica, láctica, butirica, acètica, sinápica, etc.

Por los cambios que puede experimentar la materia fermentescible, atendiendo además á su naturaleza y á la del fermento, las dividió Berthelot en fermentaciones por desdoblamiento, por hidratación, por deshidratación, isoméricas, etc.

1024. Condiciones indispensables para que se verifiquen las fermentaciones. — Además de la sustancia fermentescible y del fermento particular ó específico de la fermentación que se quiere producir, es necesario el concurso: 1.º del aire, por lo menos al comenzar aquella, puesto que es el receptáculo de los esporos de gran número de vegetales y animales microscópicos: 2.º del agua, à fin de que el fermento pueda actuar sobre la sustancia fermentescible; ningún ser vivo puede desarrollarse sin la humedad suficiente: 3.º de una temperatura conveniente, que no debe bajar mucho de 20º ni elevarse à mas de 40º; temperaturas muy bajas ó elevadas impiden la fermentación, porque los fermentos pierden su actividad y aun pueden destruirse: 4.º tiempo necesario para que se desarrolle la acción puesto que esta no es instantánea, sino sucesiva.

1025. Hipótesis para explicar las fermentaciones.

—No se conoce con evidencia la manera de actuar los fermentos sobre las sustancias fermentescibles, es decir, la verdadera causa de las fermentaciones, à cuya investigación se han dedicado desde el siglo XVII hasta nuestros dias, hombres muy eminentes, dando origen à una de las discusiones más interesantes que se registran en los anales de las ciencias. No es posible en una obra elemental dar à conocer todas las hipótesis emitidas en diversas épocas para explicar las fermentaciones; las que mas partidarios han tenido y aún tienen, son la llamada teoria dinámica (Liebig) y la fisiológica (Pasteur).

La primera supone que los fermentos son sustancias en descomposición y por consiguiente en gran movimiento, el que comunican á las sustancias fermentescibles, dando lugar á la fermentación; según esta hipótesis las fermentaciones son fenómenos debidos á la trasmisión de las vibraciones atómicas del fermento en descomposición á la sustancia fermentescible, descomponiéndola, de la misma manera que una vibración muy ligera basta para descomponer el voduro de nitró-

geno (380).

La segunda admite que los fermentos son séres vivos que ejercen sus actos fisiológicos á expensas de las sustancias fermentescibles, á las que transforman de muy diversas maneras en el interior de sus órganos y que están sujetos á las mismas causas de destrución que los séres de un órden superior; para que se desarrollen estos fermentos son necesarias sustancias nitrogenadas solubles, sustancias hidrocarbónadas y ácido fosfórico ó fosfatos. No existe conformidad entre los partidarios de esta hipótesis acerca de como se verifican las transformaciones resultado de estas fermentaciones.

Apesar de que ninguna de estas hipótesis explica todos los fenómenos que tienen lugar en las fermentaciones, la fisiológica es la que cuenta hoy con más partidarios puesto que comprende mayor número

de hechos.

Sintesis orgánica.

1026. Sa objeto.—Además de los anteriores medios para obtener las sustancias orgánicas artificialmente, se conoce otro muy importante cual es la sintesis orgánica; su objeto es la formación de las especies químicas orgánicas uniendo los elementos inorgánicos que las constituyen. Apesar de que los químicos estaban persuadidos de que solo por la síntesis se podian comprobar los resultados de la análisis, se creyó imposible durante mucho tiempo poder formar los principios inmediatos orgánicos uniendo los elementos inorgánicos por medio de los agentés físicos y químicos de que se dispone en los laboratorios, porque hasta los químicos mas eminentes creyeron era absolutamente necesario el concurso de la fuerza vital para formarlos.

El primero que consiguió formar sintéticamente un principio inmediato, la *urea*, fué Wöhler en 1828; diez y siete años despues Kolbe formó por síntesis el ácido acético; pero el que ha dado á esta parte de la ciencia toda la importancia que hoy tiene ha sido Berthelot que en 1860 publicó una obra muy notable (1) en la que no solo dió á conocer los procedimientos para realizar la síntesis de gran número de sustancias orgánicas, sino que propuso un nuevo método para estudiarlas siguiendo el órden lógico de marchar de lo sencillo á lo complicado. No debe olvidarse que el objeto de la síntesis es solo la formación de las especies químicas, no la de las mezclas de estas que constituyen las células, los tejidos y los órganos de los séres dotados de vida.

Para efectuar la sintesis de las sustancias orgánicas ha seguido Berthelot un camino inverso del que se sigue en su análisis; en este se descomponen las moléculas en otras de constitución mas sencilla, estas á su vez se desdoblan en otras todavia mas sencillas y así sucesivamente hasta llegar à los elementos químicos que las forman; para sintetizarlas se comienza uniendo los elementos que han de formar los compuestos orgánicos mas sencillos, que son los carburos de hidrógeno cuya sintesis total realizó Berthelot por varios medios (la del acetileno (C.H.) uniendo directamente el carbono con el hidrógeno por la influencia del arco voltánico, la del carburo tetrahídrico ó formeno por la acción de una mezcla de gas sulfhídrico y de vapor de bisulfuro de de carbono, sobre cobre al rojo etc.); con estos carburos de hidrógeno y el oxígeno, el agua, los ácidos minerales etc., formó compuestos mas complicados, unos idénticos á los naturales y otros análogos á ellos, llegando à formar moléculas bastante complejas como las de las grasas v otras.

No es posible en una obra elemental exponer el gran número de hechos que la ciencia debe à la síntesis orgánica; al estudiar algunos cuerpos en particular se darán á conocer los procedimientos que se siguen para formarlos sintéticamente.

ANÁLISIS ORGÁNICA.

1027. Definición y división.—Es la parte de la Quimica orgánica que tiene por objeto separar las especies químicas de los materiales que las contienen y determinar su composición elemental. Se divide en dos partes que se llaman análisis inmediata y análisis elemental.

⁽¹⁾ Chimie organique fondeé sur la syntése par M. Berthelot.-Paris 1860.

Es fácil por medio de ejemplos distinguir el diferente objeto de estas dos partes de la análisis orgánica; el zumo de un limón es un material orgánico del que es posible separar, sin que experimenten ninguna alteración, ciertos principios inmediatos, como el ácido cítrico, dos azúcares (glucosa y sacarosa), una sustancia albuninoidea, varias sales, agua, etc.; esta separación constituye el objeto de la análisis inmediata. A su vez sometiendo el ácido cítrico, la glusosa, la sacarosa, etcétera, á los procedimientos analíticos que se describirán mas adelante, se averigua que están constituidos por carbono, hidrógeno, oxigeno etc., y la cantidad que de cada uno de estos elementos contienen, os decir, se hace su análisis elemental.

ANÁLISIS INMEDIATA.

1028. Definición.—Es la parte de la análisis orgánica que se ocupa de la separación de las especies quimicas de los materiales orgánicos que las contienen. Como aquellas pueden estar mezcladas ó combinadas en los materiales orgánicos, de aqui el que para separarlas haya que emplear procedimientos físicos ó químicos.

1029. Procedimientos físicos. -Los que se emplean están en relación con la naturaleza del material orgánico y con la de las sustancias que de él quieren separarse. Comienza generalmente por una série de operaciones preliminares, como la disección anatómica, la división en sus diversas manifestaciones etc.; que disponen el material para poder aplicar los agentes mecánicos y físicos en las condiciones más favorables; después se emplean medios mecánicos, como los dedos solos ó auxiliados de pinzas, los tamices, los chorros de agua, la presión (extracción de aceites fijos, de zumos) etc., ó medios físicos, como la diferente densidad, la decantación, la filtración etc.; otras veces hay que utilizar la acción del calor para separar las sustancias fusibles (como ciertas grasas) ó volátiles de las que no lo son, ó bién mezclas de sustancias volátiles para lo cual se acude à las destilaciones fraccionadas, es decir, destilaciones en las que se hace la separación de los productos que destilan á diferentes temperaturas ó presiones; también se emplea para separar sustancias sólidas volátiles la sublimación que se practica de diferentes maneras, una de las cuales representa el aparato de la fig. 130, que consiste en una cápsula en la que se coloca el material orgánico, cubierta por un cono de cartulina en cuyas paredes 512 DIALISIS.

interiores se condensa el vapor de la sustancia volátil, generalmente en forma cristalina.

Otro medio físico más general es la disolución (11) en disolventes neutros, como el agua, alcoholes, éteres, cloroformo, sulfuro de carbono etc., disolventes que deben guardar relación con la naturaleza de



Fig. 130-Sublimación.

las sustancias que se trata de disolver; este medio recibe diferentes nombres según la temperatura y las condiciones en que se opera; se llama maceración cuando el disolvente actúa sobre el material á la temperatura ordinaria todo el tiempo necesario para que se disuelvan las sustancias solubles; lixiviación cuando se quieren obtener las disoluciones con la menor cantidad posible de disolvente empleando para ello los aparatos llamados de reemplazo; digestión cuando se efectúa á una temperatura superior á la ordinaria pero inferior á la de la ebulli-

ción del disolvente; se practica en aparatos llamados digestores de los que los más empleados son el de Payen y el de Kopp; infusión si la sustancia se pone en contacto del disolvente cuando está hirviendo, haciendo cesar la ebullición en el acto; decocción cuando se hace hervir el cuerpo con el disolvente durante algún tiempo.

Las diversas sustancias que un disolvente puede extraer de un material orgânico se separan entre sí muchas veces haciéndolas cristalizar puesto que las menos solubles lo harán antes que las más solubles (cristalización fraccionada) y si algunas lo hacen al mismo tiempo pueden separarse por la diferente forma ó color de los cristales.

DIALISIS.—Se conoce un procedimiento moderno aplicable á la separación de las sustancias que se difunden y cristalizan fácilmente (cristaloides) de las que se difunden dificilmente y no cristalizan (coloides); este procedimiento debido al inglés Grahan (1861) recibió de su autor el nombre de dialisis, que quiere decir, disolución que pasa al través de un medio; es un caso especial de la difusión ó sea del movimiento molecular que adquieren los fluidos al mezclarse; esta difusión no puede confundirse con una filtración, porque se efectúa al través de membranas impermeables.

Los aparatos en que se practica reciben el nombre de dialisadores y consisten en un aro de madera ó de otra sustancia (vidrio, guttaper-

cha etc.), al que se ajusta, sujetándola á uno de sus bordes con una cuerda ó por otro medio, la membrana de papel pergamino humedecido (300) que ha de formar el fondo del dialisador y que al desecarse queda muy tensa; sobre esta membrana se pone el material orgánico ó la mezcla que se ha de someter á la dialisis, convenientemente humedecida y á su vez el dialisador se coloca en una cápsula ó en otra vasija que contenga agua destilada, de manera que penetre su fondo dentro del agua unos milímetros; trascurridas algunas horas, las sustancias cristaloides han pasado al través de la membrana á disolverse en el líquido esterior y las coloides quedan en el dialisador. Este procedimiento á recibido numerosas aplicaciones no solo á la análisis inmediata, sino también á la Toxicología (400) (1).

1030. Procedimientos químicos.—Cuando las especies químicas que se quieren separar están combinadas, hay que emplear la acción de distintos reactivos que hagan entrar en una combinación determinada al principio inmediato que se intenta aislar, separándole de los demás con quienes estaba unido. Los reactivos que generalmente se emplean en la análisis inmediata son ciertos ácidos, los álcalis y otros óxidos metálicos, algunas sales, etc.

Los ácidos que ordinariamente se emplean son el sulfúrico, el clorhidrico, el acético, el tánico, etc.; los muy enérgicos se usan diluidos para que no modifiquen á las sustancias sobre las que se les hace actuar; su objeto es generalmente el de descomponer las sales naturales para transformarlas en otras solubles ó insolubles.

Los álcalis potasa, sosa y amoniaco y algunas veces la barita, la cal y la magnesia, sirven como los ácidos para descomponer ciertas sales, dejando en libertad la base orgánica (alcaloide) de las mismas; para saponificar las grasas á fin de aislar los ácidos grasos, etc.

Son de mucho uso además en la análisis inmediata algunas sales, como el acetato neutro de plomo y el triplúmbico, que forman compuestos insolubles con ciertos ácidos y con varias sustancias neutras; el masicot y el titargirio que reemplazan en algunas ocasiones á los acetatos anteriores; la alúmina y los óxidos de estaño, para aislar muchas materias colorantes con las que forman lacas; el carbón animal, para descolorar ciertos líquidos, facilitando la cristalización de las sustancias que tienen disueltas, etc.

1031. Incineración. - Complemento de la análisis inmediata

⁽¹⁾ Para más detalles véase la «Historia y juicio crítico de la dialisis considerada como procedimiento analítico.» Memoria escrita por nuestro querido amigo el ilustre catedrático Dr. D. Manuel Sáenz Diez y premiada por la Academia Médico-quirúrgica matritense.—Madrid 1871.

es la determinación de las sustancias minerales fijas que existen en los materiales orgánicos, para lo cual se les somete á la acción del calor en contacto del aire á fin de que se quemen completamente defando como residuo aquellas, constituyendo las cenizas, por lo que esta operación se llama incineración.

Hay sustancias cuya incineración se efectúa con mucha dificultad y es necesario auxiliarla por una corriente de aire muy intensa (hornos de viento) ó mezclándolas con cuerpos, como la barita y la esponja de platino, que las den porosidad, ó con otros que las cedan oxigeno fácilmente para quemar su carbono.

Los compuestos inorgánicos que generalmente constituyen estas cenizas son cloruros, sulfatos, fosfatos, carbonatos, etc., de sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc.

- 1032. Caractérés de la especie química orgánica.—
 Para conocer si un cuerpo separado de un material orgánico por los medios anteriores es ó no una especie química, debe atenderse á los caracteres siguientes:
- 4.º Forma.—Las especies orgànicas sólidas susceptibles de cristalizar dan siempre cristales de la misma forma, aun cuando procedan de disoluciones en vehículos diferentes.
- 2.º Punto de fusión.—Si son fusibles se funden siempre à una misma temperatura que es constante durante todo el tiempo que dura la fusión.
- 3.º Punto de chullición.—Las sustancias orgánicas que pueden hervir sin alterarse tienen un punto de ebullición constante. Este carácter no es de mucho valor sino se determina su constancia á presiones diferentes porque algunas mezclas tienen la propiedad de hervir á una misma temperatura.
- 4.º Acción de los disolventes.—Una especie química es insoluble ó se disuelve siempre la misma cantidad en un disolvente neutro, si son las mismas las condiciones en que se opera.
- 5.º Combinaciones que puede formar.—Las especies orgánicas combinándose unas con otras dan compuestos definidos y de caractéres constantes y separadas de estas combinaciones conservan sus caractéres propios, lo que no sucede con las que no son puras ó lo que es lo mismo, con las mezclas.
- 6 ° Constancia en la composición. Las especies orgánicas tienen como todas las especies químicas, una composición constante, hecho que se demuestra por la análisis elemental.

ANALISIS ELEMENTAL.

1033. Definición y división.—Es la parte de la análisis orgánica que tiene por objeto determinar la composición elemental de las especies orgánicas, es decir, que enseña los procedimientos para averiguar cuáles son los elementos que forman dichas sustancias y en qué cantidad entra cada uno de ellos. Consta por lo tanto de dos partes, que son la cualitativa y la cuantitativa.

1034. Análisis cualitativa. Aunque menos importante que la cuantitativa, debe precederla porque los procedimientos que para esta se siguen varían según que la susíancia contenga ó no ciertos elementos, conocimiento que se adquiere por la análisis cualitativa.

De los elementos que constituyen las sustancias orgánicas (1017) la investigación del carbono no tiene otro interés que el de cerciorarse si el cuerpo de que se trata es ó nó orgánico, puesto que aquellos que no le contienen no pueden ser considerados como tales; esta investigación se practica sometiendo la sustancia à la acción del calor en la forma que se dijo (1019); dejará un resíduo carbonoso si contiene dicho elemento; el hidrógeno se demuestra por la formación de agua ó de carburos de hidrógeno, cuando se queman las especies orgánicas que le contienen; el oxígeno no se acostumbra à investigarle cualitativamente y su existencia se demuestra en la análisis cuantitativa por diferencia entre el peso de la sustancia sometida al análisis y los del carbono é hidrógeno determinados.

Más interés ofrece la determinación del nitrógeno, porque los procedimientos cuantitativos son muy diferentes según que la sustancia sea nitrogenada ó nó. Si se dispone de bastante cantidad de aquella, se la calienta en un tubo de ensayo mezclada con un poco de potasa cáustica, y si es nitrogenada se desprende amoniaco que se reconoce por su olor, porquedá humos blancos con el ácido clorhídrico y vuelve azul un papel rojo de tornasol, humedecido, que se aplica á la boca del tubo. Si la cantidad de sustancia de que se dispone es pequeña ó cuando ésta es muy poco nitrogenada, se la calienta con un fragmento de potasio en el estremo cerrado de un tubito estrecho de vidrio, para que se forme cianuro potásico; se trata la masa resultante por agua á la que se adiciona una sal ferroso-férrica y un poco de ácido clorhídrico puro y se producirá un precipitado azul de Prusia si fa

sustancia contenía nitrógeno y por consiguiente si se formó cianuro de potasio.

Para demostrar si la sustancia contiene azufre, fósforo o arsénico, se la quema con cuerpos oxidantes, como los nitratos alcalinos, á fin de transformar el azufre en sulfato, el fósforo en fosfato y el arsénico en arseniato alcalinos, que se reconocen después por sus caractéres.

Los cuerpos halógenos se demuestran calentando las sustancias con un álcali fijo ó con una tierra alcalina, muy puros, para formar cloruro, bromuro ó yoduro, que se caracterízan después por sus reactivos.

Los *metales* se investigan incinerando el compuesto orgánico y determinándolos en la ceniza por sus caractéres.

En ciertas sustancias orgánicas se pueden determinar directamente algunos de estos cuerpos como se hace en los compuestos inorgánicos.

1035. Análisis cuantitativa.—La primera condición para hacer la análisis cuantitativa de una sustancia es que sea químicamente pura y para cerciorarse de ello se atiende á los caractéres expuestos antes; además debe estar perfectamente desecada puesto que habiéndose de apreciar la cautidad de hidrógeno por la del agua que se produce en su combustión, sinó se la ha privado de toda la que contiene los resultados serán erróneos.

Desecación.—Se practica por varios procedimientos fundados en la evaporación de dicha agua, ya mediante una elevación de temperatura, ya por una corriente de aire seco, ya por una disminución de presión, etc.; estos procedimientos se conocen con los nombres de desecación en aire seco, en aire caliente, en aire caliente y seco, en el vacío, etc.; los aparatos que se emplean son muy variados, pero los que más se usan son la estufa de Gay-Lussac y la de aire caliente, cuando la sustancia pueda experimentar una temperatura elevada sin volatilizarse ni descomponerse. Conocido su peso antes de someterla à la desecación, la disminución de aquél expresa la cantidad de agua que la sustancia contiene; cuando se tengan dos pesadas sucesivas lguales es prueba de que ya no pierde más agua.

División de los procedimientos para practicar el análisis.—Son diferentes según que la sustancia esté formada por carbono é hidrógeno ó por carbono, hidrógeno y oxigeno ó contenga además nitrógeno ó algún otro alemento; según esto los procedimientos analíticos se dividirán de la siguiente manera: 1.º determinación del carbono, hidrógeno y oxigeno: 2.º del nitrógeno: 3.º de los demás elementos.

1036. Determinación del carbono, del hidrógeno y del oxígeno.—Está fundada en la propiedad que tienen el carbono y el hidrógeno de las sustancias orgánicas, cuando se las somete á una temperatura elevada en presencia de un cuerpo que las ceda fácilmente oxígeno (combustión), de transformarse en anhidrido carbónico y agua respectivamente, de cuyas cantidades se pueden deducir fácilmente las de aquellos elementos. El oxígeno se determina por diferencia, es decir, restando del peso de la sustancia sometida al análisis lo que pesan el carbono más el hidrógeno; si esta diferencia fuese cero es prueba de que aquella no contiene dicho elemento (1).

No consiente la índole de una obra elemental que se expongan en ella los diversos procedimientos que se han seguido para hacer la combustión de las sustancias orgánicas, por lo cual no se dará más que una idea general del que hoy se emplea, que es el de Liebig con algunas modificaciones.

1037. Procedimiento de Liebig.— Está fundado en la propiedad que tiene el óxido cúprico de ceder su oxígeno á las sustancias orgânicas que con él se calientan, para transformar su carbono en anhidrido carbónico y su hidrógeno en agua, que recogidos convenientemente se pueden pesar. En algunos casos se emplea el cromato de plomo en sustitución del óxido cúprico.

El óxido negro de cobre preparado por alguno de los procedimientos que se dieron á conocer (843) se le calcina poco antes de ser empleado para que pierda todo el agua que puede tener interpuesta y cualquiera cuerpo orgánico estraño que le impurifique y que serian

causa de error.

La sustancia que se vá à someter à la combustión, préviamente pulverizada si es sólida, desecada y pesada, se mezcla con dicho óxido y se introduce en un tubo de combustión bién limpio y seco, de vidrio poco fusible, de unos 60 centimetros de largo por 9 à 15 milimetros de diámetro y unos 2 milímetros de grueso, cerrado y estirado en punta por uno de sus estremos, de manera que forme un ángulo obtuso. Si es líquida y fija se la coloca en una navecita de vidrio ó de porcelana que se introduce dentro del tubo de combustión, y si es volátil, se la encierra en una esferita ó ampolla de vidrio que se coloca dentro del tubo, entre el óxido de cobre. La cantidad que debe tomarse depende de circunstancias particulares, pero por término medio en la generalidad de los casos debe ser de 30 à 50 centigramos.

Cerrado el tubo de combustión por un buen tapón de corcho bién seco y atravesado por un tubito de vidrio, se le envuelve en una hoja delgada de cobre ó de latón para evitar que se deforme, y se le coloca

⁽¹⁾ Se conocen algunos procedimientos para determinar directamente el oxígeno, debidos à Baumhauer, Stromeyer y Maumené, pero no deben ser empleados más que en casos escepcionales porque son muy largos y exigen muchas precauciones para que sus resultados sean exactos.

en el hornillo de combustión, que es de palastro, de forma rectangular. más estrecho por su base v se alimenta con carbones encendidos; hay otros de distinta forma B (fig. 131) que se alimentan con mecheros de gás del alumbrado; la estremidad cerrada se pone de manera que la punta mire hácia arriba y la abierta ha de salir algo fuera del hornillo: à esta se adapta por medio de un tubo de goma otro de vidrio con cloruro cálcico para absorber el agua producida en la combustión de la sustancia organica; este tubo, que se pesa antes, puede ser recto con uno ó dos ensanchamientos esferoidales ó tener j, g, forma de U que es preferible; à uno de sus estremos se adapta otro h, llamado tubo de bolas de Liebig, compuesto de cinco esferas de vidrio delgado; se introduce en el lejía de potasa que marque unos 45º areométricos y que ocupe las tres bolas inferiores, para absorber el anhidrido carbónico: el peso de este tubo se determina también préviamente. Se acostumbra à poner el tubo de bolas en comunicación con otro i, en forma de U. que contenga fragmentos de potasa cáustica para retener algo de anhidrido carbónico que no hava sido absorbido en el anterior.

Se calienta el tubo de combustion gradualmente y de delante atrás y comienzan á desprenderse burbujas del aire encerrado en el aparato y después del anhidrido carbónico producido por la combustión de la sustancia, que es absorbido por la potasa; el agua es absorbido por el cloruro cálcico; cuando se ha calentado el tubo de combustión en toda su longitud y ya no se desprenden más burbujas gaseosas, es prueba de que ha terminado la operación; pero como en el interior de aquel existe vapor acuoso y anhidrido carbónico que hay que hacer llegar al cloruro cálcico y à la potasa, para que sean absorbidos, se rompe su puata afilada y al mismo tiempo se aspira por la estremidad libre del último tubo ó bién aquella se pone eu comunicación por medio de un tubo de goma con un gasómetro A lleno de oxígeno que se hace pasar préviamente por un tubo de bolas d y por dos tubos en U. e y f, que contienen potasa y piedra pomez impregnada de ácido sul-

irrico

Pesando nuevamente el tubo del cloruro cálcico y los de la potasa, el aumento de peso que hayan experimentado será el del agua y el del anhidrido carbónico que han absorbido, de los que se deduce fácilmente por los pesos atómicos y moleculares, el del hidrógeno y del carbono que contenía la sustancia sometida al análisis; si la suma de estos pesos es igual al de aquella, prueba que no contenía oxigeno, pero si es menor, la diferencia representa su cantidad.

El procedimiento tal cual le ideó Liebig ha sufrido algunas modificaciones que tienen por objeto evitar ó por lo menos disminuir varias causas de error que en él existian, con lo que se ha conseguido

hacerle muy exacto.

El cálculo de las cantidades de carbono y de hidrógeno se hace por medio de proporciones muy sencillas; en efecto, cada molécula de anhidrido carbónico pesa 44 y contiene 12 de carbono y cada una de agua, que pesa 18, contiene 2 de hidrógeno; con estos datos y los pesos del anhidrido carbónico y del agua obtenidos en la combustión, es fácil formar proporciones cuya resolucion dará las cantidades de carbono é hidrógeno. Estas y la de oxígeno, si le hay, se refieren después á 100 partes de sustancia.

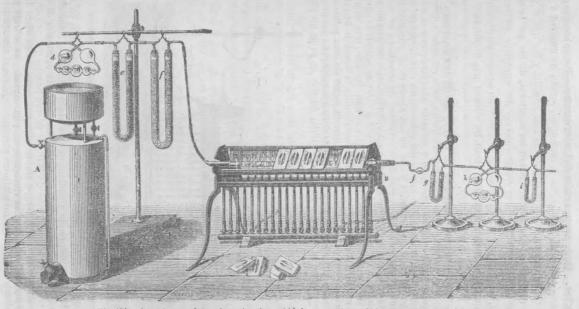


Fig. 131.—Aparato para determinar el carbono, hidrógeno y oxígeno de los sustancias orgánicas.

1038. Determinación del nitrógeno.—Puede hacerse en volúmen y en peso, ó lo que es lo mismo, en estado de libertad ó en el de combinación. Los procedimientos mas exactos y los que se siguen casi siempre en la práctica son los segundos, de los que se conocen varios fundados en la transformación del nitrógeno en amoniaco, siempre que no se encuentre formando un compuesto oxigenado, cuando se la calienta con un álcali. De ellos el mas importante es el de Will y de Warrentrapp.

1039. Procedimiento de Willy de Warrentrapp.— El álcali que se emplea en este procedimiento es la cal sodada ó sosada, que es mas enérgica que la cal y no ataca al vidrio como la sosa; se prepara sometiendo á la acción del calor en un crisol, una mezcla de una parte de sosa cáustica y dos de cal apagada; el producto resultante se conserva en frascos bien cerrados. Se mezcla en un mortero la sustancia cuyo nitrógeno se vá á determinar, desecada de antemano, con un esceso de la cal sodada en polvo y se introduce en un tubo de combustión semejante á los que se han descrito, que comunica con otro A (fig. 432) que puede tener también la forma de un tubo encorbado con dos ensanchamientos, uno en forma de pera y otro esférico del que nace un apéndice que termina en agujero casi capilar, y que recibe el nombre de tubo de Witl; en este se pone un poco



Fig 132.-Aparato para determinar el nitrógeno de las sustancias orgánicas.

de ácido clorhídrico puro; calentando el tubo de combustión en un hornillo B se desprende amoniaco que es absorbido por el ácido clorhídrico para formar cloruro amónico; terminada la operación se aspira por el estremo del tubo de Will, al mismo tiempo que se rompe la punta del de combustión, á fin de arrastrar todo el amoniaco hácia el ácido clorhídrico; se vierte este en una cápsula, se le trata por una disolución de cloruro platinico para que se forme el cloruro doble

de platino y de amonio (1009), que recogido convenientemente, secado y pesado, permite calcular la cantidad de nitrógeno.

En efecto, cada molécula de dicho cloruro doble, que pesa 446,5, contiene dos átomos de nitrógeno, que pesan 28, con cuyos números y el peso del cloroplatinato obtenido es fácil formar una proporción que dé el peso del nitrógeno que hay en la cantidad de sustancia analizada; después se refiere á 100 partes. Se puede calcinar el cloroplatinato y por el peso del platino metálico obtenido comprobar el del nitrógeno hallado.

- 1040. Procedimiento de Peligot.—Siendo necesario para algunas industrias determinar con mas rapidez que por el procedimiento anterior, aunque no con tanta exactitud, el nitrógeno de algunas sustancias (alimentos, abonos, etc.), Peligot ideó recoger el amoniaco que se desprende del tubo de combustión, en ácido sulfúrico diluido en agua, pero valorado de antemano; por un procedimiento acidimétrico se averigua cuanto ácido sulfúrico ha quedado sin neutralizar por el amoniaco y restando esta cantidad de la del ácido que se puso en el tubo antes de la combustión, la diferencia será el que ha sido neutralizado por aquel, cuya cantidad permite calcular la del amoniaco y por consiguiente la del nitrógeno (1).
- mejor medio para determinar el azúfre, el fósforo y el arsénico, consiste en transformarlos respectivamente en sulfato, fosfato ó arseniato solubles, según se dijo (1034) tomando para ello un peso conocido de la sustancia y analizar después dichas sales por los procedimientos empleados en la análisis de los compuestos inorgánicos. De la misma manera puede hacerse la determinación cuantitativa del cloro, bromo y yodo, transformándoles en cloruro, bromuro ó yoduro solubles, si ya no lo están y precipitándoles en estado de cloruro, bromuro ó yoduro argénticos, por medio del nitrato de plata.

Los *metales* se determinan incinerando un peso conocido de la sustancia con las precauciones convenientes é investigando su cantidad en la ceniza obtenida, como enseña la análisis de los cuerpos inorgánicos.

Determinación del peso molecular y de las fórmulas de las sustancias orgánicas.

1042. Su objeto.—El análisis elemental de las especies orgánicas dá á conocer su composición centesimal, pero no expresa de una

⁽¹⁾ El Dr. Saenz Diez ha introducido una modificación en este procedimiento que consiste en sustituir el tubo de combustión de vidrio, por otro de hierro (el cañon de una carabina). Véanse las páginas 264 y 265 de la Memoria citada en la página 134 de este libro.

manera directa cual es su peso molecular (ó su equivalente), ni la fórmula de sus moléculas, cuyo conocimiento es tan necesario para establecer las relaciones que entre ellas existen y para explicar sus transformaciones por los diversos agentes.

La determinación de las fórmulas de las sustancias orgánicas exige el conocimiento de su composición centesimal y el de su peso molecular; por consiguiente se expondrá{primero lo relativo á este.

1043. Determinación de los pesos moleculares.— Para dar á conocer esta determinación es conveniente hacerlo separadamente de los ácidos, de las bases y de las sustancias neutras.

PESO MOLECULAR DE LOS ÁCIDOS.—Se les transforma en una sal anhidra, de la que se hace el análisis y conociendo la cantidad de metal que contiene, es fácil calcular por el peso atómico de este, el molecular del ácido. (Las sales que se emplean con este objeto son las de plata y las de plomo.

Si se trata de averiguar el peso molecular del ácido acético, se le transforma en acetato de plata, se toma una cantidad conocida de esta sal y se calcina, quedando la plata pura que se pesa y con estos datos es fácil hacer el cálculo necesario para obtener dicho peso molecular, de la manera siguiente:

Supóngase que se han tomado 100 partes de acetato argéntico puro y que calcinados han dejado 64,67 partes de plata metálica; sabiendo que el peso atómico de la plata es 108, se planteará la siguiente proporción:

64,67: 100:: 108: x; de donde x = 167 peso molecular del acetato argéntico. Pero esta sal no es mas que el ácido acético en el que un átomo de hidrógeno ha sido reemplazado por la plata, luego si de 167 se resta 108 y al resto 59 se le agrega I (peso atómico del hidrógeno) se tendrá 60, que será el peso molecular de dicho ácido.

Cuando se trata de ácidos polibásicos en vez del peso atómico del metal se hace intervenir en el cálculo este peso multiplicado por tantas unidades cuantas sean las que expresen la basicidad del ácido.

Peso molecular de las bases.—Se las transforma en sal combinándolas con un ácido, que generalmente es el clorhidrico porque se une fácilmente con los alcaloides para formar clorhidratos; se determina la cantidad de dicho ácido viendo el que absorbe un peso dado del alcaloide, ó también precipitando el cloro de la sal en estado de cloruro argéntico, cuyo peso dá el del cloro y por lo tanto el del ácido, y con estos datos y el peso molecular del ácido clorhidrico, es fácil calcular el que corresponde al alcaloide.

Si se quiere determinar, por ejemplo, el peso molecular de la *morfina*, se hallará que 100 partes del alcaloide absorben ó se combinan con 12,807 de ácido clorhídrico y siendo 36,46 el peso molecular de este, se forma la proporción siguiente:

12,807: 100:: 36,46: x; de donde x = 285 peso molecular de la morfina.

Cuando se trate de una base poliácida habrá que tenerlo en cuenta para hacer intervenir en el cálculo el número correspondiente de moléculas de ácido.

Peso molecular de las sustancias neutras.—Algunas de estas sustancias tienen la propiedad de combinarse con otras formando compuestos definidos, por medio de los cuales se deduce el peso molecular de aquellas, siguiendo el mismo procedimiento que se ha dicho para los ácidos y bases. Así por ejemplo, el azúcar forma un compuesto definido con el óxido de plomo, algunos carburos de hidrógeno, como la esencia de trementina y sus congeneres, se combinan con el ácido clorhídrico; estos compuestos sirven para hacer la determinación del peso molecular, siguiendo la misma marcha que la empleada para los ácidos y las bases.

- 1044. Determinación de los pesos moleculares por la densidad de los vapores. Muchas sustancias no forman combinaciones definidas con otras que puedan servir para hallar su peso molecular, pero tienen la propiedad de reducirse á vapor; determinando la densidad de este á temperaturas todo lo más distantes posible de aquella á que se produce, empleando para ello los procedimientos que la Física enseña, y refiriendo esta densidad á la del hidrógeno como se dijo (65) al ocuparse de la determinación de los pesos moleculares en general, se tendrá el de las sustancias orgánicas volátiles. Hay algunas sustancias fijas que producen derivados volátiles por medio de reacciones tan sencillas, que se puede fijar fácilmente la relación que existe entre estos derivados y el cuerpo primitivo, cuya relación puede servir para hallar el peso molecular de éste.
 - 1045. Determinación de las fórmulas de las sustancias orgánicas.—Cuanto se dijo (85) de las fórmulas empiricas y rucionales y de la determinación de las primeras tiene aplicación á las especies orgánicas siendo el punto de partida para esta determinación su análisis elemental.

De todas las fórmulas de una sustancia será la verdadera la que contenga los elementos que la forman en tal proporción, que sumados sus pesos atómicos den una suma igual ó sensiblemente igual al peso molecular de la misma sustancia determinado directamente.

Hecho el análisis elemental del ácido acético se halla que su composición centesimal es la siguiente;

Carbono... 40,00 Hidrógeno. 6,66 Oxigeno... 53,34 de Coxigeno... 53,34 de Coxigeno...
$$\frac{53,34}{100,00}$$
 dividiendo estas cantidades por los pesos atómicos del carbono, del hidrógeno y del oxígeno respectivamente, se tendrá: $\frac{6,66}{1} = 6,66$ de H. $\frac{53,34}{16} = 3,33$ de C.

Estos cocientes están en la misma relación que los números 1, 2 y 1, luego las fórmulas del ácido acético serán

pero el peso molecular hallado para este ácido es 60 (1043) luego la verdadera es la segunda ($C_9H_4O_9$) porque sustituyendo en ella los pesos atómicos del carbono, hidrógeno y oxígeno, dán una suma igual á 60 que es el peso molecular.

1046. Isomería.—Ya se dió á conocer (49) lo que es la isomería; en la Química orgánica más que en la inorgánica, se hallan frecuentes y notables ejemplos de ella, hecho que debe tenerse muy en cuenta en la determinación de las fórmulas, porque las sustancias isómeras tienen la misma composición centesimal, siendo necesario por lo tanto para fijar su constitución, atender á otros caractéres.

Los cuerpos isómeros que tienen distinta magnitud molecular reciben el nombre de *potimeros*, como el ácido acético $(C_9H_4O_3)$ y la glucosa $(C_6H_{12}O_6)$; pueden también tener la misma magnitud molecular pero estar ó suponerles constituidos por la unión de dos moléculas de diferente magnitud que se compensan respectivamente y se llaman *metámeros*, como el acetato de metilo $(C_5H_6O_2=C_2H_5O_2(CH_3))$ y el formiato de etilo $(C_5H_6O_2=CHO_2(C_2H_3))$.

1047 Fórmulas racionales.—Las fórmulas racionales de las especies orgánicas, como las de las inorgánicas, son la expresión de las hipótesis que se admiten para explicar su constitución y como aquellas son varias, también lo son las fórmulas de una misma sustancia.

En un principio se asimiló la composición de los compuestos orgánicos à la de los inorgánicos, que se estudiaron antes; después la Química orgánica ha progresado tanto que las tendencias van cambiando y hoy se asimilan las fórmulas de algunos compuestos minerales á las de aquellos.

Para poder aplicar el dualismo à las fórmulas de las especies orgánicas fué necesario admitir que en estas ciertos grupos de átomos hacían las veces que los elementos químicos en las inorgánicas y estos grupos vinieron à ser los llamados radicales compuestos, cuya teoria ha sido una de las que han producido resultados más fecundos en la Química orgánica, puesto que el deseo de comprobarla, aislando dichos radicales, ha hecho que se descubran gran número de cuerpos. Esta teoría ha ido modificándose à medida que la ciencia ha progresado, de tal mauera, que en muchos grupos de compuestos son unas mismas las fórmulas de los inorgánicos y de los orgánicos.

Ya se ha dicho (90) que las sustituciones se estudiaron primero en las sustancias orgánicas y por consiguiente también á estas se aplicaron, antes que à las inorgánicas, las fórmulas unitarias y tipicas, que fueron una consecuencia de aquellas. Asociada la teoría de los tipos à la de la dinamicidad (92), se aplica hoy para formular los compuestos orgánicos de la misma manera que los inorgánicos.

1048. Nomenclatura de las sustancias orgánicas.— Se expondrá al estudiar en particular los distintos grupos de sustancias orgánicas porque si bién la de algunas cabe dentro de las reglas dadas á conoceral exponer la de los compuestos inorgánicos, hay otros cuyos nombres se forman siguiendo reglas particulares para cada grupo.

Clasificación de las sustancias orgánicas.

1049. Cuanto se dijo al comenzar la Química descriptiva (página 69), tiene aplicación aquí, siendo una de las cuestiones que más dificultades ofrecen en la Química orgánica la de establecer una buena clasificación; la dificultad para llegar á ella consiste en que es necesario conocer perfectamente los caractéres de las especies químicas que ha de comprender y como algunas de estas no pueden ser estudiadas por su inestabilidad, de una manera tan fácil como las inorgánicas, de aquí que se hayan ideado bastantes clasificaciones, ninguna de las cuales está exenta de defectos.

Todas las que hasta ahora se conocen se han basado en las propiedades físicas de las sustancias orgánicas, en el número y naturaleza de los elementos que las forman, en la proporción de estos ó en su constitución molecular. No consiente la estensión de una obra elemental detenerse á exponer las diyersas clasificaciones que fundadas en los caractéres mencionados antes se han dado á conocer desde la de Guyton de Morveau hasta nuestros dias. Se expondrá únicamente el órden que se sigue en este libro para estudiar las especies orgánicas.

1050. Órden en que se van á exponer las sustancias orgánicas. — El corto número de lecciones que es posible dedicar al estudio de los compuestos orgánicos en los cursos de Química general, tal cual hoy se hallan organizados, y la necesidad de dar en ellas una idea, siquiera sea muy breve, de los principales grupos en que se han dividido dichos compuestos, es la causa de que se altere en este libro para algunos de aquellos el órden con que figuran en las varias clasificaciones modernas, á fin de adaptar mejor su estudio á las condiciones actuales de la enseñanza. Si se pudiera dedicar á esta todo el tiempo que era logico se le dedicase, dada la importancia de esta rama de la Ouímica, seguiriamos un órden algo distinto.

Se estudiarán en primer término los carburos de hidrógeno, que son de todos los compuestos orgánicos los de constitución más sencilla y de los que se derivan, ó se pueden suponer derivadas, todas ó casi todas las especies orgánicas, por diferentes reacciones; á continuación los alcoholes, aldehidos, éteres y otros derivados de los carburos de hidrógeno y que tienen con ellos y entre si, relaciones interesantes; seguirán á estos los ácidos orgánicos y sus derivados, fijándose más particularmente en las sales; después se expondrán las amidas orgánicas y las aminas ó sean los alcaloides. Terminado el estudio de los grupos anteriores se dará una idea general de Química biológica, incluyendo en ellas alguna sustancias que tan importante papel desempeñan en las funciones de los séres dotados de vida.

De cada grupo de cuerpos se darán unas generalidades que eviten en lo posible el estudio particular de todos ellos, que se limitará á los más importantes, clasificándoles con arreglo á su dinamicidad.

CARBUROS DE HIDRÓGENO.

(hidrocarburos).

- en que se descubrió el hidrógeno protocarbonado ó gás de los pantanos; desde dicha época se han ido descubriendo otros muchos, de tal manera que hoy forman un grupo numeroso é interesante de cuerpos, á los que los químicos más eminentes han dado una importancía extraordinaria, ya considerándoles como los radicales de los compuestos orgánicos, ya como núcleos al rededor de los cuales se agrupan otros elementos para formar dichos compuestos.
- 1052. Constitución de los hidrocarburos.—Ya se ha dicho (546) que el carbono forma con el hidrógeno numerosos compuestos llamados carburos de hidrógeno ó hidrógenos carbonados.

La constitución de estos cuerpos se deduce fácilmente de la tetra-

dinamicidad del carbono; en efecto, si un sólo átomo de este elemento no puede formar más que un solo carburo saturado (CH₄), varios átomos pueden unirse, saturándose entre sí una ó más de sus dinamicidades, formando una cadena más ó menos larga en la que las dinamicidades libres pueden ser satisfechas por átomos de hidrógeno, total ó parcialmente; en el primer caso resultarán hidrocarburos saturados y en el segundo, no saturados, cuya cuantivalencia será igual al número de dinamicidades no satisfechas, pudiendo ser monovalentes, bivalentes, tetravalentes, etc.

Recordando lo que se dijo en la pág. 49, se tendrá que un número cualquiera n de átomos de carbono, al enlazarse unos con otros dejarán libres 2n+2 dinamicidades, de suerte que dando á n los valores 1, 2, 3, 4..... se tendrán para 2n+2 las cantidades 4, 6, 8, 10.... respectivamente y por lo tanto los compuestos de carbono é hidrógeno resultantes serán:

Todos estos cuerpos son carburos de hidrógeno saturados y se llaman también hidrocarburos fundamentales.

Fijándose en sus fórmulas se observa que agregando CH₂ à cada término de esta série resulta el siguiente, es decir, que son homólogos, homología que se observa en muchos de los derivados que forman cuando en cada uno de estos hidrocarburos se sustituye la misma cantidad de hidrógeno por otra equivalente de otro elemento.

1053. Clasificación.—Se han dividido en grupos y en séries, formando el grupo los que contienen el mismo número de átomos de carbono y las séries los que se diferencian en una, dos, tres... n veces CH₂, como expresa el siguiente cuadro:

	SÉRIE 1.*	SÈRIE 2.*	SÈRIE 3.*	SÉRIE 4.*	SERIE 5.
Fórmulas generales. Grupo 1.º	C _n H _{2n} +-2 CH ₄	C_nH_{2n}	C _n H _{2n} -2	CuH2n-4	CnH 2n-6
* 2.0	C_2H_6 C_3H_8	$\begin{array}{c} {\rm C_2H_4} \\ {\rm C_3H_6} \\ {\rm C_4H_8} \end{array}$	C ₂ H ₂ C ₃ H ₄ C ₄ H ₆	$\begin{array}{c} \mathrm{C_5H_2} \\ \mathrm{C_4H_4} \end{array}$	C ₃ H ₂

Como se vé los de la primera série son los saturados, puesto que contienen todo el hidrógeno necesario para cerrar la cadena que forman los átomos de carbono.

1054. Estado en la naturaleza.-Muchos existen en la

naturaleza, tanto en el reino mineral como en el orgánico, como por ejemplo la nafta, los petróleos, el gas de los pantanos, las esencias hidrocarbonadas, etc.; la mayor parte sin embargo son artificiales, formándose ya por metamórfosis que experimentan las sustancias orgá-

nicas, ya por vía sintética.

1055. Propiedades.—Los hay gaseosos, líquidos y sólidos; algunos de los gaseosos necesitan grandes descensos de temperatura y presiones altas para líquidarse; casi todos sou incoloros, su olor es empireumático por regla general y característico; los gaseosos son casi todos menos densos que el aire y de los demás les hay más y menos densos que el agua, insolubles ó muy poco solubles en esta y solubles en el alcohol y en el éter; se disuelven unos á otros y los líquidos son buenos disolventes de las resinas, de las grasas y de otros cuerpos; el calor les volatiliza sin descomponerles, necesitándose temperaturas muy elevadas para que se descompongan dejando un residuo de carbono (528); algunos se descomponen sometiéndoles á acciones eléctricas suficientemente enérgicas.

Son cuerpos neutros que se pueden referir al tipo hidrógeno sencillo ó condensado, en el que una porción de este está sustituido por un radical formado por todo el carbono y parte del hidrógeno del carburo; los no saturados ya se ha dicho que pueden tener un poder de combinación igual al número de dinamicidades libres que contienen, funcionando como radicales compuestos; todos son combustibles, arden con una llama brillante que desprende bastante humo; los gaseosos cuando se les respira pueden producir una anestesia mas ó me-

nos completa.

Los no saturados pueden unirse al hidrógeno que necesitan para saturarse; los cuerpos halógenos, y sobre todo el cloro y el bromo, pueden sustituir à parte del hidrógeno de los hidrocurburos saturados produciendo derivados clorados, bromados, etc. algunos muy importantes y con los no saturados se combinan directamente; el oxígeno à temperatura elevada quema el hidrógeno y el carbono de estos cuerpos formando agua y anhidrido carbónico, á veces con detonación; algunos metales pueden reemplazar al hidrógeno de los hidrocarburos formando compuestos que se mencionarán más adelante; los cuerpos oxidantes, como el ácido nítrico, el permangánico, el crómico, etc., reaccionan con ellos, á veces con tanta energía, que producen combustiones rápidas; en algunas ocasiones el ácido nítrico produce derivados por sustitución en los que parte del hidrógeno es reemplazado por el nitrilo, formando hidrocarburos nitrados que se emplean para obtener ciertos alcaloides artificiales.

1056. Preparación —Los que se encuentran en la naturaleza se les purifica separando de ellos por diversos procedimientos los cuerpos estraños que les acompañan, que generalmente son otros hidrocarburos. Los artificiales son resultado de las transformaciones de varias sustancias orgánicas ó de procedimientos sintéticos, algunos de los cuales se daráná conoceral estudiar los hidrocarburos en particular, puesto que han sido el punto de partida para sintétizar otras sustantes que han sido el punto de partida para sintétizar otras sustantes que han sido el punto de partida para sintétizar otras sustantes que han sido el punto de partida para sintétizar otras sustantes que han sido el punto de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintétizar otras sustantes que la constitución de partida para sintética de la constitución de l

cias de fórmulas más complejas.

1057. APLICACIONES.—Algunos las tienen muy interesantes como se verá al estudiarles particularmente.

FORMENO. 529

Carburos de hidrógeno de la primera serie.—Cn H2n + 2

Hidrocarburos saturados.

dar nombre á estos hidrocarburos; Gerbardt los consideró como radicales positivos unidos al hidrógeno y les dió el nombre genérico de hidruros y el específico le formaba con el nombre del radical (hidruro de metilo, hidruro de etilo, etc.); otros les han nombrado con una sola palabra cuya raiz la toman de partículas griegas que expresan el número de átomos de carbono, ó del nombre del ácido de donde se les supone derivados, ó de el del radical unido al hidrógeno, á cuya raiz se anade una terminación en ileno, en eno ó en ana, como por ejemplo, protileno ó formeno ó metana, deutileno ó aceteno ó elana etc.

1059. Estado en la naturaleza y propiedades.—Se encuentran en ella bastantes de estos hidrocarburos, como el gas de los pantanos, primer término de esta série, y de los petróleos se han extraido por medio de destilaciones fraccionadas, desde el 4º término hasta el 16º inclusive. En cuanto à sus propiedades son las que se han dicho al exponer las de los hidrocarburos en general, en las que ya se establecieron algunas diferencias entre estos y los no saturados.

1060 Preparación.—Se obtienen por la acción de los álcalis sobre los ácidos correspondientes ó sobre sus sales alcalinas; por la del zinc y del agua sobre los yoduros de los radicales alcohólicos, á 200°; por destilación seca de algunas sustancias; por síntesis, etc.

CARBURO TETRAHIDRICO.-CH,

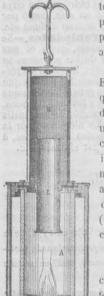
Peso molecular. . . 16,

- 1061. HISTORIA Y SINONOMIA.—Descubierto por Volta en 1778. Se le conoce con los nombres de gas de los pantanos, hidrógeno protocarbonudo, protocarburo de hidrógeno, hidruro de metilo 6 de protilo, formeno, protileno, metana y algunos otros.
- 1062. Estado en la naturaleza.—Es bastante abundante; según Boussingault existe constantemente en la atmósfera en pequeña cantidad; se desprende en gran cantidad en las minas de carbón de piedra (grisou), en algunas comarcas constituye fuentes ó manantiales inflamables, se halla en las aguas cenagosas estancadas procedente de la putrefacción de las sustancias vegetales y animales que en ellas se encuentran, etc.
- 1063. **Propiedades.**—Es un gás que no tiene color, olor ni sabor, su densidad es 0.559 y referida al hidrógeno 8, muy poco soluble en el agua y algo más en el alcohol, neutro á los papeles reac-

tivos, es combustible ardiendo con llama poco luminosa, no sirve para la respiración pero no es deletéreo, pudiéndele respirar mezclado con algo de oxígeno; el cloro no actúa sobre él en la oscuridad, pero expuesta la mezcla de los dos gases á los rayos solares reacciona violentamente; en esta acción se forman varios derivados por sustitución:

CH ₄	CH ₃ CI	CH ₂ Cl ₂	CHCl3	CCI
carburo te-	cloruro de metilo.	bicloruro de metileno.	cloroformo	tetracloruro de carbono.

El bromo y el yodo le atacan muy difícilmente; el oxígeno puro ó



el del aire, á la temperatura ordinaria no le altera, pero si se introduce en la mezcla un cuerpo en ignición ó se hace saltar en ella una chispa eléctrica, detonan fuertemente, produciéndose agua y anhidrido carbónico:

$$CH_4 + O_4 = 2H_2O + CO_2$$

Este hecho explica las terribles explosiones que se producen en las minas de carbón dé piedra, cuando en su atmósfera hay mezclada alguna cantidad de este gas y se pone en contacto con un cuerpo en combustión; desde que Davy ideó la lámpara de seguridad (fig. 133) ha disminuido considerablemente el número de estos accidentes, cuya producción es siempre debida à deseuidos lamentables. El cloruro de carbonilo (Cl₂(CO)") le transforma en àcido clorhidrico y cloruro de acetilo:

$$CH_4 + Cl_2(CO)" = CIH + CIC_2H_5O.$$

1064. Preparación. — Se prepara calcinando el acetato sódico con sosa cáustica; se forma carbonato sódico y se desprende el carburo tetrahídrico:

$$C_{2}$$
Н $_{5}$ О $_{2}$ Na' $+$ NaOH $=$ CO_{5} N ϑ_{3} $+$ CH $_{4}$ cerburo tetrahídrici

La operación se practica colocando en un made seguridad. traz ó en una retorta (fig. 134) una mezcla de acetato sódico fundido y de cal sodada; calentando se desprende el gas que se recoge en probetas en la cuba hidroneumática.

Puede también prepararse por sintesis (1026) haciendo reaccio-

nar a la temperatura del rojo el acido sulfhídrico sobre el bisulfuro de carbono:

$$2SH_2 + S_2C = 4S + CH_4$$

1065. Análisis.—Se determina su composición descomponiendo un volúmen conocido de este gas en un eudiómetro por una série de chispas eléctricas producidas por una bobina de Rumckorf. También se puede determinar detonando en un eudiómetro una mezcla

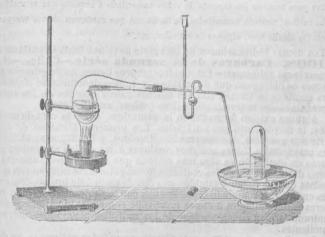


Fig. 134.—Preparación del carburo tetrahídrico.

de este gas y de oxígeno en esceso, absorbiendo el anhidrido carbonico que se ha formado se determina por «su cantidad la del carbono
y la del oxígeno unido á este; restando del oxígeno empleado el que ha
quedado escedente y el unido al carbono, se tendrá por diferencia el
que se combinó al hidrógeno para formar agua y por lo tanto la
cantidad de hidrógeno.

1066. APLICACIONES.—En algunas localidades se emplea como combustible utilizando el que se desprende del terreno.

1067. Paratina $-C_2$, H_{50} . — Fué descubierta en 1829 per Reichembach en las breas procedentes de la destilación de las maderas y otras sustancias orgánicas; después se demostró su existencia en los productos volátiles que se forman en la destilación de ciertas pizarras bituminosas. Su nombre procede de parum affinis y se le dió por la resistencia que presenta à formar compuestos definidos.

Es sólida, cristalizable, blanca y trastúcida, insoluble en el agua, soluble en el sulfuro de carbono, en el éter y en algunos hidrógenos,

532 ETILENO.

carbonados líquidos; se funde a 44°, sometida a la destilación deja un resíduo menos fusible, destilando una sustancia mas fusible; también es menos fusible la que se deposita primero por enfriamiento de sus disoluciones en los disolventes antes mencionados; esto es debido a que existen muchas parafinas homólogas.

Se la extrae de los aceites pesados del petróleo, de la ozoquerita ó

cera mineral, de las pizarras bituminosas, etc.

Se emplea para fabricar bujías traslúcidas, y con el objeto de que no sean tan fusibles se la suele adicionar algo de ácido esteárico. En los laboratorios se la utiliza para barnizar los tapones de vidrio esmerilado é impedir que se suelden á los cuellos, también esmerilados, de los frascos que contienen ciertos cuerpos, como los álcalis fijos, algunas de sus sales, etc.

Los demás hidrocarburos de esta série no tienen tanta importancia. 1068. Carburos de la segunda série.—C_nH_{2n}.—(hidrocarburos didinamos)—Estos hidrocarburos tienen doble número de átomos de hidrógeno que de carbono y suelen denominarse ole finas. Sus nombres se forman con las mismas raices que los de los ante-

riores dándoles la terminación ileno (etileno, amileno, etc.).

Algunos existen formados en la naturaleza, como la cera de montaña; la mayor parte son artificiales. Los primeros términos de esta série son gaseosos, los intermedios, líquidos, y los últimos, sólidos; sus propiedades físicas son muy análogas á las de los saturados; su punto de ebullición es algo mas elevado que el de estos; funcionan como didinamos y son los radicales de los glicoles. Se saturan con dos átomos de hidrógeno y también con dos de cloro ó de bromo, con cuyos cuerpos se combinan directamente; con los hidracidos forman los éteres salinos simples ó éteres haloideos; con el ácido sulfúrico concentrado forman sulfatos ácidos de los radicales alcohólicos correspondientes.

Constituyen una série cuyos términos son todos polímeros, es decir, que pueden suponerse derivados de la condensación del primero

CH. (metileno) que es desconocido.

Se preparan por la deshidratación de los alcoholes correspondientes $(C_n H_{2n} + {}_2O - H_2O = C_n H_{2n})$; por la electrolisis de las sales de ácidos bibásicos; por procedimientos sintéticos, etc.

CARBURO DIHÍDRICO.—C2H4

(etileno)

Peso molecular. . . . 28.

1069. HISTORIA Y SINONIMIA.—Este cuerpo, que es el primer término conocido de la série de los hidrocarburos didínamos, fué descubierto en 1795 por cuatro químicos holandeses, que le dieron el nombre de gas oleificante atendiendo al aspecto de su cloruro; después se han dedicado á su estudio Berthollet, Saussure, Faraday, Berthelot, Melsens, etc. Se le conoce con los nombres de hidrogeno bicarbonado, bicarburo de hidrogeno, eteno, deutena, eterina y otros-

- 1070. Estado en la naturaleza.—Se desprende en las comarcas donde existe petróleo.
- 1071. Propiedades.—Es un gas que se liquida á—112°, incoloro de olor empireumático y etéreo cuando no está puro y á pescado fresco cuando lo está, insipido, su densidad 0,9784 y 14 respecto al hidrógeno, muy poco soluble en el agua y algo en el alcohol y
 en el éter, el calor le descompone en carburo tetrahidrico y carbono,
 también se descompone por la electricidad.

Como todos los de esta série, es un radical didínamo; no ejerce ninguna acción sobre los papeles reactivos, es combustible ardiendo con una llama muy brillante, no sirve para la respiración. El hidrógeno naciente puede combinarse al rojo con este carburo transformándole en hidruro de etilo; mezclado con el doble de su volúmen de cloro arde á una temperatura elevada produciendo ácido clorhídrico y depositándose carbón; á la luz difusa el cloro se combina integralmente con este cuerpo, volúmen á volúmen, formando un líquido oleaginoso, llamado líquido de los holandeses ((C.H.)"Gl.) ó bicloruro de etileno sobre el que actuando el cloro puede perder todo su hidrógeno dando vários derivados clorados, de los que el último (C.Cl.) es el sexquicloruro de carbono; el bromo actúa de la misma manera que el cloro formando un bibromuro de etileno (Br. (C.H.)") y el yodo un biyoduro; el oxígeno quema á este gas produciendo agua y anhidrido carbónico con detonación; los hidrácidos y el ácido sulfúrico actúan sobre este cuerpo como sobre todos los de esta série.

1072. Preparación.—Se produce en varias circunstancias, sobre todo en la destilación seca de muchas sustancias orgánicas vegetales y animales (carbón de piedra, grasas, resinas, maderas, etc.); se prepara en los laboratorios por la acción del ácido sulfúrico de 66° sobre el alcohol vínico:

$$C_2H_6O + SO_4H_2 = SO_4H_2, H_2O + C_2H_4$$
 alcohol. etileno.

La operación se practica mezclando con precaución el ácido sulfúrico con el alcohol, poniendo la mezcla en un matraz A (fig. 135) que comunica con un frasco lavador B que contiene lejía de sosa cáustica para retener el auhidrido sulfuroso que se produce, y este con la cuba hidroneumática en la que se recoge el gas en probetas C. En esta reacción la masa se eleva mucho y para evitarlo se añade un poco de arena à la mezcla. Se le ha obtenido también sintéticamente por vários procedimientos, uno de los cuales consiste en combinar volúmenes iguales de hidrógeno y de acetileno (Berthelot).

1073. Análisis.—Se determina su composición colocando en un eudiómetro I volúmen de este gas y 3 de oxígeno y haciendo saltar una chispa eléctrica, se produce una detonación resultando dos volúmenes de anhidrido carbónico, que contienen uno de carbono y dos de oxígeno; el tercer volúmen de oxígeno forma agua con dos volúmenes de hidrógeno; luego un volúmen de carburo dihídrico estará formado por uno de carbono y dos de hidrógeno y por lo tanto en dos volúmenes (una molécula) habrá dos de carbono y cuatro de hidrógeno (C₂H₄).

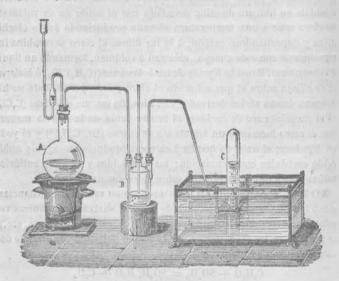


Fig. 435.—Preparación del etiteno.

1074. APLICACIONES.—Este cuerpo en estado de pureza tiene importancia porque se le emplea para sintetizar vários cuerpos; mezclado con otros constituye el gas del alumbrado, cuyas aplicaciones como agente de iluminación y de calefacción son tan importantes (1).

⁽¹⁾ GAS DEL ALUMBRADO.—Está formado por diversos carburos de hidrógeno y otras sustancias, en cuya mezcla se pueden distinguir tres clases de cuerpos; primera cuerpos

535

1075. Amileno.-(C.H.,)".-Los demás carburos de esta série no son tan importantes como el anterior; únicamente debe mencionarse el amileno obtenido en 1844 por Balard; es un líquido muy movible, de olor desagradable á berzas podridas cuando no está puro. Se prepara deshidratando el alcohol amilico por el cloruro de zinc. En 1856 se preconizó mucho el empleo de este cuerpo por Snow como nn anestésico preferible al cloroformo, pero pronto cavó en desuso.

1076. Carburos de hidrógeno de la série CnH.n-, (hidrocarburos tetradinamos ó acetitenos).--Es dificil hacer un estudio general de estos hidrocarburos porque son pocos los que aun se conocen: se combinan con cuatro átomos de hidrógeno, de cloro ó de bromo ó con cantidades equivalentes de los hidrácidos de los cuerpos halógenos, para saturarse. Se obtienen por la acción de la potasa disuella en el alcohol, sobre los bromuros de los hidrógenos carbonados de la série anterior. El único que ofrece algún interés es el primer término de la série ó sea el acetileno.

1077. Acetileno (elino)-C.H. -- Sospechada su existencia en 1836 por E. Davy; aislado y estudiado por Berthelot en 1863; es gaseoso, incoloro, de olor desagradable, su densidad es 0,9, algo soluble en el agua, el calor le descompone en carbono, hidrógeno y varios hidrocarburos entre los que se hallan la benzina, el estiroleno, la naftalina etc.; arde con llama fugilinosa y no sirve para la respiración; el hidrógeno se combina con él v le transforma en elileno y otros carburos; para ello no hay mas que calentar en una probeta encor-

iluminantes (acetileno, carburo dihidrico, propileno, butileno, benzina, estiroleno, naftalina, acetil-naftalina, propilo y butilo): segunda, cuerpos poco iluminantes (hidrógeno. óxido de carbono y carburo tetrahídrico): tercero, cuerpos que impurifican el gas de alumbrado (nitrógeno amoniaco, anhidrido carbónico, cianógeno, sulfuro de cianógeno, gas sulfhidrico, sulfuros de carbono y carburos de hidrógeno sulfurados). Este gas se prepara por la destilación seca del carbón de piedra y también por la de otras susfancias, como resinas, grasas, maderas, etc. Esta destilación se practica en refortas semicilíndricas de barro refractario á cuya boca hay ajustada una armadura de hierro de la que arranca un tubo que dá salida á los productos de la destilación, que es necesario purificarles para que el gas del alumbrado tenga las condiciones apropiadas para sus aplicaciones; la purificación consiste en separar gran parte de las sustancias condensables y solubles, tales como las breas y carburos líquidos, el vapor de agua, los compuestos amoniacales etc., cuya purificación se consigue por medios puramente físicos, como el enfriamiento, el paso de los gases por agua, filtración por cok etc; se purifica aún más haciendo atravesar el gas por cajas convenientemente dispuestas que contengan una mezcla de óxido férrico hidratado, sulfato cálcico y serrin de madera, que tiene por objeto dividir aquellos cuerpos, en los que el gas deja los productos amoniacales que aun pueda contener que se transforman en sulfato amónico y el gas sulfhídrico que pasa á sulfuro de hierro. Desde estas cajas marcha el gas al gasómetro para ser distribuido por medio de tubos á los mecheros en que ha de quemarse. Dentro de las retortas queda como residuo el cok; además por la elevada temperatura que adquieren las retortas, se descomponen en parte los compuestos hidrocarbonados que se desprenden de las hullas, depositándose sobre las paredes interiores de aquellas el carbono formando costras que llegan á ser bastante gruesas y que constituyen el llamado carbón de retortas 528).

bada (fig. 136) una mezcla de los dos gases; con el cloro detona aún



Fig. 136. – Acción del hidrógeno sobre el acetileno.

à la luz difusa; con el oxigeno forma mezcla detonante por el calor ó la chispa eléctrica: con el nitrógeno forma ácido cianhidrico bajo la influencia de la electricidad; dá derivados por sustitución con algunos metales, los alcalis le transforman en acetatos, es un compuesto endotérmico y al formarse absorbe 61.4 calorias; se descompone en sus elementos produciendo una explosión muy violenta cuando se hace detonar en una atmósfera de este gas una pequeña cantidad de fulminato de mercurio. Se prepa-

ra por la acción del sodio sobre el cloroformo; por la del ácido clorhidrico sobre el acetiluro de cobre; combinando directamente el carbono con el hidrógeno bajo la influencia del arco voltáico, etc.

1078. Carburos de hidrógeno de la série C_nH_{2n-4} (hidrocarburos hexadinamos).—Muchos de los carburos comprendidos en esta série corresponden al grupo de los cuerpos llamados esencias de las que se dará una idea general como apéndice á su estudio. El más importante de todos es el terebenteno ó esencia de trementina.

i079. Terebenteno (esencia de trementina)—C₄₀H₄₆.—Existe en los pinos y en los abetos mezclada con la resina, cuya mezcla cons-

tituye las trementinas.

Sus propiedades físicas son algo diferentes según la especie de pino de que procede y el procedimiento que se haya seguido para extraerla; cuando está pura es incolora, de olor fuerte y característico, de sabor acre, insoluble en el agua y soluble en el alcohol y en el éter, ella á su vez disuelve al azufre, al fósforo y á otros cuerpos, hierve á 461° y arde con llama brillante y fuliginosa. La que se extrae de la trementina de Burdeos, procedente del Pinus maritima, conocida con el nombre de terebenteno, tiene por densidad 0,877 y es levogira; la esencia de trementina inglesa, que procede del Pinus australis, por lo que ha recibido la denominación de australeno ó austra terebenteno para distinguirla de la anterior, tiene la densidad de 0,864 y es dextrogira.

Es un hidrocarburo hexadinamo y como tal tiene vários isómeros de los que unos funcionan como radicales tetradinamos y otros como didinamos; en efecto, sometida á una temperatura de 200° á 260° se transforma en isoterebenteno ó austrapiroleno $(C_{10}H_{16})$ que hierve á 178° y en metaterebenteno ó dipiroleno $(C_{20}H_{32})$ que se volatiliza á 360°; mas adelante se verá que por la acción de ciertos cuerpos dá otros isómeros.

El cloro la convierte en cloroterebeno (Cl₂C₁₀H₁₆) y con el bromo da un compuesto análogo; absorbe poco à poco el oxigeno del aire, tomando color amarillento y transformándose en una resina, en cuya oxidación se producen los ácidos pínico y silvico que son isómeros (C₄₀H_{2,}O₄) y además algo de ácido fórmico y de ácido acético y una gran cautidad de ozono.

Como todos los hidrocarburos de dinamicidad par, puede unirse à los hidrácidos y con el ácido clorhídrico forma dos clorhidratos, uno sólido llamado alcanfor artificial y otro liquido; forma además un hiclorhidrato; el alcanfor artificial calentado con estearato de sodio se transforma en un carburo sólido llamado canfeno.

El ácido nítrico la oxida con tanta energía que cuando aquel es muy concentrado llega á inflamarse la mezcla, pero si es diluido forma dos ácidos, el terébico ($C_7H_{10}O_4$) y el terephtálico ($C_8H_6O_4$); cuando al mismo tiempo que el ácido nítrico se hace actuar sobre ella alcohol, forma un compuesto sólido llamado hidrato de terepina

(C10H16,3H00=C10H20O2,H20).

Adicionándola 1,20 de su peso de ácido sulfúrico concentrado y agitando la mezcla, se transforma en terebeno $(C_{10}H_{16})$ y en ditebereno ó colofeno $(C_{20}H_{52})$, el primero isómero de la esencia de trementina, cuyo punto de ebullición es á 156° y el segundo que es un polímero suyo, que hierve de 310° á 315°; de una manera análoga actúa sobre ella el fluoruro de boro; el tricloruro de antimonio la transforma en otro polímero, que es el tetraterebenteno.

Se extrae esta esencia sometiendo á la destilación con agua las trementinas, la esencia es arrastrada por el vapor acuoso y queda la resina (colofonia) como residuo; puede verificarse esta destilación sin intermedio del agua, pero entonces resulta la esencia mezclada con productos empireumáticos y con otros cuerpos que para separarles

hav que volverla á destilar nuevamente con agua.

Tiene numerosas aplicaciones; se emplea en Medicina; en las artes se la utiliza para la preparación de barnices por la propiedad que tiene de resinificarse en contacto del aire, Las que circulan en el comercio con el nombre de aguarras, son esencias de trementina algo impuras.

1080. Isómeros de la esencia de trementina.—Se conocen varios isómeros de la esencia de trementina, como son las esen-

cias de sabina, de limón, de azahar ó de neroli, de atamanta y otras; la de cubebas y la de copaiba son polímeras de la de trementina. Estos cuerpos formaban en unión de otros el grupo de compuestos lla-

mados aceites esenciales ó esencias.

ESENCIAS.—Se da el nombre de esencias ó de accites esenciales á las sustancias volátiles y aromáticas que se hallan contenidas generalmente en el organismo vegetal. La mayor parte de estos cuerpos son hidrocarburos del grupo de los hexadínamos pero hay otros que por su composición y caractéres corresponden á otras clases de cuerpos, como la esencia de tomillo que pertenece al grupo de los fenoles, la de ruda que es una acetona, la de almendras amafgas y otras que son aldehidos, la de gaulteria que es un éter, la de clavo que es un ácido, etc. Casi todas las esencias existen formadas en la naturaleza, algunas son el resultado de ciertas acciones que tienen lugar entre varias sustancias orgánicas naturales, otras son artificiales y de estas unas son iguales á las naturales y otras diferentes; las naturales se las encuentra en las diversas partes del organismo vegetal, como las raices, las cortezas, las hojas, las flores y sumidades floridas, los frutos, las semillas, etc.; á ellas son debidos los olores característicos de los vegetales.

La mayor parte son líquidas, algunas sólidas, generalmente presentan color amarillento mas ó menos claro, unas son incoloras y las hay de color amarillo, azul (manzanilla) ó verde (ajenjos); el olor es la cualidad que mas las caracteriza, siendo muy variado y agradable; se observa que este carácter se exalta mas

por el contacto del aire, siendo mas pronunciado su aroma cuanto mas oxidables son; su sabor es muy ácre; por regla general son menos densas que el agua, poco solubles en dicho venículo (aguas destitadas) pero muy solubles en el alcohol, en el éter, en los hidrocarburos líquidos, en los aceites grasos y en el sulfuro de carbono: producen manchas sobre el papel y las telas parecidas á las que ocasionan las grasas, pero que desaparecen calentándolas, por eso se las llama aceites volátiles; se volatilizan á la temperatura ordinaria y sus vapores tienen una gran tensión; las sólidas se funden antes de los 100°; su punto de ebullición se halla entre 150° y 200°; poseen un gran poder dispersivo para la luz y las hay dextrogiras y levogiras; son combustibles ardiendo con llamas brillantes y muy fuliginosas; por regla general son tóxicas.

Con los cuerpos halógenos dan derivados por sustitución, produciéndose un desarrollo de calor bastante considerable; con el vodo la acción es tan enérgica que puede verificarse una explosión; el oxígeno puro ó el del aire es absorbido por las esencias, que van espesándose poco á poco, se acidifican y terminan por convertirse en resinas, perdiendo su olor, Schönbein ha observado que el oxígeno absorbido por algunas esencias resinificables está ozonizado, lo cual explica el poder oxidante que adquieren; el azufre y el fósforo son disueltos por las esencias líquidas; el ácido clorhídrico forma con ellas compuestos definidos y cristalizables, llamados alcanfores artificiales; el ácido sulfúrico en caliente la carboniza desprendiéndose gas sulfuroso; el nítrico concentrado las oxida tan rápidamente que las hace entrar en combustión produciéndose á veces, al ponerse en contacto, una detonación; el mismo fenómeno se verifica con otros cuerpos oxidantes como la mezcla de permanganato potásico y ácido sulfúrico: la potasa cáustica actúa sobre ellas desprendiendo hidrógeno y convirtiéndolas en un ácido que queda unido á la potasa; el amoníaco es absorbido por algunas para formar compuestos definidos.

Se extraen por vários procedimientos, como por ejemplo, practicando incisiones en las partes vegetales que las contienen o sometiendo estas á fuertes presiones ó á la acción de ciertos disolventes; pero el método mas empleado consiste en someter aquellas á la destilación en el baño de maría de un alambique ordinario por medio de una corriente de vapor de agua que arrastra consigo á la esencia, se condensan en el serpentin y se recogen en los llamados recipientes florentinos, que no son mas que unas vasijas cónicas de vidrio, de cuello estrecho, cerca de cuyo fondo arranca un tubo lateral encorbado en forma de 5 que se eleva casi hasta la altura de la boca del recipiente, la esencia sobrenada y el agua va vertiéndose por el tubo lateral de aquel á medida que va llenándose.

Se ha dicho que algunas esencias no preexisten en los vegetales de donde se extraen, sino que son el resultado de reacciones que experimentan ciertos principios que aquellos contienen, cuando se les somete á la acción del agua á una temperatura conveniente; en este caso se halla la esencia de mostaza negra, que resulta de la fermentación llamada sinápica, producida por la acción de la mirosina, principio sulfonitrogenado, sobre el mironato potásico, existentes ambos en la referida mostaza; en el mismo caso se encuentra la esencia de almendras amargas; para extraer estas esencias es preciso provocar su formación antes de verificar la destilación.

Algunas se preparan artificialmente por los procedimientos que se han dado ó se darán á conocer en los diversos grupos de cuerpos á que ellas corresponden por su constitución; tal sucede con la esencia de ajo, que es el éter allisulfhídrico ó sulfuro de alilo, y con la de mostaza ó sulfocianuro del mismo radical.

Son muy usadas en Medicina y en ciertas artes, como el de la perfumería

del que forman la base, en la fabricación de confituras y licores, en la de ciertos barnices, etc.

Atendiendo á su composición se las suele dividir en hidrocarbonadas, oxigenadas y sulfuradas, según que estén formadas por carbono é hidrógeno solamente, por carbono, hidrógeno y oxígeno, ó por carbono, hidrógeno y azufre;

alonnas de estas últimas contienen además nitrógeno.

RESINAS. - Son los productos de la oxidación lenta de ciertas esencias: están constituidas por carbono, hidrógeno y oxígeno; existen en el reino vegetal, donde son muy abundantes, especialmente en las raices y en los tallos viejos, porque como se ha dicho resultan de la oxidación de las esencias. Son generalmente mas bien que especies químicas, materiales orgánicos, es decir, mezclas de diversos principios inmediatos; su estudio por lo tanto corresponde á los tratados de Farmacología vegetal, por eso aquí no se hace mas que dar una breve idea de ellas como apéndice á las esencias.

Se presentan en estado sólido, amorfas por lo común, de consistencia variable, traslúcidas y asperas al tacto; de color, olor y sabor muy diversos, generalmente mas densas que el agua, insolubles en ella, solubles en el alcohol, en el éter y en los aceites fijos y volátiles, el calor las ablanda primero, se funden después y por último las descompone dando productos pirogenados muy diversos; conducen mal la electricidad y se electrizan negativamente por el fro-

tamiento (electricidad negativa ó resinosa).

Unas son ácidas y otras neutras; son combustiblas, ardiendo con llamas muy fuliginosas. La acción que sobre ellas ejercen los agentes químicos es muy variable y depende de la naturaleza y cantidad de los principios inmediatos que las forman.

Se extraen de los vegetales que las contienen bien haciendo incisiones en sus troncos ó ramas, ó hirviéndolos con agua ó por medio de disolventes ó por la acción directa del calor.

Son sustaneias de numerosas aplicaciones en Medicina, en la industria y en

Se han ideado várias clasificaciones de estos cuerpos, que pueden verse en los tratados de Farmacología; hay algunos muy importantes como la colofonia 6 pez gricga, las de jalapa, guavaco, copaiba, escamonca, etc (1).

La guttapercha es una sustancia análoga al caout-chouc que procede del jugo lechoso de

⁽¹⁾ A estos cuerpos se refieren también algunos otros como los bálsamos que son sustancias resinosas como el benjui, el estoraque, el bálsamo de Tolii, etc. que contienen ácido benzóico ó ácido cinámico. Las gomo-resinas son mezclas de resinas y de gomas que resultan de la evaporación en el aire de cierlos jugos vegetales; ejemplos de ellas son la asqfétida, la goma-gutta, la goma-amoniaco.

El caout-chouc 6 goma elástica es la sustancia que resulta de la solidificación del jugo lechoso de ciertos vegetales como el ficus elástica, el siphonia caout-chouc y otros. Recien obtenido es blanco pero por la acción de la luz se va oscureciendo; á temperaturas bajas es poco elástico, su mayor elasticidad la tiene entre 10° y 35°; á 100° se pone viscoso y á 180° se funde; es insoluble en el agua, se disuelve bien en una mezcla de sulforo de carbonoy de alcohol absoluto, pueden soldarse fácilmente por presión las superficies recien puestas al descubierto por el corte. Se ha demostrado la existencia de varias sustancias en el caoutchouc que dá algunos derivados por la acción de ciertos agentes. Se combina con 1 á 2 010 de azufre adquiriendo la propiedad de conservar su elasticidad á todas temperaturas; en esto se funda la vulcanización de la goma elástica, que se hace por vários procedimientos.

540 BENZINA.

1081. Carburos de la série C_nH_{2n=6} -(hidrocarburos octodinamos). -Forman una gran série llamada aromática, porque comprende cuerpos de olor agradable. Se conocen vários de los que el mas

importante es la benzina.

Benzina. - C. H. .- Fué descubierta por Faraday en 1825, dándola el nombre de bicarburo de hidrógeno; en 1833 la obtuvo Mischerlich destilando el ácido benzóico con cal y la dió el nombre de benzina: se la conoce además con los de benzona, benzol, hidruro de fenilo, etc. Es líquida, trasparente, incolora, de olor agradable cuando está pura, pero empireumático desagradable cuando no lo está; su densidad 0.85, muy poco soluble en el agua, soluble en el alcohol, en el éter y en algunos otros líquidos; ella á su vez es disolvente del vodo, del azufre, del fósforo, del alcanfor, de la cera, de algunas resinas, de las grasas, de varios alcaloides, etc.; á-6º se solidifica cristalizando en octaedros, hierve á+80°,4 y á temperaturas elevadas se descompone dando entre otros productos difenilo y trifenileno; arde con llama brillante y fuliginosa; con el cloro forma vários derivados muy importantes, unos por adición como el compuesto C_eH_eCl_e que se descompone bajo la influencia de la potasa en ácido clorhidrico y benzina triclorada (C₆H₅Cl₅) y otros por sustitución; también dá derivados con el bromo, pero no con el yodo; con el ácido nítrico dá la nitrobenzina ($C_6H_8(NO_2)$) que resulta de la sustitución de un átomo de hidrógeno por una molécula de nitrilo, cuerpo muy interesante por sus aplicaciones puesto que por su olor, parecido al de la esencia de almendras amargas, se le emplea en perfumería (esencia de mirbano); la industria utiliza la nitrobenzina para la preparación de la anilina; con el ácido sulfúrico á 115º reacciona dando un compuesto que ha recibido el nombre de ácido fenilsulfuroso:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = H_2O + SO_5H_2(C_6H_4)$$

benzina.

En los laboratorios se prepara destilando el ácido benzóico con cal y rectificándola por destilación en baño de maría; en la industria destilando las breas procedentes de la destilación del carbón de piedra al fabricar el gas del alumbrado; redestilando estas breas y recogiendo los productos que se separan entre 35º y 450º que son los que contienen mas principalmente la benzina y sus homólogos.

Berthelot la obtuvo por sintesis sometiendo à la acción del calor

el acetileno ($3C_9H_9=C_6H_6$).

Se emplea en Química como disolvente, en Medicina y en la industria; mezclada con alcohol en diferentes proporciones dá líquidos que se utilizan para

disolver las grasas y algunos para el alumbrado.

1083. Hidrocarburos de las demás séries.—En las demás séries de hidrocarburos no hay compuestos tan importantes como los anteriores; únicamente merece mencionarse la naftalina ($C_{10}H_{\rm s}$) que se produce en la destilación seca de muchas sustancias orgánicas; es sólida, cristaliza en escamas incoloras, que tienen el olor caracte-

los árboles del género inosandra; no se disuelve en el agua y por el calor se ablanda primero y se funde después á 130°; á mayor temperatura se descompone dando varios productos; conduce mal la electricidad.

rístico de las breas, es insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en el eter; por la acción del calor se funde à 79° y hierve à 218°; arde con llama muy fuliginosa. Con el cloro y el bromo dá derivados por sustitución; el ácido nítrico la transforma en los ácidos phtálico $(C_8H_6O_4)$ y oxálico $(C_2H_2O_4)$; también puede dar con dicho ácido derivados nitrados como la mononitro-naftalina $(C_{10}H_7(NO_2)_2)$ y la binitro-naftalina $(C_{10}H_6(NO_2)_2)$.

Se extrae de los aceites pesados resultantes de la destilación de las breas, sometiéndoles á descensos de temperatura; se la purifica por sublimación. Se la ha obtenido sintéticamente por la acción del

acetileno sobre la benzina y sobre otros hidrocarburos.

Radicalés alcohólicos ó metales de alcoholes.

1084. Midrocarburos monodinamos. - (Cn Hon +,)'-Si en los hidrocarburos saturados se sustituye un átomo de hidrógeno por el cloro ó el bromo, etc., los residuos (Cn Han+1) se conducen como radicales monodinamos, que suelen denominarse radicales alcohólicos y metales de alcoholes, obtenidos por primera vez en 1849 por Frankland y Kolbe y por Wurtz en 1855. Sus nombres se for man con una raiz tomada del nombre del hidrocarburo saturado ó del alcohol de que se supone se derivan, dándole la terminación ilo (metilo, etilo, protilo, etc.). A la manera de los átomos, no existen libres sino cuando se unen dos moléculas de uno ó de dos de estos radicales, que neutralizándose reciprocamente su dinamicidad forman una molécula cerrada ó completa. Con el hidrógeno pueden también saturarse formando los hidrocarburos saturados, que son hidruros de dichos radicales (1058). Estos cuerpos cuando son saturados por el cloro, el bromo, el yodo, etc., dan derivados que se designan con los nombres de cloruros, bromuros, yoduros, etc. de dichos carburos, que son los éteres clorhídricos, bromhídricos, yodhídricos, etc., de los alcoholes respectivos y que se estudiarán mas adelante, en cuyos compuestos funciona el radical alcohólico como electro-positivo.

Se preparan los radicales alcohólicos tratando sus yoduros por el zinc; se forma yoduro de zinc y se separa la molécula doble del radical:

$$2\left(I\left(C_{n}H_{2n}+_{1}\right)'\right)+Zn''=I_{2}Zn+2\left(C_{n}H_{n}^{\mathcal{Q}n}+_{1}\right)'.$$
yoduro del radical. Y radical alcohólico.

También se obtienen por la acción del sodio sobre sus cloruros: $2(Cl(C_nH_{2n}+1))+Na_2=2ClNa+2(C_nH_{2n}+1)$.

y por la electrolisis de las salés alcalinas de los ácidos correspondientes.

1085. Compuestos organo-metálicos.—La dinamicidad de los radicales anteriores puede ser saturada por los metales y entonces resultan los llamados compuestos órgano-metálicos ($C_{\rm n}$ H₂ n + M) conocidos también cou los nombres de radicales órgano-metálicos tates de bases conjugadas y otros; ejemplos de estos cuerpos son el etiluro de polosio (C_2 H₂) K'; el bimetituro de zinc (CH₃) 2Zn''; el bimetituro de arsénico (CH₃) 4As''') que es el radical kakodilo, etc.

Tanto los radicales alcohólicos como los compuestos órgano metálicos carecen de importancia práctica, pero tienen grande importancia teórica porque permiten comparar los radicales alcohólicos á los metales de la Química mineral, los alcoholes á los hidratos metálicos, los éteres á los óxidos y sales metálicas etc.

ALCOHOLES.

Generalidades.

- 1086. Definición.—Se da el nombre de alcoholes á los cuerpos que se derivan de la sustitución de uno ó de varios átomos de hidrógeno de un hidrocarburo saturado, por una ó varias moléculas de oxhidrilo (HO)'. También se pueden definir estos cuerpos diciendo que son derivados del tipo agua cuyo hidrógeno está reemplazado en parte por radicales alcohólicos.
- 1087. HISTORIA.—La palabra alcohol la emplearon los árabes para designar á la sustancia líquida y volátil que obtenían por la destilación del vino; estudiada esta sustancia por muchos químicos de este siglo y habiendo visto que otros cuerpos conocidos hacía tiempo ó descubiertos por ellos, presentaban caractéres físicos y sobre todo químicos, por los cuales se les podía referir al alcohol ó espíritu de vino, les dieron el nombre genérico de alcoholes, formándose este grupo interesante de cuerpos, cuyo estudio está dando margen al conocimiento de la constitución de gran número de sustancias orgánicas.
- 1088. Nomenclatura.—Se les nombrá con la palabra genérica alcohol y otra específica tomada generalmente de la sustancia de donde se extraen ó de alguno de sus derivados; así se dice alcohol vínico al que procede del vino; alcohól canfólico al alcanfor de Borneo etc. Otras veces el nombre de los alcoholes depende de la hipótesis que se ha admitido para explicar su constitución, así por ejemplo se ha llamado al alcohol vínico, hidrato de óxido de etilo ó bihidrato de etileno. Otros varios nombres se han propuesto para estos cuerpos, pero los más empleados son los primeros.
- 1089. Estado natural.—Aunque la mayor parte de los alcoholes son cuerpos artificiales, á medida que se ha ido estendiendo su número se ha visto que algunas sustancias naturales, como el alcanfor de Borneo, la colesterina y otras están incluidas en este grupo.
- 1090. Propiedades físicas.—Unos son líquidos y otros sólidos y cristalinos; generalmente son incoloros y tienen olores característicos y sabores muy variados; la mayor parte son menos densos

que el agua, les hay solubles é insolubles en esta; muchos se disuelven unos actors y los alcoholes líquidos son buenos disolventes neutros de gran número de sustancias inorgánicas y orgánicas; por la acción del calor se volatilizan casi todos y algunos á temperaturas no muy altas; pocos son fijos y á temperaturas elevadas se descomponen produciendose acciones muy complejas; les hay que desvían el plano de polarización de la luz.

1091. Propiedades químicas.—Son neutros á los papeles reactivos y combustibles, ardiendo con llamas más ó menos brillantes en el oxígeno y algunos en otros cuerpos comburentes; casi todos son nocivos, pero ciertos alcoholes se pueden introducir en la economía animal sin ocasionar alteraciones notables en ella.

Se les puede suponer derivados del tipo agua sencillo ó condensado en el que la mitad del hidrógeno á sido reemplazado por un radical alcohólico monodínamo ó polidinamo; en esto se han fundado los químicos para establecer su clasificación, como se dirá más adelante.

Acción de algunos cuerpos simples sobre los alcoholes.—El hidrógeno naciente puede unirse á ciertos alcoholes transformándoles en otros más hidrogenados; de esta manera se convierte el alcohol alilico (C_5H_8O) en propilico (C_5H_8O).

El cloro actúa primero separando dos átomos de hidrógeno del alcohol sin sustituirles, transformándoles en aldehidos:

$$C_n H_{2n} + {}_{2}O + 2 Cl = 2 ClH + C_n H_{2n}O$$
.

Continuando su acción separa más átomos de hidrógeno a los que sustituye, formando derivados clorados de los aldehidos. Los demás cuerpos halógenos producen reacciones análogas.

El oxígeno libre ó los cuerpos oxidantes producen con los alcoholes combustiones rápidas ó lentas según las circunstancias en que actúan; cuando arden estos cuerpos en presencia del oxígeno, producen en último término agua y anhidrido carbónico, pero cuando se oxidan lentamente son distintos los productos que originan según las cantidades de oxígeno; primero se forma un aldehido, porque se combina parte del hidrógeno con el oxígeno para formar agua:

$$C_n H_{2n+g} O + O_g = H_g O + C_n H_{2n}O$$
 alcohol.

con mayor cantidad de oxigeno, se forman agua y un ácido:

$$C_n H_{2n+2} 0 + 0 = H_2 0 + C_n H_{2n} 0_2$$
 alcohol,

Los metales alcalinos actúan enérgicamente sobre los alcoholes sustituyendo à parte de su hidrógeno que se desprende; los compuestos resultantes reciben los nombres de metilatos, etilatos, etc., del metal.

Acción de Algunos cuerpos compuestos sobre los alcoholes.— Cuando sobre los alcoholes actúa un cuerpo deshidratante, como el anhidrido fosfórico, el ácido sulfúrico, etc, separa de ellos una ó más moléculas de agua transformándoles en éteres ó en los hidrocarburos correspondientes:

1.º
$$2C_n H_{2n} + \frac{1}{2} 0 - H_2 0 = (C_n H_{2n} + \frac{1}{4}) \cdot 0$$

2.º $C_n H_{2n} + \frac{1}{2} 0 - H_2 0 = C_n H_{2n}$
alcohol.

Una de las acciones más interesantes que hay que esponer al tratar de los alcoholes, es la que sobre ellos ejercen los ácidos, porque se originan los derivados llamados éteres. Para facilitar su estudio se tratará primero de la que ejercen los hidrácidos y después de la de los oxácidos.

Los hidrácidos producen un doble cambio cuando actúan sobre los alcoholes, en el cual es reemplazado el oxhidrilo del alcohol por el radical del hidrácido, cuyo hidrógeno completa la molécula de aquel, transformándole en agua, resultando compuestos haloideos del radical alcohólico conocidos con los nombres de éteres clorhídricos, bromhidricos, yodhidricos, etc., que son los cloruros bromuros, yoduros, etc. de dichos radicales:

$$C_n H_{2n+\frac{1}{2}} O + ClH = H_{\frac{1}{2}}O + C_n H_{2n+\frac{1}{4}} Cl$$
 éter clorhídrico.

Los oxácidos enérgicos reaccionando sobre los alcoholes les eterifican, es decir, les convierten en los éteres correspondientes, que se forman sustituyendo el radical del ácido al hidrógeno típico del alcohol y separándose agua:

$$\begin{array}{c} C_n \stackrel{}{H}_{2n} +_{\frac{1}{2}} O \stackrel{}{+} NO_5 \stackrel{}{H} = \stackrel{}{H_2} O + C_n \stackrel{}{H}_{2n} +_{\frac{1}{4}} (NO_2)'O \\ \text{alcohol,} & \text{ác. nitrico.} & \text{eter nitrico.} \\ \end{array}$$
 Cuando el oxácido que actúa sobre el alcohol es polidínamo, pro-

Cuando el oxácido que actúa sobre el alcohol es polidínamo, produce tantos éteres cuantas son sus dinamicidades, de los que uno es neutro y los demás son ácidos, así por ejemplo, el ácido sulfúrico, didinamo, dá un éter neutro y otro ácido:

$$\begin{array}{l} C_{n} \ H_{2n} +_{2} \ 0 \ + \ SO_{4}H_{2} = H_{2}O \ + \ SO_{4}(C_{n} \ H_{2n} +_{4})'H \\ 2C_{n} \ H_{2n} +_{2} \ O \ + \ SO_{4}H_{2} = 2H_{2}O \ + \ SO_{4}(C_{n} \ H_{2n} +_{4})'_{4} \\ \text{eter neutro.} \end{array}$$

1092. Formación de los alcoholes.-Hasta que Berthe-

lot y Wurtz han ideado los procedimientos sintéticos para preparar los alcoholes, no se conocian métodos generales para obtenerlos, resultando unos de la fermentación de ciertas sustancias (vínico y amílico) otros de las destilaciones secas (metilico), etc.

Los procedimientos sintéticos para formar estos cuerpos son varios; de ellos los más principales son los siguientes:

- 1.º Tratando los derivados clorados ó bromados de los hidrocarcarburos saturados, ó de los didínamos, por acetato argéntico; se produce cloruro ó bromuro de plata y un éter acético; éste con potasa dá acetato potásico y el alcohol correspondiente:
 - 1.º $C_n H_{2n+1} Cl + C_2 H_3 O_2 Ag = ClAg + C_2 H_3 O_2 (C_n H_{2n+1})$ derivado clorado. acetato de plata. éter acético
 - 2.° $C_2H_5O_2$ (C_nH_{2n+1})' + $KOH = C_2H_5O_2K + C_nH_{2n+2}$ O. éter acético. acetato potásico. alcohol.
- 2.º Hidrogenando los aldehidos por los cuerpos reductores ó por la potasa:

$$C_n H_{2n}O + H_2 = C_n H_{2n} +_2 O$$
 aldehido.

3.º Tratando los amoniacos compuestos ó aminas por el ácido nitroso:

$$NH_2(C_n H_{2n+4})' + NO_2H = 2N + H_2O + C_n H_{2n+2}O$$
 alcohol.

- 1093. APLICACIONES.—Los alcoholes son cuerpos de muchas aplicaciones tanto en Química, como en Medicina, en la industria, etc. como se verá al estudiar particularmente algunos de ellos.
- 1094. Clasificación de los alcoholes.—Se dividen en monodinamos y polidinamos, según que procedan de la sustitución de uno
 ó de varios átomos de hidrógeno del hidrocarburo correspondiente,
 por una ó varias moléculas de oxhidrilo. Los polidínamos pueden ser
 didinamos, tridinamos, tetradinamos, pentadinamos y hexadinamos. Cada uno de estos grupos se subdividen en tantas séries como los hidrocarburos de donde proceden.

Fijándose en los monodínamos se observará que suponiéndoles procedentes de la sustitución de un átomo de hidrógeno de los hidrocarburos por una molécula de oxhidrilo (HO)', sus fórmulas serán las mismas de aquellos, mas un átomo de oxígeno:

C_n H_{2n}+2 O C_n H_{2n}O C_n H_{2n-2}O C_n H_{2n-4}O.... Cada uno de los términos de esta série isóloga representa una série homóloga de alcoholes cuyas fórmulas particulares se obtendrán dando á n los valores 1, 2, 3, 4....

Los alcoholes monodinamos se distinguen en primarios, secundarios y terciarios; para comprender fácilmente esta distinción bastará fijar-se en lo siguiente: si en el alcohol metilico (CH₄O ó CH₅(HO)') se sustituye uno de los tres átomos de hidrógeno del metilo (CH₅) por un radical alcohólico, resultará un alcohol primario:

CH₂(CH₃)'(HO)' = C₂H₆O (alcohol primario)

si se sustituyen dos de dicho hidrógeno por dos radicales alcohólicos se tendrá un alcohol secundario:

 $CH(CH_5)'(C_9H_5)'(HO)' = C_4H_{10}O (alcohol secundario)$

sí se sustituyen los tres, se tendrá un alcohol terciario:

 $C(CH_5)'(C_2H_5)'(C_2H_5)'(H0)' = C_6H_{14}O \; (alcohol \; terciario)$

No siendo conocidos todos los términos de cada una de estas séries y ofreciendo escaso interés muchos de los que se conocen, no se estudiará particularmente mas que el alcohol ordinario, haciendo solo breves indicaciones de algún otro.

Alcoholes monodinamos.

1095. Alcohol metilico.—CH40.—Es el primer término de la primera série. Fué descubierto por Taylor en 1812, en los productos líquidos de la destilación seca de la madera: se le llamó primero espíritu de madera y después alcohol de madera, bihidrato de metileno, hidrato metilico, carbinol etc.

No se encuentra libre en la naturaleza, la esencia de Gaultheria procumbens contiene salicilato de metilo (radical de este alcohol) y la

de Heracleum spondylium, butirato del mismo radical.

Es un líquido incoloro, inodoro cuando está puro pero generalmente tiene un olor etéreo agradable, de sabor cáustico, su densidad 0,814, soluble en el agua, en el alcohol vínico y en el éter, hierve á 65°,5 y la densidad de su vapor es 1,62 y referida al hidrógeno 16; arde con llama azulada; los demás caractéres de este cuerpo son los consigna-

nados en las generalidades de los alcoholes.

Se le prepara sometiendo la madera á la destilación seca, separando las breas y redestilando los compuestos líquidos que se forman, recibiendo los productos de la destilación sobre cal y sulfato sódico para que el ácido acético se transforme en acetato cálcico primero y acetato sódico después, los cuerpos no ácidos se condensan en un serpentin enfriado y se les rectifica sobre cal viva. También se le ha preparado por síntesis, ya oxidando el gas de los pantanos, ya tratando el cloruro de metilo, obtenido sintéticamente, por la potasa.

Se emplea alguna vez como disolvente de varios alcaloides y de ciertas resinas para formar barnices por ser más barato que el espíritu de vino.

ALCOHOL ETÍLICO.-C.H.O.

Peso molecular.... 46.

1096. HISTORIA Y SINONIMIA,—Se atribuye su descubrimiento á Arnoldo de Villanueva (siglo XIII), pero ya en el siglo XI habla del aguardiente como de un cuerpo conocido el alquimista español Albucasis; la deshidratación del alcohol por medio de la cal viva se debe á Richter y Lowitz; el análisis de este cuerpo á Th. Saussure y Gay-Lussac y su obtención por síntesis á Berthelot. Se le conoce con los nombres de espíritu de vino, alcohol común ó simplemente alcohol, bihidrato de etileno, hidrato etilico, etc.

1097. Estado en la naturaleza.—Según Muntz el alcohol se produce en grandes cantidades en los terrenos y en el seno de los mares por la descomposición de las sustancias orgánicas; su vapor se difunde en la atmósfera y es arrastrado por las lluvias, pudiéndose demostrar su presencia en las tierras arables y en las aguas corrientes, conteniendo más cantidad de alcohol las que tienen más sustancias orgánicas.

1098. Propiedades físicas.-Este cuerpo, que forma el 2.º término de la primera série de alcoholes monodínamos, es un líquido trasparente é incoloro, de olor agradable, de sabor cáustico y picante: á 0° su densidad es 0,809 y á 15°,5 es 0,79; soluble en el agua en todas proporciones, observándose que cuando se disuelve en ella hay desarrollo de calor v contracción de volumen, lo que prueba que se verifica una combinación química entre ambos cuerpos, hecho que explica la dificultad con que se le deshidrata para obtenerle absoluto; después del agua es el disolvente neutro más empleado por el gran número de sustancias sólidas, líquidas y gaseosas á quienes disuelve, como se ha dicho al estudiar muchos cuerpos; cuando se evaporan algunas de estas disoluciones se forman cristales que contienen una ó más moléculas de alcohol de cristalización, como sucede con el cloruro de calcio (790), con el cloruro manganoso (948) y con el nitrato de magnesio; sometido á un descenso de temperatura de-130°,5 han conseguido solidificarle Wroblewski y Olszewski en 1883; á-100° toma consistencia viscosa; es muy volátil, á 78°,5 hierve y su vapor tiene por densidad 1,613 v referida al hidrógeno 23; este vapor se descompone cuando se le hace atravesar por un tubo de porcelana al rojo; los productos de esta descomposición están formados por compuestos volátiles de constitución más sencilla que el alcohol, dejando sobre las

paredes del tubo un residuo de carbono; también le descomponen las chispas eléctricas.

1099. Propiedades químicas.—Es neutro á los papeles reactivos; arde con llama azulada poco intensa; el alcohol absoluto es un veneno muy violento, inyectado en las venas produce la muerte muy pronto porque coagula la albúmina de la sangre. Los cuerpos símples y compuestos actúan sobre él como se ha dicho en las generalidades; el cloro le transforma primero en aldehido vínico y después en cloral:

$$\begin{array}{l} \text{$C_{\underline{g}}$H$}_{\underline{6}}O + 2\text{Cl} = 2\text{ClH} + C_{\underline{g}}H}_{\underline{4}}O \\ \text{alcohol vinico.} \\ \text{$C_{\underline{g}}$H$}_{\underline{6}}O + 8\text{Cl} = 5\text{ClH} + C_{\underline{g}}\text{HCl}_{\underline{5}}O \\ \text{alcohol vinico.} \\ \end{array}$$

De una manera análoga actúan el bromo y el yodo.

El oxígeno puro, ó el del aire, no actúa sobre el alcohol á la temperatura ordinaria, á no ser en presencia del platino dividido, puesto que entonces se verifica una combustión lenta en virtud de la cual se forman, entre otros productos, aldehido y ácido acético. Colocando una espiral de alambre de platino sobre la mecha de una lámpara de alcohol y encendida esta, el platino se pone incandescente; apagando entonces con cuidado la llama, la espiral continúa incandescente (lámpara sin llama de Dœbereiner) debido á la combustión lenta del vapor de alcohol que se desprende de la mecha, en contacto del metal caliente y del oxígeno del aire, en cuya combustión se forman también aldehido, ácido acético, etc.

Cuando el alcohol contiene sustancias orgánicas alterables se transforma en ácido acético por la acción del oxígeno del aire; este fenómeno es conocido con el nombre de fermentación acètica del alcohol, y es una combustión lenta que se verifica por la influencia de un pequeño vegetal (mycoderma aceti).

A una temperatura elevada el oxígeno quema rápidamente el carbono é hidrógeno del alcohol, produciendo anhidrido carbónico y agua. De una manera análoga actúan sobre él algunos oxidantes muy enérgicos

Los metales alcalinos forman con él los compuestos llamados etilatos, con desprendimiento de hidrógeno (1091); los cuerpos deshidratantes separan agua del alcohol, transformándole en éter vínico ó en etileno; los ácidos enérgicos le eterifican formando los éteres etilicos correspondientes, que serán tantos para cada ácido cuantas sean sus dinamicidades.

1100. Obtención.-De los diferentes medios que pueden emplearse para formar los alcoholes (1092), el que se utiliza casi exclusivamente para obtener el alcohol etilico, es la fermentación de líquidos azucarados, en la que se forma, además de otros productos, este alcohol, por lo que recibe el nombre de alcohólica; sometiendo después dichos líquidos á la destilación se separa aquel acompañado de cantidades variables de agua, constituyendo los aguardientes cuando no contienen mas que de 40 á 50 010 de alcohol; estos líquidos redestilados (rectificados) van perdiendo agua y aumentando en riqueza alcohólica hasta un 80 á 90 010 constituyendo el llamado espíritu de vino, aunque no proceda de este; por nuevas rectificaciones en aparatos destilatorios perfeccionados se pueden llegar á obtener alcoholes que marquen hasta un 98 010, pero no es posible conseguir por estos medios la separación completa del agua para obtener el alcohol anhidro ó absoluto, siendo necesario acudir á agentes deshidratantes, que no ejerzan ninguna acción química sobre él. Los que generalmente se emplean con este objeto son la cal viva y el carbonato potásico, cuerpos insolubles en el alcohol y muy ávidos de agua; poniendo en contacto con ellos el alcohol hidratado, se apoderan de su agua y destilándole (fig. 137) resulta más concentrado; repitiendo el tratamiento las veces que sea necesario, se consigue obtenerle casi completamente anhidro; no es posible sin embargo separar las últimas porciones de agua si no se emplea un poco de sodio, para que la transforme en hidrato sódico, obteniéndose por destilación un alcohol absolutamente anhidro.

Se reconoce este por medio del sulfato cúprico seco y blanco, que no toma color azul con el alcohol, á no ser que contenga agua aunque sea en cantidad muy pequeña; adicionándole benzina no se enturbia esta si es anhidro y sí cuando contiene agua; tratado por el compuesto conocido con el nombre de alcoholato de barita, se enturbia inmediatamente aunque contenga cantidades insignificantes de agua.

Síntesis del alcohol vinico.—Este alcohol puede obtenerse por síntesis siguiendo varios procedimientos; ya se ha dicho (1026) que por la influencia del arco voltáico se combinan directamente el carbono y el hidrógeno y forman el acetileno; calentando una mezcla de este carburo y de hidrógeno se produce el etileno (1077) que puesto en pre sencia del ácido sulfúrico es absorbido por este formándose ácido etilsulfúrico; este diluido en 10 veces su peso de agua y sometido á la ebullición se desdobla en ácido sulfúrico y alcohol. También se le

550 PRODUCTOS DE LA FERMENTACIÓN DE LOS LÍQUIDOS AZUCARADOS.

puedelsintetizar tratando el etileno por elácido clorhídrico ó el yodhídrico para formar los éteres etilclorhidrico ó etilyodhídrico que tratados por el acetato potásico se convierten en eter acético y este con la potasa dá otra vez acetato potásico y alcohol.

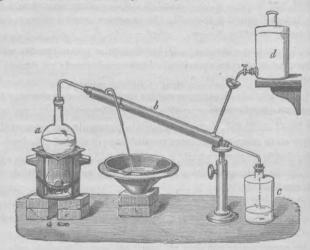


Fig. 137.-Destilación del alcohol.

1101. APLICACIONES.— En los laboratorios es muy usado como disolvente algunas veces anhidro, pero más el de 80° á 96°; en Farmacia y en Medicina también es muy usado el de diversas concentraciones; conocido es de todos el empleo que se hace de los aguardientes y del espíritu de vino en muchas artes é industrias y en la economía doméstica.

Apéndice al estudio del alcohol ordinario.

1102. Productos de la fermentación de los zumos vegetales y de otros líquidos azucarados.—El azúcar que existe en los zumos extraidos de los vegetales y el que resulta de la transformación de la sustancias amiláceas por la influencia de la diastasa ó de otros agentes, experimenta con facilidad la fermentación alcohólica, debido à las sustancias albuminoideas que le acompañan en dichos líquidos ó que se le asocian para favorecer el desarrollo del fermento específico de dicha fermentación. En esta el hecho más culminante es el desdoblamiento de la glucosa en alcohol y anhidrido carbónico:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$$
 glucosa.

pero no es esta la única transformación que tiene lugar, puesto que de

los experimentos de Pasteur resulta que solo un 94 por 100 de glucosa se desdobla de aquella manera empleándose el 6 restante en la formación de pequeñas cantidades de glicerina y ácido sucínico y en la

elaboración de nuevos glóbulos de fermento.

Es fácil producir esta fermentación; para ello no hay más que colocar en un matráz ó en un frasco de vidrio una disolución de azúcar al 10 por 100 y añadirla unos gramos de levadura de cerveza desleida en un poco de agua ligeramente tibia, dejando la mezcla en un recinto en el que la temperatura sea de 20º á 25º muy pronto comienza á desprenderse gran cantidad de gás elevándose la masa; si al frasco ó matraz se le ajusta un tubo de desprendimiento se puede recoger aquél en probetas en lá cuba de mercurio demostrándose que es anhidrido carbónico; en cambio el líquido toma olor vinoso y sometiéndole à la destilación se puede separar de él el alcohol formado.

La levadura de cerveza que produce esta fermentación está formada por células ó corpúsculos ovoideos, cuyo diámetro es de una centésima de milímetro, agrupados en forma de rosario; están constituidos por una membrana elástica que envuelve á un contenido granuloso ó liquido y en su composición entran sustancias albuminoideas, celulosa y compuestos minerales; cuando se les coloca en un cuerpo que contenga los materiales necesarios para su nutrición, como glucosa, una sustancia albuminoidea, sales amónicas y fosfatos, se multiplican es-

traordinariamente.

Los productos que resultan de esta fermentación varian según la naturaleza del zumo ó del líquido azucarado, en los que existen además de la glucosa otros cuerpos que modifican más ó menos dichos productos. A estos corresponden los vinos, las sidras, las cervezas y otros.

VINOS.—Son líquidos alcohólicos resultantes de la fermentación del zumo de las uvas (mosto); este zumo está constituido por una disolución en el agua de azúcar invertido (glucosa más levulosa), gomas, mucílago, pectina, albúmina vegetal, materias colorantes, indicios de materias grasas, tanino, ácidos tartárico y málico libres, tartrato ácido de potasio (cremor tártaro), tartrato cálcico y otras sales. Cuando este zumo se deja en contacto del aire á una temperatura de unos 250, comienza por enturbiarse, se produce una gran efervescencia porque se desprende mucho anhidrido carbónico formándose mucha espuma (fermentación tumultuosa); después cesa el desprendimiento rápido de aquel gás y el enturbiamiento disminuye, depositándose en el fondo de las vasijas sustancias que se hacen insolubles, porque ha variado la naturaleza del líquido; siguen verificándose los mismos fenómenos pero muy lentamente (fermentación lenta).

El líquido que resulta de esta fermentación (vino) después de bién clarificado contiene agua y diversos productos de los que unos existían en el mosto y otros proceden de la transformación que este experimenta; entre los primeros se hallan las sales minerales y orgánicas que contiene el mosto, en menor cantidad porque una parte de ellas se depositan con el sedimento, gomas, una pequeña cantidad de materias grasas, albúmina, materias colorantes, ácidos tartárico y málico libres y el tanino; entre los segundos están el alcohol, cuya cantidad, como es consiguiente guarda relación con la de azúcar que tenía el mosto, el anhidrido carbónico, que en los vinos llamados espumosos es muy abundante, pequeñas cantidades de aldehido y de ácido acético, procedentes de la oxidación del alcohol, glicerina y ácido sucínico en pequeña cantidad, y varios éteres compuestos, entre los que se hallan el éter acético y muy particularmente el enántico ó pelargónico; estos éteres unidos á ciertos aceites esenciales forman el aroma (bouquet) especial de cada vino.

Todo lo concerniente á la fabricación de las diferentes clases de vinos, á sus alteraciones y adulteraciones, es objeto de las obras de Química aplicada.

SIDRAS.—Son los vinos procedentes de la fermentación del zumo de las manzanas y de las peras.

Cervezas.—Son líquidos hidro-alcohólicos procedentes de la fermentación de las infusiones de cebada germinada, aromatizados con lúpulo. Para fabricar la cerveza lo primero que se hace es transformar la cebada en malta, haciéndola germinar; al efecto se la humedece con agua y se la somete durante algún tiempo á una temperatura de unos 15º con el objeto de que se desarrolle la diastasa necesaria para sacarificar la fécula; cuando el gérmen ha adquirido la longitud del grano, se detiene la germinación elevando la temperatura á unos 50º; triturando el malta después de seco se le bate ó agita bién con agua á 50º ó 60º durante unas tres horas, á fin de que la diastasa del malta transforme la fécula en dextrina y en glucosa (maltosa), que se disuelve en el agua produciendo una especie de mosto azucarado; este se cuece con el lúpulo, dejándole después enfriar hasta 15º para que experimente la fermentación, á cuyo efecto se le agrega un poco de levadura de cerveza procedente de otra operación anterior.

Por la acción de la levadura comienza muy pronto en el mosto la fermentación alcohólica que es conveniente se efectúe á baja temperatura; la cerveza resultante está formada por agua en gran cantidad, alcohol (2 á 5 por 100), anhidrido carbónico, sustancias azucaradas, dextrina, sustancias nitrogenadas, materias extractivas, principios amargos, materia colorante, aceite esencial y diversas sales.

ALCOHOLES INDUSTRIALES.—No siendo suficiente para las necesidades del consumo, los alcoholes extraidos de la destilación de los vinos y otros líquidos alcohólicos, la industria recurre hoy para fabricar alcoholes á la transformación de la fécula contenida en diversas sustancias (cereales, patatas, várias semillas, etc.) en glucosa, esta por la fermentación dá después alcohol, que se separa de los líquidos en cuyo seno se han formado, por la destilación en aparatos contínuos que en una sola operación suministran alcoholes muy puros y de una gran concentración (90º á 96º).

1103. Alcohometría.—Su objeto es determinar la riqueza en alcohol absoluto de los líquidos que le contengan mezclado con cantidades desconocidas de agua; para ello pueden emplearse varios medios; uno consiste en determinar la densidad de dichos líquidos por los procedimientos que la Física enseña y buscar en las tablas que hay formadas, á que cantidades de alcohol y agua corresponde la densidad hallada; en dichas tablas está consignada la que corresponde al alcohol absoluto y á várias mezclas conocidas de éste con agua, que se llaman mezclas tipos.

Pero el medio que comunmente se emplea, por ser más breve, consiste en introducir en el alcohol un areómetro para líquidos menos densos que el agua y observar el número de grados que este marca; los areómetros más usados con este objeto son el de Cartier y el centesimal de Gay-Lussac (alcohómetros); el primero marca 0º en el agua y 44º en el alcohol absoluto; el segundo 0º y 100º respectivamente en dichos líquidos, á la temperatura de 15º; cuando esta varía es preciso hacer una corrección, por medio de la fórmula siguiente, debida á Franqueur:

$$x = g \pm (0.4 \times d)$$

en la que x representa la riqueza alcohólica que se desea hallar, en grados centesimales g, los grados que marca el areómetro en el momento del ensayo; d, la diferencia entre 45° y la temperatura que tiene el líquido, que se averigua por medio de un termómetro al hacer el ensayo; 0.4 una cantidad constante que hay que multiplicar por d; los signos \pm indican que cuando la temperatura sea menor de 45° se debe sumar el producto de 0.4 por d y cuando sea mayor, se debe restar.

Supóngase que un líquido alcohólico marca $60^{\rm o}$ en el areómetro, siendo su temperatura $20^{\rm o}$, se tendrá:

$$x = 60^{\circ} - (0.4 \times 5 \text{ (diferencia entre 20 y 15)}) = 60^{\circ} - 2 = 580^{\circ}$$

es decir que en 100 del referido líquido habrá 58 de alcohol y 42 de agua.

Si la temperatura fuese de 10º por ejemplo, se tendría:

$$x = 60^{\circ} + (0.4 \times 5) = 60^{\circ} + 2 = 62^{\circ}$$

Cuando hay que aplicar este procedimiento á líquidos poco alcohólicos como los vinos, las cervezas, etc., se destila un volumen conocido de dichos líquidos en los alambiques ideados con este objeto por Gay-Lussac, Salleron y otros, se recoge por la destilación una tercera parte ó una mitad del volúmen del líquido sometido á aquella y se le adiciona agua destilada hasta restablecer el volúmen tomado; en el líquido así obtenido se determina la riqueza alcohólica como se ha dicho.

1104. Alcohol amílico.—C₅H₁₂O.—Es el-5.º término de la primera série; fué descubierto por Scheele en 1785 y analizado por Dumas en 1834; ha recibido los nombres de aceite de patatas, por hallársele en los resíduos de la obtención del aguardiente de fécula, de bihi-

drato de amileno, de hidrato amilico y otros.

Es líquido, incoloro, de olor nauseabundo característico y de sabor ácre, su densidad 0,82, se disuelve muy poco en el agua, pero se mezcla en todas proporciones con el alcohol y con el éter, él disuelve à varias sustancias, á—20° se solidifica, hierve á 132° y á una temperaura elevada se descompone, desvia á la izquierda el plano de polarización de la luz. Arde con dificultad dando llama azulada, fuliginosa y más brillante que la de los anteriores; los cuerpos oxidantes le trans-

forman primero en aldehido valérico y después en ácido valeriánico; los deshidratantes le convierten en amileno y con los ácidos forma los

éteres amilicos.

Se le extrae de los aguardientes de féculas y semillas y del de casca procedente de la destilación del orujo de la uva, que debe su olor á este alcohol; se les destila hasta que comienzan á salir lechosos, y entonces se trata el resíduo por agua y cloruro cálcico y se destila, recogiendo lo que pasa de 128° à 132°.

Se emplea como disolvente y para preparar algunos de sus derivados.

1105. Alcohol càntico (alcanfor de Borneo 6 borneol).— $C_{10}H_{18}O$.—Existe en el dryobalanops aromática, árbol de las islas de la Sonda. Se presenta en cristales pequeños, trasparentes y muy frágiles, incoloro, de olor que recuerda el del alcanfor ordinario y el de la pimienta, de sabor quemante, insoluble en el agua, soluble en el alcohol y en el éter; se funde á 198° y hierve á 212°; es dextrogiro; el ácido nítrico fumante le convierte en alcanfor ordinario ó aldehido canfólico perdiendo dos átomos de hidrógeno; con el anhidrido fosfórico pierde una molécula de agua, transformándose en borneeno ($C_{10}H_{16}$) que es un hidrocarburo isómero de la esencia de trementina (1079).

Este cuerpo se forma en distintas reacciones, como por ejemplo

calentando con potasa el alcanfor ordinario.

Para extraerle se someten à la destilación, en presencia del agua, astillas de la madera de los vegetales que le contienen, en alambiques cuyos capiteles están llenos de paja de arroz, en la que se condensa el alcanfor impuro de color agrisado y después se purifica sublimán-

dole en matraces de vidrio calentados en baño de arena.

1106. Alcohol colestérico (colesterina). - CogHAGO. - Es un alcohol monodínamo de la série 6.ª (Cn H2n-80). Este cuerpo fué descubierto por Conradi en 1775; se halla entre los productos de la desasimilación del tejido nervioso y es escretada por el higado. Cristaliza en láminas romboidales delgadas y brillantes, suaves al tacto, blancas, inodoras é insipidas; insoluble en el agua, en la bilis está disuelta merced à las sales alcalinas que contiene y cuando faltan estas se deposita formando los cálculos biliares; soluble en el alcohol, en el éter y en el cloroformo; fusible à 145°, se sublima à 360° y à mayor temperatura experimenta la destilación seca, dando entre otros productos, un aceite que huele como el geráneo; es levogiro y se electriza por el frotamiento; es completamente neutro, dá con los ácidos combinaciones análogas á los éteres. Cuando á una disolución de colesterina en el cloroformo se la adiciona un volúmen igual al suvo de ácido sulfúrico concentrado y se agita, toma inmediatamente colores azul, rojo, rojocereza y purpúreo, que persiste durante mucho tiempo; esta reacción debida a Salkowski se utiliza para demostrar su existencia.

Se prepara hirviendo los cálculos biliares con agua para disolver los ácidos y pigmentos biliares y algunas sales minerales; el resíduo se hierve después con alcohol que por enfriamiento deja cristalizar la

colesterina.

Los demás alcoholes monodinamos son menos importantes.

ALDEHIDOS.

Generalidades.

- 1107. Definición Son cuerpos resultantes de la deshidrogenación de los alcoholes; en efecto, se ha visto (1091) que cuando a un alcohol se le separa por cualquier medio, como la acción del cloro, la del oxígeno, etc., parte de su hidrógeno se convierte en aldehido.
- 1108. HISTORIA.—Dœbereiner fué el primero que obtuvo un aldehido, el del alcohol vínico, pero muy impuro; este cuerpo fué estudiado y analizado por primera vez por Liebig, que propuso darle el nombre de aldehido ó alcohol deshidrogenado; habiéndose descubierto después otros, derivados de los demás alcoholes en condiciones análogas, este nombre se hizo genérico.
- 1109. Nomenclatura.—Su nombre consta de dos palabras, la genérica aldehido, seguida de otra específica tomada del nombre del alcohol de donde se derivan; así se dice aldehido vinico, aldehido propilico, etc.
- 111 O. Estado en la naturaleza.—Algunos existen en la naturaleza constituyendo ciertas esencias; así por ejemplo el aldehido benzóico, forma la mayor parte de la esencia de almendras amargas; el cumínico se halla contenido en la de cominos; el salicílico, en la esencia de spireaulmaria; el canfólico ó cánfico, en el alcanfor ordinario, etc.
- 1111. Propiedades.—Por regla general son líquidos, incoloros, de olor agradable y menos densos que el alcohol de donde proceden; algunos se disuelven en el agua con desarrollo de calor y contracción del volúmen, admitiéndose que se verifica una combinación; se disuelven en los líquidos alcohólicos; son muy volátiles y el calor les descompone á temperaturas elevadas, dando productos muy diversos; son cuerpos bastantes reductores por la tendencia que tienen á transformarse en los ácidos correspondientes; arden con llamas más ó menos intensas; muchos de ellos actúan sobre la economía animal como anestésicos y algunos son muy venenosos.

Se les supone derivados del tipo hidrógeno en el que la mitad de este ha sido reemplazado por el radical de un ácido; por eso también se les llama hidruros de dichos radicales (hidruro de acetilo ó aldehido vínico); también se les puede referir al tipo agua en el que la mitad del hidrógeno está reemplazado por un hidrocarburo no saturado.

El hidrógeno naciente transforma á los aldehidos en alcoholes:

$$C_n H_{2n}O + H_2 = C_n H_{2n} + {}_{2}O$$

El cloro actúa sobre ellos produciendo fenómenos de sustitución de los que resultan derivados importantes, como el cloral, el bromo actúa de una manera análoga; con algunos compuestos que ceden fácilmente cloro, como el pentacloruro de fósforo, forman también derivados clorados; el oxígeno libre y los agentes oxidantes les convierten en los ácidos respectivos:

$$C_n H_{2n}O + O = C_n H_{2n}O_2$$
 aldehido.

Bajo la influencia de algunos ácidos, como el sulfúrico, se polimerizan, triplicándose su molécula; con el sulfhídrico se transforman en aldehidos sulfurados:

$$C_n H_{2n}O + SH_2 = H_2O + C_n H_{2n}S$$
 aldehido sulfurado.

Con los álcalis fijos forman una sal del ácido correspondiente al aldehido, desprendiéndose hidrógeno:

$$C_nH_{2n}O + KOH = C_nH_{2n-1}K'O_2 + H_2$$
 aldehido.

Con el amoniaco forman compuestos cristalinos llamados aldehidatos de amoniaco, que tratados por ácidos débiles regeneran el aldehido. Los sulfitos ácidos de los metales alcalinos, dán también con ellos compuestos cristalizables y solubles en el agua, que tratados por los ácidos ó por los álcalis dejan en libertad el aldehido.

1112. Preparación.—Los procedimientos para preparar los aldehidos son varios, y de ellos algunos no sirven más que para obtener un aldehido determinado. Se forman por una oxidación lenta del alcohol correspondiente y por la acción del cloro sobre dichos alcoholes, pero se originan al mismo tiempo otros derivados clorados que es difícil separarlos del aldehido: por la acción del hidrógeno naciente sobre los anhidridos de los ácidos correspondientes ó sobre sus cloruros: destilando una mezcla formada por una molécula de la sal de calcio del ácido correspondiente al aldehido que se quiere obtener y por otra molécula de formiato de calcio:

$$(C_n H_{2n-1}O_9)_9 Ca'' + (CHO_9)_9 Ca'' = 2CO_3 Ca'' + 2C_n H_{2n}O_{aldehido}.$$

Otros varios procedimientos pueden seguirse, pero son menos generales que los anteriores.

1113. Clasificación. Se han dividido en las mismas séries

y grupos que los alcoholes de que se derivan; sus fórmulas generales son las mismas que las de estos, con solo suprimir en ellas la cantidad correspondiente de hidrógeno:

Séries de alcoholes.

$$C_n H_{2n} + {}_2 O$$
 $C_n H_{2n} O$ $C_n H_{2n} - {}_2 O$ $C_n H_{2n} - {}_4 O$ etc.

Séries de aldehidos.

$$C_nH_{2n}O$$
 $C_nH_{2n-2}O$ $C_nH_{2n-4}O$ $C_nH_{2n-6}O$ etc.

1114. APLICACIONES.—Algunos las tienen muy importantes en Química, en Medicina y en la industria.

ALDEHIDO ETÍLICO.-C2H4O.

Peso molecular.... 44.

- 1115. HISTORIA Y SINONIMIA.—Ya se ha dicho que el primero que le obtuvo, aunque impuro fué Dœbereiner y el primero que le estudió y analizó fué Liebig. Ha recibido los nombres de aldehido acético, aldehido vínico, hidruro de acetilo, ácido aldehídico y otros.
- 1116. Propiedades.—Es un líquido muy movible, incoloro, de olor fuerte y penetrante, su densidad 0,805, soluble en el agua, en el alcohol y en el éter; es volátil, hierve á 20°,8; no ejerce ninguna acción sobre los papeles reactivos, es reductor, arde con llama poco intensa y es anestésico; el hidrógeno naciente le transforma en alcohol; el cloro sustituye á su hidrógeno dando varios derivados clorados:

$$\begin{array}{l} C_2H_4O + 2Cl = ClH + C_2H_3ClO.\\ \text{aldehido}. \end{array}$$
 aldehido monoclorado.

$$\begin{array}{l} C_2H_4O + 4Cl = 2ClH + C_2H_2Cl_2O.\\ \text{aldehido}. \end{array}$$
 aldehido biclorado.

$$\begin{array}{l} C_2H_4O + 6Cl = 3ClH + C_2HCl_2O.\\ \text{aldehido}. \end{array}$$
 aldehido triclorado.

$$\begin{array}{l} C_2H_4O + 8Cl = 4ClH + C_2Cl_4O.\\ \text{aldehido} \end{array}$$
 aldehido perclorado.

De estos derivados el más interesante es el cloral. El bromo y el yodo dan reacciones análogas, que originan el bromal y el yodal.

Se combina con gran facilidad con el oxígeno para transformarse en ácido acético; esta oxidación se efectúa con sólo exponerlo á la acción del aire, sobre todo en presencia del negro de platino, y también por medio de cuerpos oxidantes, como el agua oxigenada, el ácido crómico, el nítrico, etc.; debido á ella funciona el aldehido como un re-

ductor enérgico; calentando una disolución de nitrato de plata amoniacal, con un poco de aldehido, se produce un precipitado de plata metálica que forma sobre las paredes de la vasija un barniz metálico brillante; esta reacción se ha utilizado para la fabricación de espejos.

El ácido clorhídrico diluido le transforma al cabo de algún tiempo en aldol $(C_4H_8O_2)$ y la potasa en acetato potásico con desprendimiento de hidrógeno.

- 1117. Preparación.—Se prepara oxidando el alcohol diluido en agua bién por el bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico (Liebig) ó por el bicromato potásico y ácido sulfúrico (1111) y destilando; se mezcla el producto obtenido con éter y se satura el líquido con gas amoniaco para formar aldehidato de amoniaco (pág. 556) que cristaliza y después se descompone por, ácido sulfúrico díluido en agua, se destila, teniendo cuidado de que la temperatura no pase de 25º á 30º, y se recoge el producto en un recipiente rodeado de hielo.
- 1118. APLICACIONES.—Se le emplea alguna vez como anestésico y como reductor del nitrato argéntico, en la fabricación de ciertos espejos.
- 1119. Cloral (aldehido triclorado).—C₂HCl₃O.—Fué descubierto en 1832 por Liebig entre los productos de la acción del cloro sobre el alcohol y le dió el nombre de cloral; despues se ha visto que se forma tambien cuando actúa dicho cuerpo sobre la fécula ó sobre el azúcar. Es líquido, incoloro, de olor penetrante que escita el lagrimeo y produce tos, de sabor cáustico, suave al tacto, su densidad 1,52, muy soluble en el agua, en el alcohol y en el éter; él á su vez es disolvente de algunos cuerpos como el bromo, el yodo, el azufre, el fósforo, etc.; se solidifica á—75°, hierve á 99°. Es un verdadero aldehido; dá con los cuerpos oxidantes el ácido tricloro-acético y con el agua un compuesto cristalino llamado hidrato de cloral (C₂HCl₃O,H₂O) que tiene un olor particular distinto de el del cloral; se funde á 46° y hierve á 97°.

La reacción mas importante del cloral, por las consecuencias que de ella se deducen, es el desdoblamiento que experimenta por los álcalis, en formiato alcalino y *cloroformo*:

La acción prolongada del agua ó del ácido sulfúrico transforma

al cloral en una modificación insoluble (metacloral.)

Se prepara el cloral por la acción del cloro seco sobre el alcohol anhidro enfriado á 0º y elevando despues la temperatura hasta casi la de ebullición del alcohol; cuando ya no sea absorbido mas cloro se destila el líquido dos veces sobre ácido sulfúrico y despues sobre cal viva. Puede obtenerse tambien el cloral por la acción del cloro naciente sobre el almidón.

El cloral y su hidrato se emplean como anestésicos en Medicina.

1120. Aldehido cánfico (alcanfor ordinario ó de las laurineas) C₁₀H₁₆O.—Existe en el laurus camphora, árbol de la China, del Japón y de las islas de la Sonda. Se presenta en panes cóncavos, cristalino y semitrasparente, incoloro, de olor aromático intenso y característico, de sabor amargo y cálido; su densidad 0,99 á 10° y 1,0 á 0°; es casi insoluble en el agua y cuando se echan pequeños fragmentos de él sobre este líquido, adquieren movimientos giratorios; es soluble en el alcohol, en el éter, en los aceites fijos, en las esencias, etc.; se pulveriza dificilmente cuando está seco, pero con facilidad impregnándole de alcohol; emite vapores á la temperatura ordinaria que tienen una gran tensión, debida á lo cual se sublima espontáneamente en los frascos donde se le conserva; se funde á 175° y hierve sin alterarse á 204°; su disolución alcohólica es dextrogira.

Este cuerpo tiene con el borneol ó alcohol canfólico, las mismas relaciones que el aldehido vínico con el alcohol ordinario, es decir, que funciona como un aldehido, sin embargo la circunstancia de que fijando una molécula de agua dá el ácido canfólico y por otros caractères Berthelot le separó de este grupo de cuerpos y le incluyó en otro á los que denominó carbonilos; es combustible y arde con llama fuliginosa; el cloro, y mejor el ácido hipocloroso, le transforma en alcanfor monoclorado (C₄₀H₄₃ClO); con el bromo forma á 120º dos derivados que son el alcanfor monobromado (C₄₀H₁₅BrO) y el bibromado (C₄₀H₄₄Br₂O); además de estos dos derivados por sustitución forma otro por adición, el bromuro de alcanfor (Br₂C₁₀H₁₆O), que se produce cuando se trata por bromo una disolución alcohólica de alcanfor; es una sustancia cristalina que se descompone bajo la influencia de la luz, transformándose en aleanfor monobremado y ácido bromhídrico.

El gas ácido clorhídrico es absorbido por el alcanfor formando un líquido oleaginoso que se descompone en el agua, quedando el alcanfor libre; el mismo fenómeno se produce cuando se disuelve el alcanfor en ácido nítrico frio, pero si se calienta la mezcla de ambos cuerpos se convierte en ácido canfórico ($C_{40}H_{16}O_{4}$); calentando el alcanfor con una disolución alcohólica de potasa se forma borneol y canfato potásico, del que se puede separar el ácido cánfico ($C_{10}H_{16}O_{2}$); el vapor de alcanfor dá con la cal sodada á 300°, canfolato de sodio, del que se extrae el ácido canfólico ($C_{10}H_{18}O_{2}$); con los cuerpos deshidrantes, como el anhidrido fosfórico ó el cloruro de zinc, pierde agua y se transforma en un carburo de hidrógeno llamado cimeno

Para extraerle se someten à la destilación, en presencia del agua, astillas de la madera de los vegetales que le contienen, en alambiques cuyos capiteles están llenos de paja de arroz, en la que se condensa el alcanfor impuro de color agrisado y después se purifica sublimándole en matraces de vidrio calentados en baño de arena.

Se emplea mucho en Medicina como sedante y antiséptico y en la economía doméstica.

Los demás aldehidos son menos interesantes y algunos habrá ocasion de mencionarlos al estudiar otros grupos de cuerpos.

ACETONAS

(aldehidos secundarios).

- 1121. HISTORIA.—El cuerpo que sirve de tipo á este grupo se conoció ya en el siglo pasado con el nombre de *espíriíu piro-acético*, pero hasta estos últimos tiempos no se han relacionado con él otros compuestos.
- 1122. Constitución y división.— Son cuerpos neutros análogos por su constitución á los aldehidos y que pueden ser considerados como resultado de la sustitución de una parte de hidrógeno de aquellos por un radical alcohólico, ó tambien como derivados de los anhidridos de los ácidos monobásicos de los que se ha separado una molécula de anhidrido carbónico. De cualquier manera que se les considere, resultará que contienen dos radicates hidrocarbonados unidos entre sí por el carbonilo (CO)"; si los dos radicales hidrocarbonados son iguales, las acetonas se llaman simples y si son distintos, mixtas.
- 1123. Nomenclatura.—Se nombran de várias maneras; con la palabra genérica acetona, seguida de otra específica que es el nombre del ácido de que proceden, en femenino (acetona acética, acetona valérica); con el nombre específico del ácido cambiando la terminación ico por ona (acetona, valerona, margarona); nombrando los dos radicaleo hidrocarbonados que entran à constituirlas, dando al primero la terminación uro (metiluro de acetilo ó acetilico, etiluro valérico), ó bien, como se hace hoy, con una palabra compuesta por los nombres de los dos radicales (meli-acetilo, etil-valerilo, etc.).

1124. Estado en la naturaleza.—La esencia de Ruta graveolens està constituida por la acetona metil-monylica (C., Has O); las

demás son artificiales.

1125. Propiedades.—Son líquidas, de olor etéreo, volátiles, el hidrógeno naciente las transforma en alcoholes y en otros productos secundarios, con el cloro y el bromo dan diversos derivados por sustitución, los agentes deshidratantes, como el ácido sulfúrico y el cloruro de zinc, las hacen experimentar fenómenos de condensación; con los bisulfitos alcalinos, forman como los aldehidos, compuestos cristalizados insolubles en un esceso del sulfito. Se diferencian de los aldehidos en que por oxidación dan dos ácidos correspondientes á los dos radicales alcohólicos que contienen.

1126. Preparación.—Destilando las sales alcalinas ó alcalino-térreas de los ácidos correspondientes, se forma carbonato del metal de la sal y acetona; si se destila una mezcla de dos sales del mismo metal, resulta una acetona mixta; tratando el cloruro del radical del ácido por un compuesto organo-metálico se forma cloruro del metal y la acetona correspondiente; pueden prepararse por al-

gun otro procedimiento.

1127. Clasificación.—Se clasifican como los ácidos de que se suponen derivadas. La única que ofrece algun interés es la acetona propiamente dicha ú ordinaria.

ÉTERES. 561

1128. Acetona etilica ó acetona ordinaria.— C₅H₆O. Es un líquido trasparente, incoloro, de olor etéreo agradable que recuerda el del éter acético, sabor cálido parecido al de la menta piperita, su densidad 0,79, es soluble en el agua, alcohol y éter y á su vez disuelve à ciertos cuerpos, como el algodón pólvora, las grasas, el alcanfor, las resinas etc.; hierve á 58° y la densidad de su vapor es 2,0025; es combustible y arde con llama brillante; introducida en la economía animal produce sueño, pero no la anestesia.

El hidrógeno naciente se combina con la acetona y dá un cuerpo isómero del alcohol propilico, con el cloro y el bromo y con algunos cuerpos clorurantes, como el pentacloruro de fósforo, dá los derivados correspondientes, funcionando en alguna de estas reacciones cual si fuera un aldehido. Los cuerpos deshidratantes la transforman en un carburo de hidrógeno, el ácido clorhídrico forma un compuesto llamado cloruro de mesitilo y con el yoduro de fósforo, el yoduro de mesitilo; en estas reacciones y otras se fundó Kane para considerar á la acetona como un alcohol que llamó mesítico, comparando sus derivados á los de los demás alcoholes. Con los bisulfitos alcalinos forma compuestos cristalizables, como los aldehidos.

Se prepara sometiendo à la destilación seca el acetato cálcico:

 $(C_2H_5O_2)_2Ca = CO_5Ca + C_5H_6O_{acetona}$

ÉTERES.

Generalidades.

- 1129. HISTORIA.—Su conocimiento data de 1540 en que se conoció el éter del alcohol ordinario; despues se descubrieron otros varios y la palabra éter se hizo genérica. La constitución de estos cuerpos comenzó á ser conocida desde 1807 en que Saussure analizó el éter vínico; casi todos los químicos notables del siglo actual se han ocupado de estudiar estos cuerpos, emitiendo diferentes hipótesis acerca de su constitución.
- 1130. Definición y divisiones.—Son los cuerpos resultantes de la combinación de los radicales alcohólicos con el oxígeno ó con los cuerpos halógenos, ó de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos por dichos radicales. Son simples y compuestos; los primeros reciben el nombre de éteres propiamente dichos, cuando están formados por la union de un radical alcohólico con el oxígeno, es decir, son los óxidos de dichos radicales ó lo que es lo mismo, los alcoholes anhidros, por lo cual se llaman también anhidroles. Cuando el hidrógeno típico de un alcohol se sustituye por un radical alcohólico diferente del suyo, resultan los éteres mixtos; si el radical alcohólico

está saturado por uno de los cuerpos halógenos, se tienen los éteres haloideos ó halógenos. Los éteres compuestos proceden de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos, por los radicales alcohólicos; son neutros cuando la sustitución es total y ácidos si es solo parcial; cada ácido puede formar tantos éteres como átomos de hidrógeno básico contiene; de ellos uno será neutro y los demás, ácidos.

Puede formarse una idea clara de todos estos cuerpos comparando los radicales alcohólicos con los metales, los éteres simples son los óxidos de dichos radicales, los haloideos sus sales halógenas, los éteres compuestos las sales anfígenas neutras y ácidas, y los alcoholes serán los hidratos de dichos radicales:

M' (Cn H2n+1) radical alcohólico. radical metálico. M'.O (Cn H2n+1)',0 óxido metálico. éter simple. Cl(Cn H2n+1) CIM' éter haloideo. sal halógena. Ac."M'. Ac."(Cn H2n+1)'o sal anfigena neutra. éter compuesto neutro. Ac." HM' Ac"H(Cn H2n+1)" sal anfigena ácida. éter compuesto ácido. M'OH (Cn H2n+1)'OH hidrato. alcohol.

1131. Nomenclatura.-Los éteres simples pueden nombrarse con la palabra genérica éter y una específica formada por el nombre del radical alcohólico ó como óxidos de dicho radical, como por ejemplo eter metilico ú óxido de metilo, éter etilico ú óxido de etilo; si son mixtos el nombre específico se forma con los de los dos radicales alcohólicos (éter metil-etilico ú óxido metil-etilico). Los haloideos se nombran con una palabra específica formada por el nombre del radical alcohólico y el del hidrácido correspondiente ó como las sales halógenas: así se dice éter etil-yodhídrico o yoduro de etilo: éter amilfluorhidrico o fluoruro de amilo; la misma regla se sigue para los formados por los oxácidos, como por ejemplo: éter metil-nítrico ó nítrato de metilo, éter amil-acético ó acetato de amilo. Si estos últimos son ácidos es necesario expresarlo (sulfato ácido de etilo); también puede nombrárseles con la palabra genérica ácido y una específica formada por los nombres del radical alcohólico y del ácido (ácido etil-sulfúrico).

- 1132. Estado en la naturaleza.—Los éteres de los alcoholes monodinamos son artificiales, los de algunos polidinamos se hallan en la naturaleza, como por ejemplo muchas sustancias grasas naturales que son mezclas de éteres de un alcohol tridinamo.
- movibles, pero hay algunos gaseosos y otros sólidos y cristalizables, incoloros, con olores variados y característicos, de sabores muy diversos, algunos le tienen cáustico, la mayor parte son menos densos que el agua é insolubles en esta muchos de ellos, los éteres ácidos son solubles en aquel disolvente; los que tienen el estado líquido son muy volátiles y hierven á temperaturas poco elevadas, el calor les descompone dando productos muy diversos; son casi todos combustibles y algunos lo son mucho.

La acción de los agentes químicos sobre ellos es la misma que la que ejercen sobre los alcoholes de donde se derivan; algunos de dichos agentes ocasionan su combinación con el agua transformándoles en el alcohol respectivo ó en una mezcla de dos alcoholes, cuando actúan sobre un éter mixto.

1134. Preparación.—Los éteres simples propiamente dichos se forman por la acción de los agentes deshidratantes, como el cloruro de zinc, ó por la de ciertos ácidos sobre los alcoholes respectivos; también, tratando los éteres haloideos por un derivado potásico ó sódico del mismo alcohol ó por los álcalis cáusticos:

$$2C_n H_{2n} + C_1 + BaO = Cl_2Ba + (C_n H_{2n} + C_1)_2O$$
éter haloidéo.

Los *mixtos* se preparan por la acción de un ácido sobre la mezcla de dos alcoholes ó tratando un éter haloideo por el derivado sódico de otro alcohol:

Los haloideos se obtienen por la acción del cloro ó del bromo sobre los hidrocarburos saturados; tratando los alcoholes por los hidrácidos ó por los cloruros, bromuros y yoduros de fósforo; por la acción de los hidrácidos sobre los hidrocarburos didinamos, etc.

Los compuestos, por la acción de los ácidos sobre los alcoholes; si el ácido cuyo éter se quiere obtener es poco enérgico, se mezcla el alcohol con una sal de dicho àcido y se trata la mezcla por otro enérgico, como el sulfúrico.

- 1135. Clasificación.—Como derivados de los alcoholes se clasifican siguiendo los mismos principios que para estos se dieron á conocer.
- 1136. APLICACIONES,—Muchos tienen aplicaciones interesantes en Química, en Medicina, etc., como se verá al estudiar alguno de ellos en particular.

Éteres más importantes de los alcoholes monodinamos.

1137. Éteres del alcohol metílico.—El óxido de metilo ((CH₃)'₂0) ó sea el eter simple de este alcohol, es gaseoso, incoloro, de olor etéreo agradable, soluble en el agua y en el alcohol; se liquida á—21°, arde con llama muy clara y forma mezcla detonante con el oxígeno; es isómero del alcohol vínico ((CH₅)₂0 = C₂H₆0). Se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol metílico y no tiene mucha importancia.

Se emplea liquidado para producir por su evaporación descensos de temperatura que se utilizan en la conservación de sustancias alimenticias.

El cloruro de metilo ó éter metil-clorhidrico (Cl(CH_s)) es también gasesos, incoloro, de olor etéreo, de sabor azucarado, algo soluble en el agua y muy soluble en el alcohol, arde con llama blanca algo verdosa y se prepara tratando el alcohol metilico por sal común y ácido sulfúrico. No tiene importancia por sí pero la tiene muy grande por sus derivados clorados, de los que el más interesante es el cloroformo.

CLOROFORMO. - CHCI,

- 1138. HISTORIA Y SINONIMIA —Fué descubierto casi al mismo tiempo en 1831, por Liebig, por Soubeiran y por Guthrie. En un principio creyé Liebig que era un compuesto de cloro y de carbono y le dió el nombre de perclectoruro de carbono; el nombre de cloroformo se lo dió Dumas en 1835 porque tratado por la potasa se transforma en cloruro y formiato potásicos. Ha recibido además los nombres de éter metil-clorhídrico biclorado, de tricloruro de formilo y otros muchos.
- 1139. Propiedades.—Es líquido, muy movible, incoloro, de olor etéreo agradable, de sabor dulce y fresco, su densidad 1,48, muy poco soluble en el agua y muy soluble en el alcohol y en el éter, él á su vez es disolvente neutro de muchos cuerpos, como el bromo, el yodo, las grasas, las resinas, etc., se solidifica á—70°, hierve á 62° y su

vapor se descompone al rojo en cloro, ácido clorhídrico, cloruro de carbono y otros productos inflamables, dejando un depósito de carbón; es poco inflamable, si se impregna una mecha de algodón con cloroformo, arde con llama verdosa y fuliginosa desprendiendo gas clorhídrico; respirado su vapor obra como anestésico produciendo muy pronto la insensibilidad y si se le respira en gran cantidad determina rápidamente la muerte por parálisis del corazón.

El hidrógeno naciente le transforma en cloruro de metileno, el cloro le convierte en tetracloruro de carbono, el polasio y el cobre muy dividido actúan sobre el vapor de cloroformo produciendo acetileno, la potasa disuelta en alcohol le transforma en cloruro y formiato potásicos separándose agua:

con el amoniaco dá los ácidos clorhídrico y cianhídrico:

CHCl₃ + NH₃ = 3ClH + CNH o CyH.

1140. Preparación.—Este cuerpo se produce en un gran número de reacciones, como por ejemplo en la acción del cloro sobre el gas de los pantanos ó sobre el éter metil-clorhídrico, por la de los álcalis sobre el cloral ó sobre el ácido tricloracético, por la de los hipocloritos sobre el alcohol, etc.

Para prepararle se utiliza esta última reacción; se somete á la destilación en un alambique ó en otro aparato destilatorio (fig. 138) una mezcla de cloruro de cal, cal apagada, agua caliente y alcohol de 85°; el producto de la destilación suele dividirse en dos capas, y si no, se le agita con agua para conseguir que se divida, se separan estas dos capas y la inferior, constituida por cloroformo impuro, se purifica sometiéndola á ciertos lavados y destilándola en baño de maria sobre cloruro cálcico. Para explicar la teoria de esta preparación se admite que el cloro del cloruro de cal transforma al alcohol en cloral y este por la cal se desdobla en formiato cálcico y cloroformo.

1141. APLICACIONES.— En Química se emplea como disolvente; es el anestésico mas empleado en Cirujía para las operaciones quirúrgicas; impide las fermentaciones producidas por séres dotados de vida, pero no las originadas por fermentos químicos.

1142. Bromoformo y yodoformo.—Se conocen dos compuestos análogos al cloroformo, que son el bromoformo (CHBr_s) y el yodoformo (CHI₅); el primero es un líquido que hierve á 150° y el segundo es sólido cristalino, amarillo, de olor análogo al del azafrán é insoluble en el agua; se le emplea alguna vez en Medicina.

Los demás éteres del alcohol metílico son poco importantes.

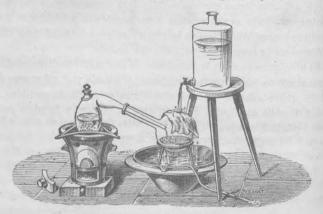


Fig. 138.-Preparación del cloroformo.

1143. Éteres del alcohol etílico ó vínico.—El alcohol vínico forma muchos éteres importantes, pero ninguno tanto como el éter ordinario, que es el tipo de este grupo de cuerpos.

ÓXIDO DE ETILO.-(C2H3)'2O.

Peso molecular. . . . 74.

- 1144. HISTORIA Y SINONIMIA.—Este cuerpo fué descubierto en 1540 por Valerio Cordo, que le dió el nombre de aceite dulce de virriolo, en 1730 Frobenio le dió el de éter, en atención á su gran fluidez; después se le llamó éter sulfúrico para distinguirle de los otros éteres que se fueron descubriendo fundándose en que se le obtenia por la acción del ácido sulfúrico sobre el alcohol; fué analizado por primera vez en 1807 por Saussure. Además de aquellos nombres ha recibido los de éter ordinario, normal ó vínico, hidrato de etileno, éter ctilico, etc.
- 1145. **Propiedades.**—Es líquido, muy movible, incoloro, de olor agradable característico, llamado étereo, sabor quemante al pronto y fresco después; à 0° su densidad es 0,73, el agua no disuelve mas que 1₁9 de su volúmen de éter, pero se disuelve en todas proporciones en los alcoholes metílico y vínico, él à su vez es un buen disol-

vente neutro de un gran número de sustancias inorgánicas y orgánicas, sometido á—31º se solidifica en forma de láminas cristalinas blancas, es muy volátil á todas temperaturas, debido á lo cual produce un gran enfriamiento al evaporarse, hierve á 34º,5 dando un vapor incoloro cuya densidad (2,565 ó 37 referida al hidrógeno) corresponde á la fórmula $C_4H_{10}O=(C_9H_5)'_2O$, á la temperatura del rojo se descompone su vapor dando entre otros productos, acetileno.

Es neutro á los papeles reactivos, muy inflamable ardiendo con llama azulada poco intensa, respirado su vapor produce anestesia y la muerte cuando se le respira en gran cantidad.

Con el cloro dá por sustitución compuestos clorados, actuando con tanta energía que llegá á inflamarse el éter, por lo cual es necesario operar á temperatura baja; el oxígeno le oxida en presencia del platino dividido, transformándole en aldehido y ácido acético; el vapor de éter forma con el oxígeno una mezcla muy detonante por lo que es preciso manejar este cuerpo con cuidado, el oxígeno ozonizado oxida al éter anhidro produciendo un peróxido de etilo, es atacado por los metales alcalinos desprendiéndose hidrógeno, calentado con agua en vasos cerrados regenera el alcohol, destilado con ácido clorhídrico dá cloruro de etilo, con el anhidrido sulfúrico produce el éter sulfúrico neutro y con el ácido sulfúrico forma el sulfato ácido de etilo, con los álcalis forma acetatos desprendiéndose hidrógeno, dá compuestos definidos con muchos cloruros.

1146. Preparación.—De los diversos procedimientos generales que se dieron á conocer para preparar los éteres simples (1134) el que esclusivamente se utiliza para obtener este es la acción del alcohol sobre el ácido sulfúrico, de la cual resulta el éter.

La operación se practica colocando en una retorta tubulada ó en un matraz, una mezcla de 3 partes de ácido sulfúrico de 66° y 2 de alcohol de 85°, hecha con las precauciones convenientes, á la tubuladura de la retorta ó á la boca del matraz se ajusta por medio de un tapón, un tubo de vidrio que llegue por su estremo inferior, afilado, hasta unos cinco milímetros debajo de la superficie del líquido y que por el superior comunique con un frasco colocado á mayor altura, que contiene el alcohol que se ha de hacer llegar constantemente y poco á poco al interior de aquel; al mismo tapón va ajustando un termómetro cuyo depósito penetra unos milimetros en el líquido y cuya escala llegue á 180° por lo menos; además el matraz ó retorta comunican

con un refrigerante de Liebig ó con un serpentin que terminan en un recipiente donde [se han de recoger los productos de la destilación. Debe procurarse que todas estas partes del aparato ajusten bien para que el vapor del éter no tenga ninguna salida porque mezclándose con el aire produciria una detonación de consecuencias funestas para el operador, como desgraciadamente ha sucedido alguna vez. Se eleva la temperatura hasta unos 140°, que es à la que el ácido sulfovínico actúa sobre el alcohol para producir el éter, cuyo vapor se condensa y se recoge en el recipiente mezclado con algo de agua y alcohol, por lo que es preciso rectificarle para separar dichos cuerpos.

En esta reacción se forman otros productos secundarios, además de los que se ha dicho, debido á los cuales hay pérdida de ácido sulfúrico, por lo que es necesario renovar la mezcla, no sirviendo constantemente como se deduce de la teoría.

HIPÓTESIS PARA EXPLICAR LA ETERIFICACIÓN. — No siempre han explicado los químicos de la misma manera la formación del éter puesto que en un principio se creyó que era debida solamente á una deshidratación del alcohol por el ácido (Vauquelin y Fourcroy); después se atribuyó á la fuerza catalítica (Mitscherlich y Graham); luego se explicó por la formación de un ácido llamado sulfo-vinico (sultato ácido de etilo), que se descomponía á una temperatura superior á 127°, en ácido sulfúrico, agua y éter (Liebig); por último, hoy se admite que en esta reacción hay dos fases, en la primera el ácido sulfúrico actuando sobre el alcohol forma un éter ácido (ácido sulfúrico) separándose agua, y en la segunda reaccionando dicho étér ácido sobre mas alcohol se forma el éter simple regenerándose el ácido sulfúrico que á su vez vuelve á obrar sobre nueva cantidad de alcohol formando el ácido sulfovinico (Williamson), como expresan las siguientes igualdades:

1.a
$$C_2H_6O + SO_4H_2 = SO_4H(C_2H_5)' + H_2O$$
 alcohol. ácido sulfovinico.

2.a
$$SO_4H(C_2H_5)' + C_2H_6O = (C_2H_5)'_2O + SO_4H_2$$
 ácido sulfovínico, alcohol. éter.

Estas diferentes hipótesis acerca de la preparación del éter se conocen con el nombre de teorias de la eterificación, cuyo objeto es explicar el hecho de que una pequeña cantidad de ácido sulfúrico puede eterificar de un modo indefinido al alcohol, lo que no sucedería si actuase solo como deshidratante.

- 1147. APLICACIONES.—Las tiene muy numerosas é importantes, en Química se emplea como disolvente de muchos cuerpos y sobre todo de las grasas y de algunos alcaloides; en Medicina es de un uso muy frecuente en algunas enfermedades, como antiespasmódico, como escitante difusivo y como anestésico; también se aplica en algunas artes y en la industria.
- 1148. Éteres haloideos.—El cloruro de etilo ó éter etil-clor-hidrico (ClC₂H₃) es un líquido incoloro, de olor penetrante, su densidad 0,87, poco soluble en el agua y que hierve á + 11°. Se prepara tratando el alcohol por el ácido clorhídrico ó por una mezcla de sal común y ácido sulfúrico; no se le puede conservar si no en tubos cerrados à la lámpara.

Los éteres bromhidrico, yodhidrico, fluorhidrico y cianhidrico de este

alcohol, son menos importantes.

1149. Éteres compuestos.—Con el ácido sulfúrico forma el

etilo dos éteres, uno neutro y otro ácido.

El sulfato neutro de etilo ó éter etil-sulfúrico (SO₄(C₂H₅)'₂) es un líquido incoloro, que se prepara por la acción del ácido sulfúrico sobre el óxido de etilo.

El sulfato ácido de etilo ó ácido etilsulfúrico ósulfovinico (SO4H(C₂H₅)) cuya existencia fué indicada ya en 1808, es un líquido de consistencia de jarabe, incoloro, de sabor muy ágrio, soluble en el agua y en el alcohol é insoluble en el éter; calentado con alcohol le eterifica (1146), neutraliza à las bases formando las sales llamadas etilsulfatos ó sulfovinatos (SO₄(C₂H₅)'M') solubles y cristalizables. Se le prepara actuando el ácido sulfúrico sobre el alcohol à temperatura baja, se adiciona después carbonato bárico para neutralizar el ácido sulfúrico escedente y el etilsulfúrico, produciéndose sulfato bárico insoluble y etilsulfato ó sulfovinato de bario soluble este separado; por filtración, se descompone por el ácido sulfúrico que deja el etilsulfúrico libre.

El nitrito de etilo ó éter etil-nitroso (NO₃(C₂H_p)'), es un líquido amarillento, de olor agradable à manzanas, hierve à 16° y es muy inestable; disuelto en el alcohol constituye el cuerpo empleado en Medicina con el nombre de espíritu de nitro dulce. Se prepara por la acción lenta

del ácido nítrico sobre el alcohol.

El nitrato de etilo ó éter etil-nítrico (NO₅(C₂H₅)'), es un liquido etéreo, de sabor dulce, poco soluble en el agua, que hierve á 86º y arde con llama brillante. Se forma por la acción del ácido nítrico sobre el alcohol.

Se conocen otros muchos éteres de este alcohol, pero son menos

importantes, algunos se mencionarán más adelante.

De los éteres del alcohol amilico, el único que debe mencionarse por la aplicación que ha recibido en Medicina, es el nitrito de amilo ó

éter amil-nitroso.

1150. Éteres sulfhídricos y mercaptanes.—De la misma manera que el tipo agua dá alcoholes y éteres cuando su hidrógeno se reemplaza por una ó dos moléculas de los radicales alcohólicos, el tipo secundario ácido sulfhídrico (SH₂) dá derivados alcohó-

licos cuando su hidrógeno es sustituido, todo ó parte, por dichos radicales. Si la sustitución es total, los cuerpos resultantes reciben el nombre de éteres sulfhidricos ((C_nH_{2n+,})'₂S) y si solo se sustituye la mitad del hidrógeno resultan los mercaptanes ((C_nH_{2n+,})'HS) que son alcoholes que contienen azufre en vez de oxígeno.

Los éteres sulfhídricos descubiertos en 1831 por Dœbereiner y de los que algunos se encuentran en la naturaleza, como el sulfuro de alilo, éter alil-sulfhídrico (esencia de ajos), son por lo general líquidos, algunos pueden afectar el estado sólido y cristalizar, su olor es fétido muy desagradable, insolubles en el agua y solubles en el alcohol y en el éter ordinarios; las demás propiedades de estos cuerpos no ofrecen gran interés y algunas son análogas à las de los mercaptanes. Se obtienen por la acción de los monosulfuros alcalinos sobre los éteres ha-

loideos ó sobre las sales de los éteres ácidos, ó por la del pentasulfuro

de fósforo sobre los éteres propiamente dichos.

Los mercaptanes fueron descubiertos en 1833 por Zeise y su nombre genérico es una contracción de mercurium captans, porque atacan al mercurio, su nombre específico es el del radical que reemplaza al hidrógeno del ácido sulfhídrico, también se llaman sulfhidratos de dichos radicales; son generalmente líquidos, de aspecto oleaginoso, algunos pueden cristalizar, insolubles en el alcohol, volátiles y muy venenosos; funcionan como ácidos débiles y dan con los metales y con las bases compuestos salinos llamados mercaptidas, de colores característicos é insolubles en el agua, que pueden considerarse como el resultado de la sustitución del hidrógeno típico del mercaptan por un metal, ó lo que es lo mismo, como éteres sulfhidricos en los que una molécula del radical alcohólico está reemplazada por un radical metálico: el ácido nítrico oxida á los mercaptanes transformándoles en ácidos sulfurados. Se preparan tratando los éteres sulfúricos ácidos ó los cloruros y bromuros de los radicales alcohólicos, por los sulfhidratos alcalinos, y por la acción del pentasulfuro de fósforo sobre los alcoholes.

Son cuerpos poco interesantes y se clasifican lo mismo que los al-

coholes.

Alcoholes didinames.

GLICOLES.

- 1151. HISTORIA. Descubiertos por Wurtz en 1856, que los denominó glicoles para indicar que son cuerpos intermedios entre las glicerinas (alcoholes triatómicos) y los alcoholes monodínamos.
- 1152. **Definición.**—Se dá el nombre de glicoles á los cuerpos derivados de los hidrocarburos saturados en los que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por dos moléculas de oxhidrilo. Se refieren al tipo agua bicondensado en el que dos átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un hidrocarburo didínamo, es decir, son los hidratos de los radicales didinamos, comparables á los hidratos de los metales diatómicos.

1153. Nomenclatura.—Se nombran con la palabra genérica glicol y una específica formada por el nombre del radical que origina

el glicol; otras veces con una sola palabra compuesta formada por el nombre del radical y la genérica del grupo: así se dice glicol etilénico ó etil-glicol, glicol propilico ó propil-glicol, glicol hexylico ó hexyl-glicol.

1154. Propiedades —Son por lo general líquidos de consistencia de jarabe, volátiles y solubles en el agua; sus propiedades son las mismas que las de los alcoholes monodinamos con la sola variante de que el número de reacciones que producen por la acción de los agentes químicos es doble. Los metales alcalinos pueden sustituir á dos átomos de hidrógeno dando compuestos que sirven después para preparar ciertos derivados de los glicoles; con los ácidos producen los éteres correspondientes, con el clorhídrico y bromhídrico dan clorhídricas y bromhídrinas, es decir, oxicloruros ú oxibromuros de radicales hidrocarbonados y no los éteres clorhídricos y bromhídricos del glicol; estos se forman por la acción del pentacloruro ó del pentabromuro de fósforo; con los cuerpos oxidantes dan ácidos didinamos.

Los éteres de los glicoles se suelen nombrar de dos maneras; con un nombre genérico que es el del glicol, seguido del nombre específico del àcido que les forma (etil-glicol, ó simplemente glicol, monoacético, amilglicol diácético); otras veces el genérico le forma el específico del àcido cambiando su terminación ico por ina y el específico es el del glicol en gentivo (mono-acetina del etil-glicol, diacetina del amil glicol).

1155 Preparación.—Se preparan descomponiendo por un álcali sus éteres acéticos, obtenidos à su vez tratando los cloruros de los glicoles por el acetato argéntico ó el potásico; también se forman los glicoles, aunque en pequeña cantidad, por la acción del agua oxigenada sobre los hidrocarburos didinamos.

1156. Clasificación.—Se dividen en las mismas séries que

los hidrocarburos de donde se derivan.

1157. Glicol etilénico ú ordinario ó etil-glicol.-C₂H₆O₂.

—Descubierto por Wurtz en 1856. Es liquido, algo espeso, incoloro, inodoro, de sabor azucarado, su densidad 1,125, soluble en el agua y en el alcohol y poco en el éter, hierve à 197°, 5 y destila sin alterarse, por una oxidación lenta el glicol dá dos aldehidos uno de la fórmula C₂H₄O₄ (aldehido glicólico) y otro C₂H₂O₂ (glioxal); el negro de platino le oxida rápidamente formando ácido glicólico (C₄H₄O₃) primero y después ácido oxálico (C₂H₂O₄) separándose agua; también se transforma en ácido oxálico por la acción de ciertos oxidantes, como el ácido nitrico; el gas ácido clorhidrico le transforma en agua y glicol monoclorhidrico ó clorhidrina del glicol (C₂H₅ClO), cuerpo neutro que se produce también tratando el carburo dihidrico por el ácido hipocloroso; con el ácido acético, como con todos los ácidos monobásicos, forma dos éteres que reciben el nombre de glicoles monoacético y diacético.

Se prepara tratando el bromuro ó el yoduro de etileno por el acetato de plata ó el de potasio y descomponiendo por la potasa el biacetato de etileno que resulta, para que se forme acetato potásico y el

glicol; $C_2H_4Br_2 + 2C_2H_5O_2Ag = 2BrAg + (C_2H_5O_2)2C_2H_4$ bromuro de etileno. acetato argéntico. biacetato de etileno.

 $\begin{array}{l} (C_2H_3O_2)_2C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_3O_2K + C_2H_6O_2\\ \text{biacetato de etileno.} \end{array}$

Es un cuerpo que no ha recibido aplicaciones hasta ahora. Los demás glicoles no tienen importancia.

Alcoholes tridinamos.

1158. Glicerinas.—Estos alcoholes se derivan de los hidrocarburos saturados en los que tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por tres moléculas de exhidrilo. Pueden fórmar tres séries de eteres según que se sustituya en ellos uno, dos ó tres átomos de hidrógeno, ó una, dos ó tres moléculas de oxhidrilo, por una, dos, ó tres del radical de un ácido.

A cada alcohol monodínamo debe corresponder una glicerina, puesto que estas se diferencian de aquellos en que tienen dos átomos mas de oxígeno; sin embargo, hasta ahora las únicas que se conocen bien son las del alcohol propilico ó propil-glicerina ($C_5H_8O_5$) y la del amilico ó amil-glicerina ($C_5H_4O_5$); por eso no es posible dar mas generalidades de este grupo de cuerpos á los que puede aplicarse cuanto se diga de la propil-glicerina.

Se nombran anteponiendo ó posponiendo al nombre genérico glicerina, el del alcohol à que se refieren: por ejemplo, propil-glicerina ó glicerina propilica.

GLICERINA .- C3H8O3.

1159. HISTORIA Y SINONIMIA.—Scheele descubrió este cuerpo en 1779 en el líquido resultante de tratar ciertas grasas por el óxido plúmbico en presencia del agua, y le llamó principio dulce de los aceites. En 1823 Chevreul demostró que la glicerina es un producto constante de la saponificación de las grasas. Los trabajos de diferentes químicos, pero muy particularmente los de Berthelot, demostraron que este cuerpo debe ser considerado como un alcohol triatómico.

Se le conoce además con los nombres de hidrato de óxido de glicerilo ó de propil-glicerilo, alcohol glicérico, glicerina normal, ordinaria, propílica, etc.

1160. **Propiedades**.—Es un liquido espeso, incoloro, inodoro, de sabor azucarado, su densidad 1,26 á + 15°, soluble en el agua y en el alcohol y casi insoluble en el éter y en el cloroformo, es un disolvente neutro de gran número de cuerpos inorgánicos y orgánicos, como el bromo, el yodo, el gas sulfhídrico, algunos óxidos metálicos, varias sales metálicas y de alcaloides, etc.; sometida á una temperatura inferior á 0°, cristaliza, se funde á 17° y hierve á 280°, pero se descompone en parte cuando se intenta destilarla, á no ser que se haga en el vacío; los productos de su descomposición por el calor son, en primer lugar, la glicerina anhidra, despues la acroleina ó aldehido alflico (C₅H₄O), cuerpo volátil, ácre y que escita el lagrimeo, y por último, una porción de compuestos pirogenados, entre los que hay gases combustibles. El hidrógeno naciente y en general los agentes reduc-

tores, dan con la glicerina vários derivados correspondientes á las sé ries propílica y alílica; con los cuerpos halógenos dá derivados por sustitución, por la acción de los cuerpos oxidantes podrá formar tres aldehidos á saber: $C_5H_6O_5$ — $C_5H_4O_5$ — $C_5H_2O_5$ que no han sido obtenidos aún; con el oxigeno y muchos cuerpos oxidantes dá ácido glicérico $(C_5H_6O_4)$; los metales alcalinos actúan sobre ella sustituyendo á parte de su hidrógeno que se desprende.

Los ácidos en general forman con la glicerina los éteres correspondientes conocidos con el nombre genérico de *glicéridos*, algunos de los cuales son muy importantes.

El ácido clorhídrico dá tres éteres que son la monoclorhidrina ($C_5H_6O_2$,CIH) la diclorhidrina (C_5H_4O ,2CIH) y la triclorhidrina (C_5H_2 ,3CIH). Con los oxácidos monobásicos dá otros tres éteres; á esta clase corresponden la trinitina ó nitroglicerina y la mono, bi y triacetina ó sean los tres éteres que forman con el ácido acético.

Los álcalis y otros óxidos metálicos se disuelven en la glicerina formando compuestos solubles en el agua é insolubles en el alcohol absoluto; á esto se debe indudablemente la propiedad que tiene esta sustancia, como muchos azúcares, de impedir la precipitación de ciertos óxidos metálicos por medio de la potasa, cuando á sus sales se las añade glicerina.

- 1161. Preparación.—Se prepara saponificando las grasas por el óxido de plomo y separando el jabón de plomo, queda en las aguas madres la glicerina; se tratan estas por gas sulfhídrico para separar el óxido de plomo que haya disuelto, se filtra y el líquido se concentra hasta consistencia de jarabe. Puede formarse por procedimientos sintéticos.
- 1162. APLICACIONES.—Se emplea en los laboratorios como disolvente; es muy usado en Medicina; se usa para enmascarar el sabor de ciertos vinos alterados, para impedir la desecación de las arcillas empleadas para moldear algunos objetos etc.

Nitroglicerina.—El ácido nítrico diluido oxida á la glicerina transformándola en ácido glicérico, pero cuando se le hace actuar muy concentrado, como sucede vertiéndola poco à poco sobre una mezcla enfriada de dicho ácido y del sulfúrico y añadiendo despues agua, se precipita la trinitroglicerina (C₃H₅(NO₂)₃O₅) ó sea el trinitrato de glicerilo (C₃H₅(NO₃)₃) descubierto por Sobrero en 1847; es un cuerpo oleaginoso, amarillento, de sabor azucarado, insoluble en el agua, volátil, produciendo su vapor cuando se le respira un dolor violento de cabeza, porque es muy venenoso; por el calor, por los choques y á veces

sin causa apreciable, detona violentamente, por lo que es un cuerpo muy peligroso de manejar; por su gran poder explosivo se la emplea para trabajar las minas y para otros usos, mezclada con un cuerpo

inerte, cuya mezcla recibe el nombre de dinamita (1).

No están conformes los químicos acerca de la constitución de la nitroglicerina, pues mientras unos la consideran como un derivado nitrado de la glicerina, otros creen que es un éter nítrico de este alcohol, por lo cual la denominan *trinitrina*, fundándose en razones muy atendibles.

La Medicina homeopática emplea la nitroglicerina con el nombre de glonoina.

Eteres de la glicerina.

(Gliceridos.)

- 1163. HISTORIA.—Chevreul (1823) como consecuencia del estudio de la saponificación, comparó las sustancias neutras que constituyen las grasas con los éteres compuestos, puesto que así como estos tratados por un álcali producen una sal del ácido que forma el éter y se regenera el alcohol, de la misma manera cuando se tratan aquellas por los álcalis, es decir, cuando se saponifican, se forma una sal alcalina del ácido de la grasa (jabón) y se separa glicerina. Las ideas de Chevreul fueron confirmadas por otros químicos y sobre todo por los trabajos de Berthelot que ha conseguido formar por síntesis muchos éteres de la glicerina y entre ellos los que constituyen las grasas naturalos.
- 1164. Constitución y divisiones.—La glicerina, como alcohol tridínamo que es, contiene tres moléculas de oxhidrilo cuyo hidrógeno puede ser reemplazado por los radicales de los ácidos para formar los éteres correspondientes; de estos serán neutros los que resulten de la sustitución de todo el hidrógeno de los tres oxhidrilos. Si el ácido que se hace reaccionar sobre la glicerina es un hidrácido, resultarán los eteres haloideos, si es un oxácido, los éteres anfideos ó anfígenos, de los que algunos de ellos pueden ser ácidos, y si son dos ó tres ácidos diferentes, los éteres mixtos.

Son muy numerosos los èteres glicéricos que se conocen y muchos mas los que se conciben teóricamente; algunos son de grande interés porque su mezcla constituye las grasas naturales.

1165. Nomenclatura.—Los éteres glicéricos se llaman glice-

⁽¹⁾ La dinamita fué inventada en 1867 por el ingeniero sueco Novel, y está constituida generalmente por tres partes de nitroglicerina y una parte de ciertas sustancias inertes, como la llamada tierra de infusorios, ladrillo pulverizado etc.; su transporte no es muy peligroso; lo que ofrece mas peligro es la fabricación de la nitroglicerina.

ridos. Su nombre particular se forma con el del ácido que entra á contituirles dándole la terminación ina, así se dice: clorhidrina, nitrina, estearína, oleina, etc. Cuando se quiere expresar el número de moléculas de ácido que intervienen en su formación, se antepone á dichos nombres las particulas mono, bi ó di y tri (monoclorhidrina, diacetina, triestearina) y cuando son mixtos su nombre se forma uniendo el de los dos ó tres ácidos que les constituyen (aceto-butirina, aceto-valero-palmitina). Los éteres ácidos se nombran con una palabra compuesta del nombre específico del ácido y del de la glicerina, cambiando la terminación ina por ico (ácido sulfoglicérico, ácido fosfoglicérico).

- abundantes en la naturaleza, como la triestearina, la trimargarina, la trioleina, la tributirina, la focecina, etc., que generalmente se denominan solamente estearina, margarina, oleina, etc. Se les encuentra en el reino vegetal, principalmente en las semillas, algunas en el pericarpio del fruto-y otras, aunque raras, en la raiz (la triacetina existe en el aceite extraido del evonymus europœus); en el reino animal las grasas están contenidas en las areolas del tejido adiposo.
- 1167. Propiedades. Los éteres glicéricos se presentan generalmente en el estado líquido ó en el sólido, los formados por ácidos volátiles son por regla general líquidos, incoloros ó blancos, inodoros cuando están puros, algunos, como la tributirina ó butirina natural, tienen olores especiales, son insípidos la mayor parte, aunque les hay que tienen un sabor más ó menos amargo y picante, unos son más densos y otros menos que el agua, muy pocos se disuelven en esta, siendo más solubles en el alcohol y sobre todo en el éter, algunos se volatilizan sin descomponerse à la presión ordinaria (clorhidrina, trinitrina ó nitroglicerina, diacetina), otros no lo hacen sinó en el vacío barométrico (oleina, estearina), la mayor parte se descomponen por la acción del calor á unos 300°, dando diversos productos pirogenados, entre los que se hallan algunos ácidos grasos volátiles y la acroleina. De las propiedades quimicas de estos cuerpos la que más interés ofrece es la transformación que experimentan por la acción de ciertos agentes hidratantes, desdoblándose en un ácido y en glicerina; este desdoblamiento recibe el nombre de saponificación.
- 1168. Saponificación Los agentes que la producen son los álcalis y ciertos óxidos metálicos, los carbonatos alcalinos, el vapor de agua, los ácidos enérgicos, el jugo pancreático, algunos fermen-

tos, etc. En la que se verifica por los álcalis libres ó sus carbonatos y por los óxidos metálicos en presencia del agua, que es la saponificación propiamente dicha, se forma una sal del ácido que contiene el éter, que cuando es graso recibe aquella el nombre de *jabón*, y además glicerina, en cuya reacción se fijan los elementos del agua:

$$(C_{18}H_{\overline{55}O_{\underline{9}})_{\underline{5}}(C_{\overline{5}}H_{\underline{5}})^{***} + \underbrace{3M'OH}_{\substack{\text{hidrato} \\ \text{metalico.}}} = \underbrace{3C_{18}H_{\overline{55}O_{\underline{9}}M'} + C_{\overline{5}}H_{\underline{8}}O_{\underline{5}}}_{\substack{\text{oleato metalico} \\ (jabbn)}} + \underbrace{C_{5}H_{\underline{8}}O_{\underline{5}}}_{\substack{\text{oleato} \\ \text{plicerina.}}}$$

generalizando se dá también el nombre de saponificación á la acción que ejercen los hidratos metálicos sobre todos los éteres.

Cuando los cuerpos grasos se someten á la acción del vapor acuoso á temperaturas elevadas, que pueden llegar á 300°, se desdoblan igualmonte en ácido graso y glicerina, fijando tres moléculas de agua:

$$(C_{18}H_{55}O_{2})_{5}(C_{5}H_{5})$$
" + $3H_{2}O = 3C_{18}H_{56}O_{2} + C_{5}H_{8}O_{5}$ triestearina. acido esteárico. glicerina,

El ácido sulfúrico y algunos otros ácidos enérgicos pueden también saponificar á los éteres de la glicerina produciendo en último término su desdoblamiento en ácido y glicerina; esta saponificación ha recibido el nombre de sulfúrica.

La pancreatina del jugo pancreático saponifica completamente las grasas en poco tiempo; este hecho tiene importancia en la Fisiología.

Bajo la influencia de ciertos fermentos y de la humedad atmosférica se verifica también la descomposición lenta de los éteres glicéricos, pero la acción continúa y se oxidan no solo los ácidos grasos, sobre todo el oléico, sinó también la misma glicerina, hecho que explica lo que se llama enranciamiento de las grasas.

1169. Preparación.—Los gliceridos que se hallan contenidos en las grasas naturales se separan unos de otros recurriendo á su diferente solubilidad en ciertos disolventes, como el alcohol, el éter, etc., ó utilizando sus diversos puntos de fusión; esta separación es difícil conseguir que sea completa.

Berthelot ha conseguido preparar sintéticamente no solo los que se encuentran en las grasas naturales, sinó otros muchos, para lo cual ha hecho actuar directamente los ácidos sobre la glicerina en vasijas cerradas y á una temperatura más ó menos elevada; según las cantidades que de unos y otros actúen, así se obtienen las diversas clases de éteres.

1170. APLICACIONES. - Los éteres glicéricos de ácidos inorgánicos no

han recibido hasta ahora muchas aplicaciones, hecha excepción de la trinitrina (nitroglicerina); son más usados los de ácidos orgánicos, sobre todo sus mez clas ó sean las grasas.

Estudio particular de algunos glicéridos.

1171. Estearina (triestearina).—(C18H25O2)2C2H5.—Existe en un gran número de grasas tanto vegetales como animales y sobre todo en el sebo de carnero. Se presenta en escamas blancas nacaradas, sin olor ni sabor cuando está pura, frágil, soluble en el alcohol absoluto hirviendo, insoluble en el que contiene agua, soluble también en el éter hirviendo; de estas disoluciones se precipita por enfriamiento; se funde à unos 64°,2 (la obtenida artificialmente por Berthelot no se funde hasta 71º) y cuando se solidifica tiene el aspecto de la cera blanca; los álcalis la desdoblan en ácido esteárico y glicerina. Se extrae del sebo de carnero por medio de los disolventes, pero nunca se consigue tenerla completamente pura; también se ha preparado por síntesis para lo cual se calientan à 200º en un tubo cerrado, durante 36 horas, partes iguales de ácido esteárico y de glicerina, se forma la monoestearina que calentada á su vez durante 3 horas á 270º en un tubo cerrado, con 20 veces su peso de ácido esteárico, se transforma en triestearina.

1172. Oleina (trioleina, elaina).—(C₁₈H₃₅O₂)₃C₃H₅.—Constituye la mayor parte de los aceites no secantes y se encuentra además en todas las grasas animales. Es liquida, trasparente, de aspecto oleaginoso, amarillenta, inodora é insipida, menos densa que el agua, insoluble en esta y poco soluble en el alcohol; por la acción del calor se descompone dando, entre otros productos, ácido sebácico y acroleina; se oxida lentamente en contacto del aire, enranciándose; los oxidantes enérgicos, como el ácido nítrico, la transforman en varios ácidos; el peróxido de nitrógeno ó el nitrato mercurioso la convierten en elaidina, cuerpo sólido fusible á 32º isómero de la oleina (Boudet). Se extrae del aceite común sometiéndole primero á descensos de temperaratura para separar las grasas sólidas que contiene y tratando el residuo por el alcohol; se la ha obtenido también por sintesis.

1173. Margarina ó palmitina. $-(C_{16}H_{31}O_2)_3C_4H_5$. —La margarina y la palmitina fueron consideradas como dos sustancias diversas hasta que los trabajos de Heintz demostraron que la llamada margarina no era más que una mezcla de estearina y de palmitina.

Existe en el aceite de palma, en la cera del Japón y mezclada con la estearina y la oleina en la mayor parte de las grasas naturales. Es sólida, cristaliza en cristales pequeños poco solubles en el alcohol, más solubles en el éter, se funde á 61º y presenta el fenómeno de la sobrefusión no solidificándose hasta los 45º. Se puede extraer del aceite común sometiéndole á la congelación, esprimiéndole después, tratando el residuo por alcohol hirviendo y la parte insoluble en él por éter para cristalizarla varias veces; se extrae tambien del aceite de palma sometiéndole á una fuerte presión.

1174. Lecitinas. Son éteres de la glicerina constituidos por los ácidos esteárico, margárico ú oléico y el ácido orthofosfórico. El formado

por el ácido esteárico, éter diesteárico-fosfórico $C_5H_2(C_{18}H_{56}O_2)_2PhO_4H_5$ funciona como un ácido bibásico y se combina con la neurína $(C_5H_{15}O_2N)$ base orgánica, separándose una molécula de agua, para formán la lecitina.

Lecitina. — $C_{44}H_{90}O_9$ NPh. — Indicada su existencia en el cerebro por Vauquelín; se encuentra además en los nervios, en la bilis en los gló-

bulos de la sangre, en la yema del huevo, en las carpas, etc.

Se presenta en una masa cérea que se hincha en el agua sin disolverse en ella, soluble en el alcohol y en el éter, es muy alterable y lo mismo sus combinaciones, su clorhidrato disuelto en alcohol y hervido con agua de barita, dá palmitato ú oleato báricos, la sal de bario del ácido fosfoglicérico (C₅H₉O₆Ph) y queda en disolución neurina.

Se prepara tratando la yema del huevo por una mezcla de alcohol y de éter hasta que no disuelva nada, se filtra y evapora el líquido para desalojar todo el éter, se le adiciona alcohol hasta que no produzca más precipitado y el líquido amarillo trasparente que resulta se trata por cloruro platínico formándose un precipitado de cloruro doble de platino y de lecitina, que se ataca por el hidrógeno sulfurado, quedando libre el clorhidrato de lecitina, que se descompone por el óxido argéntico.

Los demás glicéridos que se encuentran en las grasas naturales

son menos importantes.

Sustancias grasas naturales.

1175. Su división, propiedades generales y extracción.—Ya se ha dicho que están constituidas por mezclas en cantidades variables de ciertos glicéridos y muy particularmente por los que se acaban de exponer. También se ha dicho cómo se hallan en la naturaleza (1166).

Se han dividido en varias clases; se llaman aceites cuando predomina en ellas la oleina y reciben el nombre de grasas, sebos y mantecas cuando están constituidas más principalmente por la estearina y la margarina ó cuando contienen algún glicérido especial y también se-

gún su mayor ó menor consistencia.

Los aceites se dividen en secantes y no secantes; los primeros reciben este nombre porque por la acción del oxígeno del aire se van espesando poco á poco, terminando por convertirse en masas amarilentas, trasparentes, algo elásticas, parecidas á barnices blandos, por cuya cualidad se las utiliza en la pintura al óleo; entre estos pueden citarse el aceite de lino ó de linaza, el de nueces, el de ricino, etc. Los grasos ó no secantes adquieren por la acción del oxígeno del aire color más claro, olor desagradable, sabor ácre y no se solidifican (enranciamiento); el tipo de estos aceites es el de olivas ó aceite común, à cuyo lado figuran el de almendras dulces, el de cacahuetes, el de colza, etc.

Sus propiedades son las que se han consignado al estudiar los éteres glicéricos en general y algunos de ellos en particular, debiéndose tener presente que algunas, como el punto de fusión y la acción de los disolventes, dependen de las proporciones relativas en que se hallan

los principios grasos que las forman.

Su extracción se verifica sometiendo á presiones más ó menos fuer-

tes los materiales que las contienen, unas veces á la temperatura orudinaria y otras á temperaturas superiores á esta; también se extraen por la acción de ciertos disolventes y por fusión. Rara vez resultan puras las grasas extraidas como se ha dicho, siendo necesario para unchos usos someterlas á una purificación más ó menos completa, ya por filtración, ya por los disolventes, ya por ciertos agentes químicos.

1176. Aplicaciones.—Las aplicaciones de las grasas naturales son muy numerosas tanto en la economía doméstica, como en las artes y en la industria; en esta se emplean para la fabricación de las bujías esteáticas y de los jabones.

Las bujías estádricas están constituidas por ácido esteárico con algo de ácido margárico ó palmítico, obtenidos por la saponificación de la estearina y margarina contenidas en los sebos ó en el aceite de palma. Esta saponificación puede efectuarse por la cal ó por el ácido sulfúrico concentrado; hoy el procedimiento más seguido consiste en combinar la saponificación sulfúrica con la destilación de los ácidos grasos por el vapor de agua calentado á 350°. Se hace la separación del ácido oléico por presión, quedando los ácidos sólidos que purificados se les funde y vierte en moldes en cuyo eje está colocada la mecha de algodón que se ha humedecido préviamente en una disolución poco concentrada de ácido bórico,

Los jabones son las sales de los ácidos grasos que resultan cuando se saponifican por ciertas bases los éteres glicéricos formados por dichos ácidos (1168) las bases que se emplean para fabricarles son, la sosa, si se quiere obtener jabones duros, ó la potasa si se quiere tener jabones blandos; las grasas que se emplean en su fabricación son los aceites de olivas, de cacanuetes, de cañamones, etc. y á veces el sebo y otras. La saponificación se efectúa generalmente á temperatura elevada y con lejías alcalinas de diversas concentraciones. Los detalles de la fabricación de bujías y de jabones pueden verse en las obras de Química aplicada.

Los emplastos son jabones de base de plomo; el llamado emplasto simple se prepara calentando una mezcla de partes iguales de aceite de olivas, agua y litargirio.

Alcoholes tetradinamos y pentadinamos.

1177. Alcoholes tetradínamos.—Reciben el nombre genérico de eritritas porque el tipo de ellos es la eritrita $(C_4H_{10}O_4)$; contienen un átomo más de oxígeno que las glicerinas y forman éteres, que por analogía con los gliceridos ó éteres de la glicerina, se ha propuesto denominarlos eritridos.

Es tan pequeño el número de cuerpos comprendidos en este grupo y estos tan poco importantes, que no es posible detenerse á expo-

nerlos en una obra elemental.

1178. Alcoholes pentadínamos.--Se han considerado como tales dos principios azucarados, la pinita y la quercita, cuya fórmula es $C_6H_{12}O_5$ que dan derivados análogos á los de la glicerina. Son muy poco importantes.

Alcoholes hexadinamos.

1179. Cuerpos incluidos en este grupo.—Se incluyen en este grupo aquellas sustancias que tienen la propiedad de poder formar seis éteres con cada ácido monobásico; estos derivados rege-

neran los cuerpos que les formaron cuando se les somete á la acción de ciertos agentes hidratantes; contienen seis átomos de oxígeno.

Se conocen dos la manita y la dulcita.

existe en el maná, sustancia segregada por el fraxinus ornus y el rotundifolia. Cristaliza en prismas romboidales de aspecto sedoso, incolora, inodora, sabor ligeramente dulce, se disuelve en 6,5 veces su peso de agua á+18°, soluble en el alcohol hirviendo é insoluble en el éter; el calor la descompone, perdiendo à 200° una molécula de agua y transformándose en manitana (C₆H₁₂O₅); oxidándose bajo la influencia del negro de platino se transforma primero en aldehido manitico (manitosa) isómero de la glucosa y despues en ácido manitico (C₆H₁₂O₇); con el ácido nútrico dá ácido sacárico (C₆H₁₀O₈). Se prepara disolviendo el maná en agua, clarificando la disolución con la clara de huevo dejando enfriar el líquido después de colado por un paño de lana, para que cristalize la manita, cuyos cristales se descoloran con carbón de huesos. Puede optenerse artificialmente hidrogenando la glucosa por medio de la amalgama de sodio en presencia del agua.

1181. Dulcita— $C_6H_{14}O_6$ —Existe en el *melampyrum nemorosum*. Cristaliza en prismas romboidales oblicuos, su sabor es ligeramente dulce, muy soluble en el agua é insoluble en el alcohol absoluto y en el éter, su densidad es 1,47, se funde à 182° y à 200° pierde una molécula de agua y se transforma en *dulcitana*; el àcido nítrico la transforma en ácido *múcico* ($C_6H_{10}O_8$). Se prepara tratando por agua hirviendo un maná procedente de Madagascar; cristaliza por enfriamiento.

1182. Derivados de los alcoholes hexadínamos.— Estos alcoholes perdiendo dos átomos de hidrógeno se transforman en glucosas, grupo de cuerpos que pueden ser por lo tanto considerados como los primeros aldehidos de dichos alcoholes; las glucosas y otros cuerpos congeneres á ellas constituyen el grupo de sustancias conocidas con el nombre de azúcares.

AZÚCARES.

1183. Caractéres generales y división.—Son sustancias neutras, de sabor dulce, cuya propiedad más característica es la de experimentar directa ó indirectamente la fermentación alcohólica, en contacto de la levadura de cerveza. Están compuestas de carbono (6 átomos ó un múltiplo de 6) hidrógeno y oxígeno en la proporción necesaria para formar agua; por eso antes se les incluía en el grupo de cuerpos llamados hidratos de carbono.

El primer cuerpo que se conoció de este grupo fué el azúcar ordinario, cuyo nombre ha pasado á ser genèrico y se aplica á todas aquellas sustancias que tienen con él analogías. En efecto, sometidos á la acción de los oxidantes obran como reductores enérgicos; las transformaciones que experimentan en contacto de los ácidos concentrados

581

y de los álcalis son análogas y todos fermentan con más ó menos facilidad.

Teniendo en cuenta las analogías y las diferencias que se observan entre los cuerpos incluidos en este grupo, se han dividido en tres géneros de los que son los tipos, el azúcar de uva ó glucosa, el de caña ó sacarosa y el de leche ó lactosa, por lo que generalizando, reciben dichos tres géneros los nombres de glucosas, sacarosas y lactosas.

1184. Glucosas.—C₆H₁₉O₆.—Reciben este nombre (derivado del griego y que significa dulce) aquellos azúcares caracterizados entre otras propiedades, por descomponerse en contacto de los álcalis á la temperatura ordinaria ó á la de 100°, por reducir las sales cúpricas de ácido orgánico y sobre todo el tartrato cúprico-potásico, y principalmente por fermentar directámente en contacto de la levadura de cerveza. Las glucosas pueden ser consideradas como alcoholes hexadinamos y algunos de sus caractéres han servido de fundamento á esta opinión.

Los azúcares comprendidos en el género glucosa son: la glucosa ó azúcar de uva, la levulosa ó azúcar incristalizable, la manitosa, procedente de la oxidación de la manita, la galactosa, que resulta de la acción de los ácidos diluidos sobre la lactosa, la inosita ó azúcar de la carne muscular, la sorbina ó azúcar de las bayas del serbal, la eucalina, procedente de la fermentación de la melitosa, la arabinosa, resultado del desdoblamiento de la goma arábiga, y algún otro.

Debe tenerse presente que algunas de estas glucosas son tan análogas que más bién que cuerpos diferentes parecen estados alotrópicos de un mismo cuerpo, como sucede con la glucosa, la levulosa y la manitosa; en cambio hay otras que difieren tanto de las demás, que hasta las faltan algunos de los caractéres del grupo, como es el de no fermentar ni directa ni indirectamente, y la inosita no reduce al tartrato cúprico-potásico.

La más importante de todas es el azúcar de uva ó glucosa ordinaria.

GLUCOSA -C6H12O6.

1185. HISTORIA Y SINONIMIA.—Lowitz fué el primero que en 1792 demostró que el principio dulce de la miel es diferente del azúcar de caña: doce años después Proust estableció la diferencia entre esta y el azúcar de las uvas y de otros frutos, como los higos, las ciruelas, etc. A Kirchhoff y Braconot se debe la obtención de la glucosa artificialmente tratando el almidón y la celulosa por los ácidos diluidos. Se la conoce además con los nombres de azúcar cristalizable de la miel y de los frutos, azúcar de diabéticos, de fécula, etc.

- 1186. Estado en la naturaleza.—Existe en el reino orgánico, algunas veces muy pura, en las pasas y en todos los frutos maduros (1), en la miel de las abejas, en la orina de los diabèticos, etc.
- **1187. Propiedades.**—Se presenta en pequeñas masas mamelonadas, como las coliflores, que contienen una molécula de agua $(C_6H_{12}O_6+H_2O)$, opacas, blancas, inodoras y de sabor tres veces menos dulce que el azúcar de caña, su densidad 1,55, soluble en el agua pero menos que la sacarosa, en cambio es más soluble que esta en el alcohol; á la temperatura de 100° pierde la molécula de agua, á 144° se funde y á unos 170° se separa de ella otra molécula, transformándose en glucosana, que es una masa amorfa, incolora y que apenas tiene sabor dulce:

 $C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_6H_{10}O_5$, glucosana.

A mayor temperatura se descompone más completamente dando productos muy diversos entre los que se hallan los llamados compuestos caramélicos de este azúcar. La disolución de glucosa desvía á la derecha (dextrogira) el plano de polarización de la luz, hecho que se utiliza para la deferminación de este cuerpo por medio de los sacarimetros ópticos.

El hidrógeno naciente la transforma en manita y además en los alcoholes ordinario é isopropílico y en un ácido hexylico; en contacto del oxígeno del aire no se altera, á no ser que se haya adicionado algún álcali ó tierra alcalina, en cuyo caso su disolución absorbe el oxígeno tomando color pardo negruzco porque se transforma en los acidos glúcico ($C_6H_8O_4$) y melásico ($C_{12}H_{12}O_5$); esta reaccion es interesante porque sirve para caracterizar á la glucosa, diferenciándola de otros azúcares.

Con los cuerpos oxidantes, como el ácido nítrico, se convierte primero en ácido sacárico ($C_6H_{10}O_8$) y después en ácido oxálico ($C_2H_2O_4$); otros, como la mezcla de manganesa y ácido sulfúrico, la transforman en ácido fórmico y anhidrido carbónico.

Los ácidos calentados con la glucosa dan productos análogos á los

⁽¹⁾ Según Dehérain la glucosa se produce en las hojas de los vegetales después de formarse la materia colorante verde (clorofila); á espensas de la glucosa se forma el azúcar ordinario que en unión de aquella forma las féculas y la celulosa que se acumulan en los diversos órganos de los vegetales (Gerhardt y Berthelot).

que en iguales circunstancias producen la glicerina y la manita; los cuerpos neutros resultantes son verdaderos éteres de la glucosa y han recibido el nombre de *glucósidos*, por analogía con los glicéridos, y como estos, pueden saponificarse; de ellos se dará una idea general como apéndice al estudio de los azúcares. En estos hechos se fundó Berthelot para considerar á la glucosa como un alcohol.

Con las bases forma compuestos parecidos á los etilatos, muy alterables por la gran tendencia que tienen á oxidarse. Con la cal dá ácido glúcico y sacarina, sustancia isómera del azúcar de caña. (Peligot).

Se combina directamente con algunas sales, como el cloruro sódico con el que forma un compuesto que cristaliza en prismas exagonales; otras sales se reducen con gran facilidad cuando se las calienta con glucosa; tal sucede con las de bismuto, las de oro, las argénticas, las mercúricas. las cúpricas, etc.; algunas de estas reducciones sirven para caracterizar á la glucosa porque son muy sensibles; de ellas la mas importante es la de las sales cúpricas, en presencia de los álcalis, hecho descubierto por Trommer, que se utiliza para determinar cualitativa y cuantitativamente este azúcar aunque se halle en cantidades muy pequeñas.

Las glucosas pueden unirse unas con otras y formar compuestos mixtos que son principios azucarados que se diferencian de la glucosa en media molécula de agua, lo mismo que ciertos éteres se diferencian de los alcoholes respectivos:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$$
 glucosa. levulosa. sacarosa.

Los fermentos hacen experimentar á la glucosa várias fermentaciones, como la alcohólica, la lúctica, la butirica y la viscosa.

La alcohólica la experimenta por la acción de la levadura de cerveza, que la transforma en alcohol etílico y anhidrido carbónico (1102) Se producen además, segun lo ha demostrado Pasteur, algo de ácido sucínico y de glicerina.

La láctica por la acción de una mezcla de caseina y de carbonato cálcico, produciendose ácido láctico ($C_5H_6O_5$) que queda unido con la cal, y cuya fórmula es la mitad de la de aquella; es decir, que en esta fermentación se verifica un cambio isomérico.

La butirica se verifica cuando se prolonga la anterior, transformándose el lactato de cal que se forma primero, en butirato, desprendiéndose hidrógeno y anhidrido carbónico.

La viscosa es producida por la levadura hervida préviamente ó por la albúmina del, huevo; en esta fermentación se forma manita y una sustancia mucilaginosa de composición igual á la de las gomas y que dá viscosidad al líquido.

1188. **Preparación.**—Se la puede extraer de los frutos ácidos, de la miel y de la orina de los diabéticos, ó bien prepararla por la acción de los ácidos diluidos sobre las féculas y otras sustancias.

De los frutos se extrae tratando el zumo de estos por creta para neutralizar los ácidos que contienen, decantando el líquido y concentrándole hasta 20° B é. para que cristalicen las sales de cálcio; separadas estas, se concentran las aguas madres hasta 45° y se deja cristalizar. Se la purifica disolviéndola en agua, filtrando por carbón animal y cristalizándola nuevamente.

De la miel, tratándola por alcohol frio para disolver la levulosa y purificando el resíduo constituido por glucosa, por repetidas cristalizaciones en agua ó en alcohol caliente.

De la orina de los diabéticos, concentrándola en baño de maria hasta consistencia de jarabe y adicionando alcohol para que cristalice mejor.

La industria prepara grandes cantidades de glucosa sacarificando las féculas por los ácidos sulfúrico y clorhídrico diluidos, para lo cual se calientan de 30 á 40 minutos, por medio del vapor acuoso recalentado, 1000 partes de agua que contengan 7 de ácido sulfúrico de 66°, con 330 partes de fécula diluida en su peso de agua tibia, que se van agregando poco á poco; se adiciona despues creta para saturar el ácido sulfúrico, se decanta para separar el sulfato cálcico insoluble, se concentra el líquido hasta que marque 41° Bé. y se deja que cristalice la glucosa. Con el ácido clorhídrico los líquidos toman menos color.

por los líquidos cupro-alcalinos.—Los que se emplean con este objeto son varios, pero el mas usado de todos es el de Fehling, que se prepara disolviendo 40 gramos de sulfato cúprico cristalizado y puro, en 160 gramos de agua: por otra parte se disuelven 160 gramos de tartrato neutro de potasio ó de tartrato potásico-sódico (sal de Seignete) en la menor cantidad posible de agua; se mezclan las dos disoluciones, se agregan de 600 á 700 gramos de lejía de sosa de 1,12 densidad y por último el agua necesaria hasta completar 1154,4 c. c. á 15º de temperarura; cada 10 c. c. de este líquido representan 5 centígramos de glucosa seca. Calentando un líquido que se sospecha contiene glucosa (zumo de

uvas ó de otros frutos, orina de diabéticos. etc.) con un poco del reactivo anterior, el color azul de este desaparece y se forma un precipitado amarillo rojizo de óxido cuproso hidratado (\$4.2) tanto mas abundante cuanta mayor sea la cantidad de glucosa: si se opera con cantidades conocidas del líquido y del reactivo Fehling, se podrá averiguar la cantidad de glucosa que hay en un volúmen conocido de aquel.

También pueden demostrarse pequeñas cantidades de este azúcar por medio del nitrato de bismuto; calentando el líquido sospechoso, adicionado de potasa, con la disolución de aquella sal, se produce un precipitado negro de bismuto reducido.

1190. APLICACIONES.—En los laboratorios se emplea como agente reductor; en la fabricación de líquidos alcohólicos, como la cerveza y otros; para mejorar los vinos fabricados con uvas poco maduras; algunas veces la utilizan

los confiteros para preparar ciertos productos.

1191. Levulosa. (azúcar de frutos) C₀H₁₂O₆.—Existe en la miel, en los frutos ácidos y en el azúcar de caña invertido, mezclada con la glucosa. Se presenta en forma de un jarabe espeso incristalizable, por lo que se la dá el nombre de azúcar de frutos incristalizable, incoloro, de sabor mas dulce que la glucosa, muy soluble en el agua y delicuescente, soluble en el alcohol vínico, desvia á la izquierda el plano de polarización de la luz, de donde la viene su nombre; por la acción del calor pierde agua y se transforma en levulosana. Sus propiedades químicas son análogas á las de la glucosa, con la sola diferencia de alterarse mas fácilmenle por la acción de los ácidos y con mas dificultad por la de los ácalis y de los fermentos.

Se la extrae del azúcar invertido, tratando 10 gramos de este por 100 de agua y 6 de cal apagada, se agita la mezcla para que se forme glucosato de cal, líquido, y levulosato, sólido; se separan por filtración y se descompone este por el ácido oxálico; se forma oxalato cálcico insoluble y la levulosa queda en el líquido, que se concentra. También puede prepararse sacarificando por los ácidos diluidos la inu-

lina (fécula de las raices de inula, de dalia, etc). Las demás glucosas son menos importantes.

1192. Sacarosas.— $C_{i2}H_{i2}O_{i1}$.—Se dá este nombre á los azúcares cuyo tipo es el extraido de la caña de azúcar (saccharum officinale) y están caracterizados por no alterarse en contacto de los álcalis á la temperatura de 100° , no reducen las sales cúpricas y fermentan indirectamente en contacto de la levadura de cerveza.

Se considera á estos cuerpos como la reunión de dos glucosas con separación de agua, hecho que se demuestra por la especie de saponificación que experimentan cuando se hace actuar sobre ellos los ácidos diluidos ó los fermentos, como sucede, por ejemplo, con el azúcar de caña que se desdobla en glucosa y levulosa, y con la melitosa que

se transforma en glucosa y eucalina, fijando agua, cuerpos que despues pueden separarse fácilmente:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$
 sacarosa, glucosa, levulosa.

Los principales azúcares comprendidos en este grupo, son; la sacarosa ó azúcar de caña, la trehalosa que existe en el cornezuelo de centeno y en el maná llamado trehala, la melitosa ó azúcar del maná del Eucalyptus y la melecitosa, procedente del maná del Larix europea.

El mas importante de todos es el azúcar de caña ó sacarosa ordinaria.

- empleó como medicamento; se la supone originaria de las Indias orientales, de donde se importó á Europa el cultivo de la caña que la produce y los españoles le introdujeron en América. A mediados del siglo pasado demostró Marggraf que existía la sacarosa en las remolachas y en 1796 Achard hizo en Silesia los primeros ensayos para extraerla, habiendo progresado tanto esta industria que la de algunos paises compite con la de la caña; después se la ha hallado en otros productos vegetales de donde se la extrae también. Se conoce este azúcar además con los nombres de azúcar de caña, de remolacha, de arce, de sorgho, etc.
- 1194. Estado en la naturaleza.—Es muy abundante en el reino vegetal; se halla en la caña de azúcar y en los tallos de otras gramíneas, en las remolachas, en el arce sacarino, en las palmeras, en el abedul y en otra porción de vegetales.
- 1195. Propiedades.—Cristaliza en prismas oblícuos romboidales con facetas hemiédricas, incoloros, inodoros, de sabor dulce característico, su densidad 1,606, muy duros (azúcar piedra ó cande), fosforescentes cuando se rompen en la oscuridad, se disuelve en la tercera parte de su peso de agua fria formando un líquido espeso (jarabe simple) y su solubilidad es mayor en el agua caliente, es insoluble en frio en el alcohol absoluto, pero 100 partes de este líquido hirviendo disuelven 1,25 de sacarosa; el alcohol hidratado la disuelve en mayor cantidad; es insoluble en el éter. A 160° se funde en un líquido viscoso y trasparente que por enfriamiento se transforma en una masa sólida, amorfa y vítrea, conocida vulgarmente con el nombre de caramelo y que ha recibido tambien el de azúcar de manzana ó de cebada, porque se solia añadir un poco de zumo de manzana ó de cocimiento de cebada para que conservase la trasparencia. Some-

tida la sacarosa durante algun tiempo à una temperatura de 160º à 161º se desdobla en glucosa y levulosana:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

sacarosa. glucosa. levulosana.

Entre 190° y 220° pierde agua y se transforma en una masa amorfa, parduzca, amarga, soluble en el agua, llamada caramelo por los químicos, y que contiene los principios denominados caramelana, caramelena y caramelina; á mayor temperatura se quema completamente, dá humos de olor característico y deja un carbon esponjoso y brillante (531). Es dextrogira, es decir, desvia á la derecha el plano de polarización de la luz.

Los ácidos enérgicos diluidos la convierten, lentamente en frio y rápidamente por la ebullición, en una mezcla de cantidades iguales de glucosa y levulosa, que constituye lo que se llama azúcar invertido, porque se hace levogira, es decir, se invierte su poder rotatorio; el ácido nítrico la transforma primero en ácido sacárico y despues en oxálico; hirviendo por bastante tiempo este azúcar con los ácidos sulfúrico ó clorhídrico diluidos en agua toma color oscuro transformándose en ácido glúcico, despues en ácido apoglúcico ($C_{24}H_{26}O_{15}$) y por último, en compuestos análogos al ácido úlmico ($C_{18}H_{34}O_{17}$) y á la ulmina ($C_{48}H_{28}O_{14}$); el sulfúrico concentrado la carboniza; una mezcla de los ácidos sulfúrico y nítrico la transforman en sacarosa tetranitrada. Los ácidos orgánicos forman con ella compuestos análogos á los glicéridos, á los que Berthelot denomina sacáridos.

Con algunas bases forma el azúcar compuestos llamados impropiamente sacaratos, que resisten la temperatura de 100°; de estos los mas notables son los que forma con la cal, por lo cual esta se disuelve en gran cantidad en las disoluciones de azúcar (792) resultando compuestos alcalinos de constitución definida que se utilizan en los ensayos acidimétricos; con el óxido de plomo forma este azúcar un compuesto que ha servido para determinar su peso molecular (1043) A temperaturas elevadas dá con las bases productos muy diversos, así es que calentada con un esceso de potasa se forman oxalato, propionato, acetato, formiato y carbonato potásicos, con des prendimiento de hidrógeno, y calentada con hidrato bárico á unos 160°, se forma lactato de bário.

Se combina con el cloruro sódico formando un cuerpo $(C_{12}H_{22}O_{11},ClNa)$ cristalino y delicuescente, y compuestos análogos forma con los clo-

ruros potásico y amónico. Reduce algunas sales metálicas á la temperatura de la ebullición con menos energía que la glucosa, pero no el tartrato cúprico-potásico, si no se la hierve préviamente con un ácido diluido que la transforme en una mezcla de glucosas.

Esta propiedad se utiliza para determinar este azúcar cuando está mezclado con las glucosas porque averiguando primero la cantidad de estas y despues transformando el azúcar de caña en glucosa y haciendo una segunda determinación, por diferencia se tendrá la cantidad de aquella que hay en la mezcla. Payen ha ideado otro procedimiento para esta determinación, fundado en la propiedad que tiene el alcohol saturado de azúcar de no disolver mas azúcar de caña y si á la glucosa y á las melazas.

Los fermentos actúan sobre ella transformándola primeramente, como los ácidos diluidos, en glucosas que despues experimentan la fermentación alcohólica como se ha dicho; por eso se dice que la sacarosa fermenta indirectamente con la levadura de cerveza y con otros fermentos.

1196. Extracción.—De todas las sustancias vegetales que contienen la sacarosa, las únicas que casi esclusivamente se utilizan para su extracción son la caña de azúcar y la remolacha. No deben darse en obras de la indole de esta, detalles acerca de la extracción del azúcar, que corresponden á los tratados de Química industrial; únicamente se hará una breve indicación de los procedimientos que se

emplean para conseguirla.

Sometida la caña de azúcar á presiones enérgicas, se obtiene el zumo azucarado de dicha sustancia, que adicionado de un poco de lechada de cal para saturar los ácidos que contiene se calienta á 70°, con lo cual se clarifica en parte porque se coagulan algunas sustancias albuminosas, que se separan bajo la forma de espumas arrastrando consigo los cuerpos extraños interpuestos (defecación); se le somete después à una evaporación rápida hasta que marque 25° B. y se le pasa por una tela de lana, continuando la evaporación hasta que tenga consistencia de jarabe muy espeso (40º à 42º B.); se le enfria vertiéndole en estanques y cuando está próximo á cristalizar se le coloca en unos toneles en cuvo fondo hay agujeros tapados y se favorece la formación de cristales por la agitación; terminada aquella se destapan los agujeros para que salgan por ellos las aguas madres, que evaporadas de nuevo y sometidas á igual tratamiento dan más cristales y cuando ya son incristalizables constituyen la miel de azúcar ó melaza; que aun contiene más de un $60\,^{\circ}/_{\circ}$ de sacarosa. Los cristales obtenidos reciben el nombre de azúcar bruto, moreno, mascabado ó casonado; son bastante impuros, puesto que aún contienen hasta un 4 º/o de sustancias estrañas, por lo que es preciso purificarles para tener lo que se llama azúcar refinado.

Para refinar el azúcar, se la disuelve en caliente en agua, se adi-

LACTOSA. 589

ciona 5 % de carbón animal y algo de sangre, antes que comience á hervir la disolución, para que coagulándose la albúmina de aquella, clarifique el líquido; se filtra este por sacos de algodón y después por carbón animal en granos, se le concentra en el vacio y se la hace cristalizar en estanques ó en moldes cónicos para tener el azúcar blanca ó azúcar de pilón. Este azúcar mezclado con dos tercios del moreno constituye el azúcar terciado. Haciendo cristalizar un jarabe de 37º B. á una temperatura de 30º se obtiene el azúcar piedra ó cande.

Para extraer el azúcar de las remolachas, se utilizan las llamadas blanças ó de Silesia, que son las más ricas en azúcar; se las limpia perfectamente y se las reduce à pulpa; esta pulpa colocada en sacos de lana ó de crin se la somete à una fuerte presión para extraer el znmo azucarado; se extrae también éste cortando las remolachas en tiras ó en rodajas y tratándolas por agua á 60° ó 70° obteniéndose así un zumo más limpio; se somete este á la defecación como se ha dicho para el azúcar de caña, pero añadiendo más cal que tiene por objeto no sólo neutralizar los ácidos del zumo, sino además el de que se combine con el azúcar para que se formen sacaratos de cal menos alterables que el zumo; clarificado este se hace pasar por él una corriente de anhidrido carbónico con el objeto de descomponer aquellos sacaratos y dejar libre el azúcar; separado por filtración el carbonato cálcico insoluble se someten los líquidos á la concentración en aparatos apropiados, valiéndose del vapor de agua y de disminuciones sucesivas de presión, hasta que marquen 25° B.; se filtran y se dejan cristalizar; los cristales obtenidos separados de las melazas se refinan para darles las condiciones necesarias para el consumo.

1197. APLICACIONES.—Es una sustancia de numerosos usos en Farmacia, en las artes, en la industria y en la economía doméstica. Esto explica que sólo en Europa se consuman cerca de mil millones de kilógramos cada año.

Las demás sacarosas son poco importantes.

1198. Lactosa (lactina). - C12H22O11 - Este cuerpo, conocido vulgarmente con el nombre de azúcar de leche, existe en la leche de los mamíferos. Cristaliza en prismas rectos romboidales opacos, es blanco, de sabor azucarado, su densidad 1,5, muy duro, poco soluble en el agua fria, más en la caliente, insoluble en el alcohol y en el éter, á 150º se funde y à 170° se transforma en compuestos caramélicos. Sus propiedades químicas participan de las de la glucosa y de las del azúcar de caña; como aquella, reduce el tartrato cúprico-potásico y como el segundo, no fermenta directamente; se diferencia de una y otra porque con el ácido nítrico se transforma en una mezcla de ácido sacárico y de ácido múcico; estos hechos se explican diciendo que es una mezcla de glucosa y galactosa; los ácidos minerales diluidos la transforman en galactosa (C₆H₁₄O₆) y los orgánicos se combinan con ella à 100° formando derivados de constitución análoga à la de los éteres, reduce algunas sales metálicas, experimenta fácilmente la fermentación láctica, y también, aunque más difícilmente, la alcohólica.

Se extrae de la leche, para lo cual se coagula por medio de un ácido la caseina de esta y se concentra el suero hasta consistencia de ja-

rabe para que cristalice la lactosa.

Se utiliza para preparar el ácido láctico y los glóbulos que emplea la Medicina homeopática.

GLUCÓSIDOS.

1199. Sus caractéres generales.—Se dá este nombre á los cuerpos resultantes de la unión de las glucosas con los ácidos, con los alcoholes, con los aldehidos ó con los fenoles, menos una ó más moléculas de agua; se les puede considerar como éteres mixtos de dichas glucosas ó de los alcoholes hexadínamos. Su propiedad más principal es la de regenerar los cuerpos que los forman, por la acción de agentes hidratantes, como los ácidos diluidos y los fermentos, á la manera de los glicéridos y de otros éteres.

Se les nombra generalmente con una sola palabra cuya raiz se suele tomar del nombre de la sustancia de donde proceden, dándola la

terminación ina (amigdalina, digitalina, etc).

Existen en muchos materiales orgánicos vegetales y animales, cons-

tituyendo el principio activo de los mismos.

Casi todos son cristalinos, solubles en el agua y en el alcohol los ácidos diluidos, los álcalis y ciertos fermentos les desdoblan, fijando agua, en dos ó mas especies químicas de las que una es siempre la glucosa.

En este grupo han venido à incluirse una porción de sustancias que no podian tener colocación en otros. Es muy numeroso, pero los

mas principales son los siguientes:

Nombres.	Fórmulas.	PROCEDENCIA.
Arbutina	$\begin{array}{c} C_{28}^{\circ}H_{48}^{\circ}O_{14}^{\circ}, \dots \\ C_{12}H_{16}O_{7}^{\circ}, \dots \\ C_{15}H_{18}O_{7}^{\circ}, \dots \\ C_{21}H_{24}O_{10}^{\circ}, \dots \\ C_{20}H_{22}O_{6}^{\circ}, \dots \\ C_{27}H_{50}O_{17}^{\circ}, \dots \end{array}$. Almendras amargas Digital purpúrea Arctostaphilos uva ursi Sáuce Manzano, cerezo, etc Pópulus trémula Fresno Glicirriza glabra Saponaria.

Suele estudiarse entre los glucósidos el ácido tánico, por la propiedad de desdoblarse en glucosa y ácido agállico, pero creemos mas conveniente estudiarle al lado de este.

La mayor parte de los glucosidos son poco importantes, así es que solo se expondrán brevemente la amigdalina, la digitalina y la sali-

cina, que son algo mas interesantes.

1200. Amigdalina. — (C₂₀H₂₇O₄₁N). — Este cuerpo, llamado también principio amargo de las almendras, fué descubierto en 4830 por Robiquet y Boutron-Charlard en las almendras amargas y después por Wicke en las hojas del laurel cerezo. Cristaliza en agujas largas, es blanca, de sabor muy amargo, soluble en el agua, de cuya disolución cristaliza con 3 moléculas; es también soluble en el alcohol, en

el que cristaliza solo con dos moléculas, insoluble en el éter; desvia hacia la izquierda el plano de polarización de la luz. Por la acción de los ácidos diluidos se desdobla en esencia de almendras amargas (hidruro de benzoilo), ácido cianhídrico y glucosa:

$$C_{90}H_{97}O_{11}N + 2H_{2}O = C_{7}H_{6}O + CNH + 2C_{6}H_{12}O_{6}$$
 amigdalina. hidruro de ácido glucosa. benzoilo. cianhídrico.

En las almendras amargas y en las dulces existe un fermento conocido con los nombres de *emulsina* y de *sinaptasa*, bajo cuya influencia experimenta la amigdalina el mismo desdoblamiento; dicho fermento es una sustancia nitrogenada, soluble en el agua y no actúa sobre este glucósido mas que en presencia de aquella para producir la fermentación llamada *amigdálica* ó *benzoilica*.

Se extrae de las almendras amargas para lo cual se las prensa y se trata la torta ó marco resultante por alcohol para disolver la amig-

dalina, de cuya disolución cristaliza.

1201. Digitalina.—(C₂₈H₄₈O₁₄?) —Descubierta en 1851 por Homolle y Quevenne; es el principio activo de la digital purpurea No se ha determinado con exactitud su fórmula; según trabajos modernos la sustancia aislada por aquellos químicos no es una especie química, sino una mezcla de tres sustancias, dos muy solubles en el agua y la digitalina insoluble en ella. Esta es blanca, muy amarga, hervida con los ácidos diluidos se desdobla en glucosa y digitaliretina; con el ácido clorhidrico concentrado toma color verde esmeralda característico.

Se extrae de las hojas de la digital por procedimientos bastante

largos.

1202. Salicina. - C₁₃H₁₈O₇.—Descubierta por Lerox en 1830 en la corteza del sauce; existe además en la de los álamos y en los castóreos. Se presenta en agujas ó en escamas pequeñas, blancas y brillantes de sabor muy amargo, soluble en el agua y en el alcohol é insoluble en el éter; sus disoluciones desvian à la izquierda el plano de polarización. Los cuerpos oxidantes la transforman de diversas maneras; con el ácido nítrico en frio produce helicina (C₁₃H₁₆O₇) que es otro glucósido considerado como el aldehido de la salicina, que en este caso funciona como un alcohol; con dicho ácido en caliente llega á transformarse en ácido trinitrofénico ó pícrico; el bicromato potásico y ácido sulfúrico la convierten en esencia de spirwa ulmaria (hidruro de salicilo); se disuelve en el ácido sulfúrico tomando color rojo intenso; este ácido y el clorhidrico diluidos la desdoblan en glucosa y saliretina; fundida con potasa cáustica dá ácido salicilico (C₇H₆O₅); la emulsina la desdobla en glucosa y saligenina.

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$$
 salicilina. glucosa. saligenina.

Para prepararla se trata la corteza del sáuce por agua hirviendo, se concentran los líquidos y se les hace hervir con litargirio, se filtran, evaporan hasta consistencia de jarabe y trascurridos unos dias se deposita la salicina.

Poliglucósidos,

1203. Existen en el organismo vegetal ciertas sustancias cuyas fórmulas tienen una relación muy sencilla con la de ias glucosas y que proceden según los trabajos de algunos químicos de transformaciones que experimentan los principios azucarados existentes en las plantas á medida que estas avanzaron en su desarrollo. Estas sustancias han recibido el nombre de poliglucósidos y de ellas deben mencionarse en primer término la dextrina, considerada como un diglucósido, la fécula, que es un triglucósido y la celulosa que es un tetraglucósido. Al lado de estas sustancias se expondrán otras que tienen con ellas relaciones mas ó menos estrechas ó que son derivados suyos.

1204. Dextrina.— $C_{12}H_{20}O_{10}$.—Esta sustancia, llamada así porque desvía á la derecha el plano de polarización de la luz, se halla en los jugos vegetales; es sólida, amorfa, blanca, aunque generalmente suele presentarse de color ligeramente amarillo, la que se ha obtenido por la acción del calor sobre el almidón tiene algo de olor, como de harina tostada, y sabor que recuerda el de las gomas, muy soluble en el agua á la que dá viscosidad, insoluble en el alcohol y en el éter, el calor la descompone. No toma color azul con el yodo, los ácidos diluidos y la diastasa la convierten en glucosa, el ácido nítrico la transforma en ácido oxálico sin dar ácido múcico, con este mismo ácido y algunos de los orgánicos dá compuestos análogos á los glucósidos (nitrodextrina, dextrina-triacética etc.); forma compuestos con algunas bases; no es precipitada por los acetatos neutro y tribásico de plomo, pero sí por el acetato plúmbico amoniacal.

Se prepara tostando el almidón á temperaturas que no pasen de 210°; también sometiendo las féculas á la acción del ácido nítrico diluido, á una temperatura de 120°, ó calentando á 75° una mezcla de

agua, malta ó cebada germinada y fécula.

Se emplea para preparar los vendajes dextrinados y para el apresto de algu-

nos tejidos, reemplazando á las gomas en estos y otros usos.

1205. Glicogeno (dextrina animal).—C₆H₁₀O₃.—Descubierto por Claudio Bernard en el higado en 1856, y después en la placenta; existe además en vários órganos durante la vida fetal, en la yema del huevo y en algunos moluscos, Es un polvo amorfo, blanco, con el agua forma un líquido opalino, insoluble en el alcohol y en el éter, con el yodo toma color rojo violáceo ó rojo pardo, los ácidos diluidos, la diastasa, la saliva, etc., le convierten en glucosa, el ácido nítrico le transforma en acido oxálico. Se prepara tratando por alcohol una decocción de higado en el agua, el precipitado se hierve con una lejía de potasa y se vuelve á precipitar por alcohol, se redisuelve en ácido acético cristalizable, se precipita nuevamente por alcohol y se repiten várias veces estas operaciones hasta tener el glicogeno puro.

Tiene importancia porque su presencia en la economía animal explica la de

la glucosa normal y la de ciertos estados patológicos.

1206. Gomas —Se dá este nombre á ciertos principios muy abundantes en el organismo vegetal, que suelen exudarse al esterior de los tejidos; son amorfos, incoloros ó amarillentos, traslúcidos, inodoros y de sabor mas ó menos dulce; se disuelven ó se ablandan en

el agua dando á este líquido una consistencia mucilaginosa, insolubles en el alcohol y en el éter, fijos à la acción del calor, neutros à los papeles reactivos y tratados por el ácido nítrico dan constante-

mente, entre otros productos, ácido múcico.

Según los trabajos de Fremy y de otros químicos, las gomas están constituidas por ciertos compuestos neutros isómeros con la dextrina, féculas y celulosa, que funcionan como un ácido débil llamado ácido gúmico, unido á ciertas bases minerales, formando salés insolubles unas y solubles otras, generalmente de calcio y de potasio; los solubles se hacen insolubles calentándoles á unos 150º ó tratando su disolución por ácido sulfúrico, porque en ambos casos el ácido gúmico se transforma en un isómero llamado ácido metagúmico que hervido con agua pasa otra vez á gúmico.

Se admite que existen en las gomas tres principios, la arabina, la

cerasina y la basorina.

La arabina constituye casi totalmente la goma arábiga; está formada por gumatos de calcio y de potasio; su disolución es levogira, hervida con ácido sulfúrico diluido en agua, se transforma en arabinosa (1184) que es dextrogira; tratada por ácido nítrico dá los ácidos sacárico, oxálico, tartárico y múcico; su disolución precipita en blanco por el acetato triplúmbico.

La cerasina existe en las gomas que exudan los cerezos, los ciruelos y otros árboles de la familia de las Rosaceas y está formada por una mezcla de gumatos solubles en el agua fria y de metagumatos insolubles de potasio y calcio, que constituyen la cerasina; estos se convierten en gumatos solubles (arabina) hirviéndoles con agua.

La basorina ó adragantina existe en las gomas de Bassora y de tragacanto y es el principio mucilaginoso de dichas gomas, insoluble en el agua, se hincha considerablemente cuando se la deja en contacto de aquella transformándose en una jalea trasparente; desecada después dá una sustancia de la misma composición que la dextrina; con el ácido sulfúrico diluido se transforma en una glucosa cristalizable y con el ácido nitrico dá mucho ácido múcico.

Mucillagos. — Se dá este nombre à ciertos principios parecidos à las gomas existentes en algunas semillas como la del lino, la del membrillo, la de zaragatona, en algunas raices como la de malvavisco y en otras partes del organismo vegetal. Se disuelve en el agua produciendo líquidos viscosos, siendo este el medio que se emplea para extraerles de las partes vegetales que les contienen. Se emplean en Medicina como emolientes.

SUSTANCIAS AMILÁCEAS.

1207. El almidón y otras sustancias análogas á él que se hallan muy repartidas en el organismo vegetal, han recibido el nombre de sustancias amiláceas; se conocen también con el de *féculas* (de *fax facis*, feces ó heces), porque en general se depositan en los líquidos turbios que resultan de tratar por agua las partes vegetales que las contienen.

À la que se extrae del trigo y de otros cereales, se la aplica más particularmente el nombre de almidón y á las procedentes de ciertos tubérculos, raices, 594 ALMIDON.

rizomas y bulbos, se las dá el de *féculas*, siendo el tipo de ellas la *fécula de patata*. Todas estas sustancias no difieren entre sí, por lo común, más que por algunas de sus propiedades físicas.

Se suelen nombrar con la palabra genérica fécula seguida del nombre del vegetal de que proceden; algunas reciben nombres especiales (tapioca, sagú,

arrow-root, etc.).

ALMIDÓN. - C6H10O5.

- 1208. HISTORIA.—Conocido ya por los antíguos griegos y romanos; las localidades donde se le obtenía principalmente eran las islas de Creta y de Chio y le dieron el nombre de *amylon* para expresar que se obtenía sin moler los granos. Después se generalizó mucho su extracción por las numerosas aplicaciones que de él se hacen.
- 1209. Estado en la naturaleza.—Se halla en todos los vegetales, especialmente en las gramíneas (trigo, centeno, cebada, maiz, arroz), en las semillas de las leguminosas (garbanzos, alubias, lentejas, habas) en las patatas, en los tallos y en las cortezas de muchas plantas, en varios frutos, etc.
- en forma de glóbulos esferoidales, ovoideos ó poliédricos que observados al microscopio se vé que tienen estructura organizada, su magnitud es variable según las distintas clases de féculas y su diámetro oscila entre 2 y 185 milésimas de milimetro, siendo mayores los de la fécula de patata que los del almidón de trigo; están formados por capas concéntricas tanto más gruesas cuanto más esteriores son; esta estructura se observa bién cuando se les hace experimentar un principio de disgregación por medio del agua caliente, porque las capas internas, más permeables al agua, se hinchan más y rompen las esternas dando al grano una forma parecida á la de una alcachofa abierta, en cuyo interior se observa un espacio vacío que se llama hilo.

El almidón es blanco, inodoro, insíptdo, su densidad 1,53, es insoluble en el agua, en el alcohol y en el éter; á la temperatura de 100º pierde la mitad del agua que contiene, que suele ser un 18 por 100; manteniéndole á dicha temperatura durante algún tiempo se convierte en almidón soluble; entre 160º y 210º se transforma en dextrina y á 260' en pirodextrina.

El almidón, como todas las féculas, es neutro á los papeles reactivos; tratado por el cloro (mejor por la mezcla de bióxido de manganeso y ácido clorhídrico) dá cloral (1119); hervido con agua y tratrado después por bromo, toma color amarillento y con el yodo le toma azul intenso, reacción tan sensible y caracteristica que sirve para demostrar cantidades muy pequeñas de yodo (145) ó de almidón; esta coloración se atribuye á formarse un cuerpollamado con poca propiedad yoduro de almidón, que á 100° se descolora, volviendo á aparecer su color cuando se enfría.

Cuando se le calienta con agua á unos 70° se hincha mucho sin disolverse, transformándose en una masa traslúcida y gelatinosa llamada engrudo de almidón; si se le hace hervir con mucha agua y filtrando, pasa un líquido algo turbio que contiene una variedad soluble del almidón, que se precipita agregando alcohol.

Hervido con los ácidos minerales diluidos en agua, se hidrata transformándose en dextrina y glucosa:

$$3C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + C_6H_{12}O_6$$
 dextrina.

antes se creía que la dextrina no era más que una modificación isomérica del almidón, que después fijaba agua para transformarse en glucosa, pero los trabajos de Musculus han demostrado que no es así, sinó que el almidón por los ácidos débiles se convierte primero en soluble y después se hidrata, dando dextrina y glucosa, como expresa la reacción anterior; continuando la acción la dextrina pasa á su vez à glucosa.

El ácido nítrico le disuelve y la disolución tratada por agua precipita un compuesto nítrado que Braconnot llamó xiloidina ó piroxam; después le transforma en ácido oxálico; la mezcla de ácido sulfúrico y de manganesa le convierte en ácido fórmico.

Los álcalis diluidos le hinchan y le convierten en almidón soluble y la potasa fundida le transforma en oxalato potásico; el amoniaco no le convierte en engrudo.

No fermenta con la levadura de cerveza, pero puede experimentar las fermentaciones láctica y butírica por la acción de ciertos cuerpos. La fermentación más notable é importante de las que pueden experimentar las féculas es la que se verifica bajo la influencia de la diastasa (1), que es una sustancia sulfo-nitrogenada que se desarrolla en las semillas durante la germinación y que ocasiona en las féculas un

⁽¹⁾ Diastaso.—Es una sustancia amorfa, blanca, soluble en el agua, insoluble en el alcohol, que actúa sobre el almidón aún á temperaturas muy bajas (á—15°) pero sobre todo entre 20° y 40° ; á los 85° ya cesa su acción. Se prepara pulverizando la cebada gera

fenómeno de hidratación primero y de desdoblamiento después, cuyo resultado es la transformación del almidón en dextrina y glucosa y como la primera se convierte á su vez en glucosa, de ahí que en último término se convierta todo él en azúcar.

La saliva, el jugo pancreático y varias sustancias nitrogenadas en descomposición, obran sobre las féculas como la diastasa.

1211. Extracción del almidón.—Se extrae generalmente del trigo, bién por el procedimiento antiguo, bién por el de Martin ó moderno. El primero consiste en poner el trigo ó su harina en maceración en el agua para que éntre en fermentación, fenómeno que se acelera añadiendo aguas procedentes de operaciones anteriores (aguas suras); por la fermentación el gluten de la harina, que está constituido por diferentes sustancias nitrogenadas y sulfuradas, se altera haciéndose soluble, mientras que el almidón se sedimenta sin alterarse; separado por decantación el líquido y lavando repetidas veces con agua el sedimento, se le recoge después y deseca dividiéndole en fragmentos pequeños. Este procedimiento tiene el inconveniente de ser insalubre por los productos que se desarrollan en la fermentación del gluten y además el de perderse éste, que es una sustancia alimenticia de gran valor.

En el procedimiento Martin ó moderno se extrae el almidón haciendo con la harina una masa blanda sobre la que se hace caer un pequeño chorro de agua, malaxándola al mismo tiempo por un medio cualquiera, el agua arrastra consigo el almidón y deja el gluten aíslado bajo la forma de una masa elástica que se puede utilizar como sustancia alimenticia; por el reposo el agua deja sedimentar el almidón más algo de gluten que se ha escapado y que se le hace fermentar para separarle, como en el procedimiento antíguo, lavando después y desecando el almidón.

Cuando se quieren extraer las féculas de otras partes vegetales, selas reduce á pulpa y se lavan estas con un filete de agua para arrastar la fécula, que se deja sedimentar, se decantan los líquidos y la fécula se deseca colocándola sobre yeso que absorbe gran parte de su agua y después en corriente aire.

1212. APLICACIONES.—Tiene numerosos usos en Medicina, en la indus-

minada ó malta, poniéndola en digestión en agua por dos horas, colando el líquido por un lienzo húmedo, calentándole á unos 75° para coagular la albúmina, filtrando y precipitando la diastasa por alcohol.

tria, en las artes y en la economía doméstica. Las féculas son la base de la fabricación del alcohol de semillas, porque transformadas en glucosa, ya por la acción de los ácidos diluidos, ya por la de la diastasa, y haciendo fermentar aquella, se obtiene alcohol y si á este se le hace experimentar la fermentación acética, se tendrá vinagre.

1313. Inulina. $-C_eH_{10}O_s$.—Es la sustancia amilácea que existe en la raiz de énula (*inula helenum*), en la de pelitre, en las achicorias, en los tubérculos de dália, etc. Está formada por gránulos análogos á los del almidón, es blanca, insípida, soluble en el agua caliente y poco en la fria y no forma engrudo, insoluble en el alcohol, es levogira, el yodo no la dá color azul, sinó amarillo parduzco, los ácidos diluidos la transforman en levulosa; no precipita por el acetato triplúmbico. Se prepara reduciendo á pulpa los tubérculos de dália y lavando aquella con un filete de agua sobre un tamiz; el líquido lechoso deja sedimentar la inulina.

1214. Liquenina. $-C_6H_{40}O_3$.—Es el almidón de los líquenes; se presenta amorfa, traslúcida, amarillenta, se hincha en el agua fria y se disuelve en el agua hirviendo, cuya disolución evaporada deja un residuo de aspecto gelatinoso, es insoluble en el alcohol y en el eter, el yodo la dá color pardo, el ácido sulfúrico dilnido la convierte en glucosa y el nitrico en ácido oxálico. Se extrae del liquen de Islandia haciendo decocciones con él, después de separar el principio amargo, de las que se precipita la liquenina por medio del alcohol, se lava

el precipitado y se deseca.

Recibe este nombre el polvo resultante de la molienda de ciertos frutos pero sobre todo de los cereales (trigo, centeno, avena, cebada, maiz, arroz). Las harinas están constituidas por el salvado que son las pequeñas láminas á que se reduce el tegumento celulósico propio del grano cuando se le muele y que se separa del resto por la tamización, acompañado de una parte de los demás principios de las harinas; el polvo que resulta de la tamización, que es lo que constituye la harina propiamente dicha, está formado por almidón, gluten, dextrina, glucosa, restos del salvado y agua; además cuando se incinera queda un resíduo mineral formado más principalmente por fosfatos sódico, cálcico y magnésico y por silice. Habiendo dicho ya lo que son el almidón, dextrina y glucosa, resta decir lo que es el gluten.

GLUTEN.—Es un material orgánico formado por la reunión de varias sustancias nitrogenadas que constituyen la parte más nutritiva de los cereales y por lo tanto de las harinas. Se creyó que era un principio immediato, pero después se han aislado de él por la acción de los disolventes, diversos principios, como la fibrina vegetal, la glutina, la caseina vegetal y una sustancia grasa; además cuando se tratan las harinas por el agua se disuelve en ésta algo de albúmina vegetal. El gluten fresco se presenta en masas amorfas, homogéneas, de color blanco agrisado, blandas y elásticas é insolubles en el agua; desecado á 100° se hace duro y frágil; cuando está húmedo fermenta con gran facilidad alterándose los principios que contiene, que se transforman en otros solubles en el agua, sometido á la acción del ácido sulfárico se transforma en leucina, tirosina y ácido glutámico. Queda como resíduo en la extracción del almidón por el procedimiento Martin y se emplea en la fabricación de un pan para los que padecen de diabetes sacarina y para adicionarle á las harinas y fabricar ciertas pastas.

598 CELULOSA.

PANIFICACIÓN. - La principal aplicación de las harinas es la fabricación del pan; en esta hay que distinguir tres periodos: 1.º el amasado ó formación de la masa, que consiste en mezclar la harina con la cantidad conveniente de agua, añadiendo al mismo tiempo algo de sal y de levadura ó sea una porción de masa de otra operación anterior, que haya comenzado á descomponerse y que puede reemplazarse en caso necesario por un poco de levadura de cerveza; el amasado se practica por diversos medios mecánicos y se dá por terminado cuando la masa es bién homogénea: 2.º la fermentación, cuyo objeto es hacer que se modifiquen algunos de los principios que contiene la harina, mediante la influencia de la levadura ó fermento, para que sea más fácil su digestión; durante este periodo la masa se hincha porque en su interior se desarrolla gás anhidrido carbónico procedente de la fermentación alcohólica que experimenta la glucosa, que quedando aprisionado en la masa, hace que ésta se vuelva esponjosa y ligera: 3.º la cocción, que consiste en colocar la masa dividida en trozos ó panes, dentro de hornos calentados á unos 3000, por espacio de un cuarto de hora á media hora; la parte esterior de los panes se endurece tomando color amarillento, debido á la desecación del gluten y á la torrefacción de una parte del almidón que se convierte en pirodextrina, formándose lo que se llama corteza del pan; la parte interior 6 miga, que no experimenta tanto calor, se hace muy esponjosa por la dilatación de los gases.

CELULOSA. - C6H10O5 Ó C24H40O20.

1216. Estado en la naturaleza.—Forma las paredes de las células vegetales jóvenes, de donde la viene su nombre, el algodon, la médula de sauco, etc., y mezclada con otras sustancias, las células más antiguas, sobre todo de la parte leñosa de los vegetales, en donde se la encuentra penetrada por cuerpos estraños de diversa naturaleza, como la llamada materia incrustante que dá espesor y rigidez á los tejidos, varias sustancias nitrogenadas, compuestos pécticos, resinas, materias colorantes etc., además de los compuestos minerales que más ó ménos modificados forman las cenizas que resultan cuando se queman dichas partes vegetales.

1217. Propiedades físicas.—Es sólida, blanca, inodora, insípida, su densidad 1,25 á 1,45, insoluble en el agua, en el alcohol, en el éter y en otros disolventes neutros, su disolvente es el liquido cupro-amoniacal (reactivo de Schweizer), que se prepara disolviendo en amoniaco concentrado el hidrato ó el carbonato cúpricos ó mejor tratando el cobre metálico por amoniaco en contacto del aire, hasta que et líquido tome color azul oscuro; el agua y los ácidos la precipitan de esta disolución formando una masa gelatinosa, que lavada cuidadosamente con alcohol se transforma en un polvo amorfo que tiene todas las propiedades de la celulosa. Con este reactivo ha podido Fremy distinguir entre sí varias sustancias que se confundían antes con la

celulosa y á las que dió los nombres de paracelulosa, vasculosa, fibrosa y cutosa, siendo esta la base de la clasificación que hizo de los principios celulósicos.

Es fija á la acción del calor y cuando se somete á esta experimenta la destilación seca dando muchos productos líquidos (alcohol metilico, ácido acético, etc.) y gases combustibles que pueden utilizarse para el alumbrado, dejando un resíduo más ó ménos abundante de carbón.

1218. Propiedades químicas.—Es una sustancia neutra que por sus propiedades químicas se asemeja á los éteres de la glucosa. Ciertos cuerpos la hacen experimentar transformaciones muy importantes y con otros dá derivados que se mencionarán mas adelante.

Con el yodo no toma color azul, el ácido yodhídrico la transforma en un carburo de hidrógeno; ciertos ácidos diluidos, como el clorhídrico, algunos cloruros, como el de zinc, y la potasa ó la sosa, la transforman en un cuerpo insoluble amiloideo que se hincha en el agua y que dá coloración azul con el yodo; si continúa la acción de estos agentes se convierte en dextrosa y por último en glucosa:

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6O_{12}H_6$$
 celulosa. glucosa.

Triturándola con ácido sulfúrico concentrado se forma una masa viscosa de color blanquecino, que contiene entre otros cuerpos, ácido sulfoleñoso, compuesto de ácido sulfúrico y celulosa; si se prolonga la acción del ácido se forma una sustancia análoga al almidón, insoluble en el agua y que toma color azul con el yodo ó bién otra sustancia análoga á la dextrina y soluble en el agua como esta; si á dicha masa viscosa se la hierve con agua durante bastante tiempo se hidrata formándose glucosa, que es lo que sucede cuando se trata la celulosa con los ácidos diluidos. En estos hechos está fundada la fabricación del azúcar de trapos.

Introduciendo el papel sin cola en ácido sulfúrico durante muy poco tiempo (300) su celulosa sufre un principio de disgregación y lavándole luego perfectamente con agua primero, con amoniaco después y por último otra vez con agua, adquiere al sacarse la rigidez y el aspecto del pergamino, por lo cual ha recibido el nombre de pergamino vegetal, producto obtenido por primera vez en 1846 por Figuier y Poumaréde.

Acción del ácido nítrico sobre la celulosa.—Es muy notable por los derivados que origina; esta acción es diversa según que el ácido nítrico sea diluido ó concentrado. El ácido diluido y auxiliada su ac-

ción por el calor, oxida á la celulosa desprendiéndose vapores nitrosos y anhidrido carbónico y transformandola en ácido oxálico.

El ácido nítrico concentrado y mejor aún una mezcla de dicho ácido y del sulfúrico produce varios derivados que son las llamadas celulosas nítricas, compuestos cuya constitución es la misma que la de los éteres nítricos y en los que por lo tanto la celulosa hace las veces de un alcohol polidínamo. Se había considerado á estos cuerpos como resultado de la sustitución de parte del hidrógeno de la celulosa por el peróxido de nitrógeno, como sucede con los derivados nitrados de ciertos hidrocarburos, pero la acción de los cuerpos reductores sobre las celulosas nítricas es diferente que las que ejercen sobre aquellos derivados de los hidrocarburos; los datos calorimétricos que se han obtenido al formarse unos y otros derivados conducen al mismo resultado.

De las varias celulosas nítricas que se conocen que son la binítrica, la trinítrica, la tetranítrica y la pentanítrica la más importante es la que constituye el algodón pólvora ó piroxilina que es la última.

PIROXILINA Ó ALGODÓN PÓLVORA.—Introduciendo durante unos minutos algodón cardado en ácido nítrico fumante ó mejor en una mezcla de ácido nítrico, ó un nitrato, y de ácido sulfúrico, lavandole después perfectamente con gran cantidad de agua y desecándole á temperaturas poco superiores á la ordinaria, se convierte en una sustancia que tiene el mismo aspecto que el algodón, algo más áspera al tacto que este, pero que posee la propiedad de ser muy inflamable y de quémarse rápidamente sin dejar residuo; la reacción que se produce al formarse la piroxilina es la siguiente:

$$\begin{array}{l} {\rm C_{24}H_{40}O_{20}+5NO_5H=C_{24}H_{20}O_{10}(NO_5H)_5+10H_2O.} \\ {\rm celulosa.} \end{array}$$

esta sustancia se conoce con el nombre de piroxilina ó de pólvora de algodón, cuyo descubrimiento se debe à Schöubein en 1847; ya antes de dicha época Braconnot había indicado que las sustancias celulósicas tratadas por el ácido nítrico y después por agua se convertian en un cuerpo muy combustible que él creyó era la xiloidína, y Pelouze en 1838 observó que dichas sustancias sometidas al tratamiento indicado, sin cambiar sensiblemente de aspecto físico adquirian propiedades explosivas

La pólvora de algodón tiene algunas veces un viso amarillento, es inodora é insipida, insoluble en el agua, en el alcohol, en el éter, en el cloroformo, en el ácido acético y en el líquido cupro-amoniacal; se disuclve más ó menos fácilmente en una mezcla de alcohol y de éter, dando un líquido llamado colodión, que estendido sobre una superficie se evapora rápidamente el disolvente y queda la piroxilina formando una membrana contínua, trasparente, impermeable al agua y adhesiva, á cuyas cualidades debe las aplicaciones que de él se hacen en Cirugia y en la fotografía.

El algodón pólvora se inflama á 1200 y dá una gran cantidad de

gases entre los que se hallan anhidrido carbónico, óxido de carbono, vapor acuoso y nitrógeno. Tratada por una disolución de una sal ferrosa desprende óxido nítrico y se regenera la celulosa.

La celulosa calentada á unos 200º con ciertos ácidos orgánicos, como el acético, el butírico, el esteárico, el benzóico, etc., dá compuestos parecidos á los glucósidos. La potasa y la sosa atacan á la celulosa y la transforman en oxalato alcalino.

Según trabajos modernos de Aimé Girard parece ser que algunas de las modificaciones que experimenta la celulosa por la acción de ciertos agentes químicos son debidas á que se transforma por hidratación en hidrocelulosa ($C_{24}H_{44}O_{22}$) á cuyo cuerpo se deben las nuevas propiedades que adquiere la celulosa (1).

- 1219 Extracción de la celulosa.—Se extrae hirviendo el algodón, el trapo viejo, el papel, etc., con una disolución poco concentrada de potasa, lavándola después con agua y tratándola sucesivamente por el agua de cloro, el ácido acético, el alcohol, el éter y por último con agua y desecándola á 400°.
- 1220. APLICACIONES.—Se emplea en la fabricación del papel, para lo que se utiliza la celulosa de una porción de sustancias, como la de los trapos viejos, la del esparto, la de ciertas pajas, etc; de estos papeles, cuyo estudio corresponde á las obras de Química aplicada, deben mencionarse los que se usan en los laboratorios para las filtraciones de los cuales el más puro es el llamado papel Berzelius, que apenas deja cenizas cuando se le quema.

Se emplea también la celulosa para la fabricación de los tejidos de hilo y de algodón, para preparar el algodón pólvora, etc., etc.

Apéndice á los poliglucósidos.

1221. Compuestos pécticos.—Se dá este nombre á los principios gelatinosos de los vegetales, que existen en todas las partes jugosas de estos. Del estudio hecho por Fremy de estos compuestos, resulta están formadas por los cuerpos siguientes:

La pectosa, sustancia que se admite existe en los frutos sin madurar y á la que se atribuye el sabor áspero de aquellos; se halla también en algunas raices (zanahorias, remolachas, etc.); es insoluble en el agua, en el alcohol y en el

⁽¹⁾ Tratando las cubiertas de ciertos moluscos por ácido clorhídrico é hirviéndolas después con potasa, se ha obtenido una sustancia blanca análoga á la celulosa que ha recibido el nombre de celulosa animat ó tunicina. Se diferencia de la celulosa en que no se altera por la acción de la potasa á 200°, pero se asemeja á ella en que se convierte en glucosa por el ácido sulfúrico.

éter, es neutra y no contiene nitrógeno, hirviendo con agua los frutos y las raices que la contienen se transforma en *pectina*, haciéndose soluble; igual transformación experimenta por los ácidos de los frutos, debido á lo cual no ha sido

posible aislarla.

La pectina ($C_{59}H_{48}O_{59}$), resultado de la transformación de la enterior, existe en los frutos muy maduros; es amorfa, blanca, soluble en el agua, de cuya disolución la precipita el alcohol, hervida con agua se transforma en parapectina; los álcalis diluidos la transforman á la temperatura ordinaria en ácido pectósico ($C_{59}H_{46}O_{54}$) primero y en ácido péctico después; estas mismas transformaciones experimenta por la acción de un fermento soluble llamado pectasa, sustancia sulfo-nitrogenada que existe en los zumos de los frutos y de ciertas raices; la transformación de la pectina en los ácidos pectósico y péctico por la influencia de la pectasa, constituye la fermentación péctica. Se prepara precipitándola por alcohol del zumo extraido de las peras muy maduras, después de precipitar de él la cal y la albúmina.

El ácido péctico (C₁₆H₂₂O₁₅) resultado de la transformación de la pectina bajo la influencia de la pectasa ó de los álcalis diluidos, se presenta bajo la forma de una jalea insoluble en el agua fria, poco en la caliente, insoluble en el alcohol, desecado se transforma en una masa traslúcida, hervido con agua se convierte primero en ácido parapéctico y después en ácido metapéctico. El ácido péctico forma pectatos con las bases de los que los alcalinos son solubles; tratadas estas sales por un ácido dejan el péctico libre. Se prepara este, hirviendo con ácido clorhídrico la pulpa de zanahorias, después de lavada con agua, se filtra el líquido y se le hierve con sosa para transformar la pectina en ácido péctico, que se precipita descomponiendo por el ácido clorhídrico el pectato formado,

El ácido metapéctico (C₃H₁₄O₉) es el último producto á que se reducen todas las sustancias pécticas; existe en muchos vegetales formando metapectatos; es amorfo, muy soluble en el agua de cuya disolución no le precipita el alcohol; se forma hirviendo durante mucho tiempo el ácido péctico con agua ó con lejía de sosa poco concentrada; se le transforma en metapectato de plomo, que después se descompone por el gas sulfhídrico.

FENOLES.

- 1822. HISTORIA Y ESTADO EN LA NATURALEZA.—Su conocimiento data de 1834 en que se descubrió el fenol ordinario; después Arppe descubrió en 1846 el timólico en la esencia de tomillo; Williamson y Fairlie en 1854 el cresílico en la creosota: en 1857 se obtuvo el florético, etc. Algunos existen en la naturaleza, como el fenol tímico ó timol que se halla en la esencia del tomillo; otros son artificiales.
- 1223. Su constitución y clasificación.—Este grupo inte resante, aunque poco numeroso, está formado por cuerpos que se derivan de la sustitución de uno ó de vários átomos de hidrógeno de la benzina (1082) y sus homólogos, por otras tantas moléculas de oxhidrilo; si es un solo átomo de hidrógeno el sustituido, resultan los fenoles monodinamos, como el fenol ordinario; si son dos, los didinamos, como la resorcina; si son tres los tridinamos, como el fenol piro-

agállico; su composición por lo tanto les asemeja á los alcoholes, pero no presentan los caractéres generales de estos; se les ha considerado también como ácidos por la facilidad con que una parte de su hidrógeno es reemplazado por los metales alcalinos; puede por lo tanto comparárseles á los óxidos metálicos indiferentes, puesto que unas veces funcionan como alcoholes y otras como ácidos.

1224. Nomenclatura.—Se les designa con la palabra genérica fenol y una específica tomada del nombre de la sustancia de donde se les ha obtenido; así se dice fenol cresilico al obtenido de la creosota, fenol timólico al que existe en la esencia de tomillo, etc.; también se les puede designar con una sola palabra, cuya raiz indica el origen del cuerpo y á la que se termina en ol, como por ejemplo, cresol, timol, veratrol, etc. Cuando se les considera como ácidos se les nombra como estos.

1225. Propiedades. - Generalmente se presentan en el estado sólido y cristalizados, algunos son líquidos, incoloros ó blancos, sus olores son característicos muy agradables los de algunos pero otros son desagradables, su sabor es ácre, poco solubles en el agua y mas en el alcohol, fusibles y volátiles. El cloro actuando sobre los fenoles dá derivados clorados análogos á los que dan los alcoholes, pero de propiedades ácidas mas marcadas; se oxidan difícilmente y los derivados por oxidación son análogos al fenol de que proceden, es decir, que no forman ni aldehidos ni verdaderos ácidos, en lo que se diferencian de los alcoholes; tratados por los ácidos reaccionan con ellos como los alcoholes, pero los cuerpos resultantes no son verdaderos éteres sinó compuestos análogos á los mismos fenoles; con el ácido nítrico dan derivados nitrados ácidos, semejantes á los de ciertos hidrocarburos; con las bases dan compuestos salinos, como los ácidos; estas sales son muy poco estables y se desdoblan con facilidad en los dos cuerpos que las han formado; el pentacloruro de fósforo se transforma en oxicloruro con los fenoles y se forma un cloruro de radical no oxigenado parecido á los que en las mismas circunstancias forman los alcoholes. Parte del hidrógeno de estos cuerpos puede ser reemplazado por los radicales alcohólicos formándose amidos, cuerpos analogos à los éteres compuestos, pero nunca los fenoles eterifican à los alcoholes, puesto que su carácter ácido es muy débil.

1226. **Preparación**.— Se preparan por la acción del calor sobre ciertos compuestos orgánicos solos ó mezclados con un álcali fijo

ó una tierra alcalina. Alguno se le ha obtenido sintéticamente partiendo de la benzina y de sus homólogos.

1227. APLICACIONES.— El fenol ordinario, el tímico, la resorcina y algún otro, han recibido aplicaciones interesantes.

FENOL ORDINARIO. -C6H6O.

(ácido fénico.)

- 1228. HISTORIA Y SINONIMIA.—Descubierto en 1834 por Runge en la brea del carbón de piedra, por lo que le llamó ácido carbólico; después se sustituyó este nombre por el de ácido fénico, que es con el que se le conoce mas comunmente. Laurent en 1841 fué el que le comparó á los alcoholes; hoy se le considera como el tipo de este grupo de cuerpos, que tienen caractéres de ácidos y de alcoholes.
- 1229. Estado en la naturaleza.—Stedeler cree existe en la orina humana y en la de algunos animales, así como en los escrementos, siendo 0,15 grm. la cantidad excretada normalmente en 24 horas según los trabajos de Nenki y hasta 40 veces mas en ciertos estados patológicos (Brieger, Salkowski); según Wöhler los castoreos deben su olor al ácido fénico que contienen.
- 1230. Propiedades. Es sólido, cristaliza en agujas, incoloro, olor fuerte parecido al de la creosota, sabor cáustico y ácre, su densidad 1,06, poco soluble en el agua, à pesar de lo cual es delicuescente, muy soluble en el alcohol, en el éter, en la glicerina, en los aceites volátiles y fijos, en el ácido acético cristalizable, etc.; se funde entre 35° y 40° y hierve á 187°; produce sobre el papel manchas como de grasa, que desaparecen pronto. Como todos los fenoles, funciona unas veces cual si fuera un alcohol y otras como un acido débil; no enrojece las tinturas vegetales azules, ni descompone los carbonatos, pero con las bases forma fenatos; es combustible, ardiendo con llama fuliginosa, y bastante venenoso. Con el cloro y el bromo dá derivados clorados y bromados por sustitución, que son compuestos ácidos; à la temperatura ordinaria no se altera en contacto del oxigeno, pero à una temperatura elevada se quema en él; el potasio y el sódio le atacan con dificultad à no ser en caliente, formando un fenato y desprendiendo hidrógeno. El ácido nítrico dá tres derivados nitrados con el fenol, por sustitución de uno, dos ó tres átomos de

su hidrógeno por otras tantas moléculas de nitrilo; estos tres derivados son los ácidos nitrofénico ($C_6H_5(NO_2)'O)$, binitrofénico ($C_6H_4(NO_2)'_2O)$) y trinitrofénico ó ácido pícrico ($C_6H_5(NO_2)'_5O)$); de ellos este último es el mas importante y se estudiará como apéndice al fenol; calentado con ácido sulfúrico y ácido oxálico durante 24 horas á 120°, se transforma en una masa espesa que tratada por agua hirviendo cede á esta un compuesto llamado ácido rosólico ($C_{20}H_{41}O_5$) y también aurina ó coralina amarilla, cuando está purificado, que cristaliza por enfriamiento. El amoniaco líquido no le disuelve, pero añadiendo al ácido fénico unas gotas de amoniaco y luego hipoclorito cálcico, toma color azul; el amoniaco gaseoso es absorbido por el fenol para formar la fenilamina ó anilina, con separación de agua:

$$C_6H_6O + NH_5 = NH_2(C_6H_5)' + H_2O.$$
 fenol. anilina.

el pentacloruro de fósforo le transforma en cloruro de fenilo ó éter fenilclorhídrico (ClC₆H₅) y el pentasulfuro, en sulfhidrato de fenilo ó sulfo-fenol (C₆H₅, SH = C₆H₆S). Coagula la albúmina y obra como un veneno sobre los fermentos figurados.

1231. Preparación.—Se extrae de los productos de la destilación seca de las breas de la hulla, transformándole en un fenato alcalino que se purifica por repetidas cristalizaciones y que se descompone despues por un ácido, como el sulfúrico ó el clorhídrico. Para purificar el fenol del comercio se lava con agua, se le trata con cloruro cálcico y se le destila, recogiendo solo lo que pasa entre 186º y 188º; cristaliza por enfriamiento.

Se le ha obtenido sintéticamente transformando la benzina en ácido fenilsulfuroso (1082), este en fenilsulfito bárico primero y potásico despues y este por último en fenato potásico, que tratado por ácido clorhídrico se transforma en cloruro potásico y fenol.

1232. APLICACIONES.—Se emplea en Medicina como cáustico, como antiséptico para conservar las sustancias orgánicas y como desinfectante; se le emplea en la preparación de ciertas materias colorantes.

1233. Ácido pícrico. $-C_6H_5(NO_9)_5$ 'O $=C_6H_5O_7N_3$.—Fué descubierto en 1788 por Hausman; despues Welter le dió à conocer como sustancia tiutórea y recordando su sabor se le dió el nombre de amargo de Welter; fué llamado por Liebig ácido pícrico (ácido amargo) y se le conoce además con los de ácido nitro-pícrico ó carboazóico, ácido trinitrofênico, trinitrofenol y otros varios.

Cristaliza en prismas ó en escamas de color amarillo claro y brillante, de sabor amargo intenso, poco soluble en el agua fria á la que comunica color amarillo mas intenso que el del ácido sólido, es mas soluble en el alcohol y en el éter; calentado se descompone, á veces con detonación, cualidad que poseen tambien sus sales; el hidrógeno le transforma en ácido picrámico:

$$C_{6}H_{5}(NO_{2})'_{5}O + 6H = 2H_{2}O + C_{6}H_{5}O_{5}N_{5}$$
 ácido picrámico. ácido picrámico.

el cloro le convierte en cloramina y cloropicrina; los ácidos sulfúrico y nítrico le disuelven en caliente. Es monobásico y con las bases forma picratos metálicos ($C_6H_4(NO_2)_3OM'$) alguno poco soluble como el de potasio; con el cianuro potásico dá un compuesto rojo llamado ácido isopurpúrico.

Se prepara tratando el fenol y algunas sustancias orgánicas, como

el indigo, la seda, la salicina etc. por el ácido nítrico.

Se emplea como materia colorante en tintorería (1 gramo de ácido pícrico basta para dar color amarillo á un kilogramo de seda) y como sustancia amarga para reemplazar á otros amargos en ciertas adulteraciones.

Los demás fenoles monodinamos son menos importantes.

1234. Fenoles didínamos.—El más importante de ellos es la *resorcina* $(C_6H_6O_2)$ sustancia sólida fusible à 110° y volátil à 270°, se la obtenía antes fundiendo con potasa algunas gomo-resinas como la asafetida, el gálbano etc.; hoy se la prepara tratando el ácido fenildisulfuroso por la potasa.

Calentando la resorcina con el anhidrido ptálico se transforma en fluoresceina ($G_{20}H_{12}O_{5}$) sustancia notable por su fluorescencia y que tratada por bromo da un derivado, la fluorescina tetrabromada que es la materia colorante conocida con el nombre de eosina (141) por el co-

lor brillante que comunica à la seda.

Entre los isómeros de la resorcina hay uno, llamado hidroquinón ($C_0H_0O_2$) que se forma haciendo actuar los cuerpos reductores sobre el quinón y que existe entre los productos que se obtienen sometiendo á la destilación seca el ácido quínico; los cuerpos oxidantes le transforman en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos productos que con contra en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos que con contra en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos que contra en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos que contra en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos que contra en una sustancia que cristaliza en agujas verdes con refleios menos que contra en contr

tálicos llamada hidroquinón verde (C14H10O4).

Olro fenol didínamo que merece mencionarse es la *orcina* ó cresol didínamo (C,H₈O₂) sustancia sólida que cristaliza en prismas oblícuos romboidales que contienen una molècula de agua, muy soluble en esta, en el alcohol y en el éter, fusible por cima de 100° y destila á 290°; da derivados por sustitución con los cuerpos halógenos, en contacto del aire se oxida y toma color rojo, esta oxidación la favorecen los álcalis; con los ácidos forma éteres; con el ácido nítrico dá la orcina trinitrada; sus disoluciones precipitan por el cloruro férrico y por el acetato triplúmbico. Se prepara tratando los liquenes del género *lecanora*, *rocella*, *variolaria y evernia* por la cal, se forma primero ácido orsélico (C₈H₈O₄) que con un esceso de cal se transforma en orcina y carbonato cálcico. Se la ha obtenido también por síntesis.

La orcina en presencia del oxigeno y del amoniaco se transforma en orceina $(C_7H_7O_5N)$ sustancia de color violado que existe en el tornasol; es poco soluble en el agua y más soluble en el alcohol; los ácidos

la vuelven roja y con los álcalis toma color azulado,

Para prepararla se desecan los líquenes de las familias mencionadas, se pulverizan y el polvo se mezcla con la mitad de su peso de carbonato polásico y con orina en cantidad suficiente para formar una masa blanda que entra pronto en fermentación desarrollándose la materia colorante; cuando esta es ya muy intensa se añade creta que mezclada perfectamente forma una pasta que se divide en fragmentos prismáticos (pasta de tornasol), que es la que tratada por agua cede á esta la materia colorante constituyendo la tintura de tornasol.

La tintura de tornasol es muy usada en los laboratorios como reactivo y con ella se preparan los papeles de tornasol (azul y rojo) para lo cual no hay mas que introducir en dicha tintura azul ó enrojecida por un ácido, tiras de papel ab-

sorbente que después se desecan.

1235. Fenoles tridínamos.—El único que se mencionará es el fenol piro-agállico, piro-agallol ó acido piro-agállico (C₆H₆O₃) descubierto en 1831 por Braconnot; cristaliza en agujas blancas, de sabor amargo, soluble en el agua, fusible á 145° y hierve á 210°, sus disoluciones absorben rápidamente el oxígeno del aire en presencia de la potasa tomando color oscuro, hecho que se utiliza para hacer el análisis del aire por el procedimiento de Liebig (pág. 204); reduce las sales de oro y de plata por lo cual se le utiliza en fotografía y dá con una lechada de cal una coloración roja. Se le obtiene sometiendo el ácido agállico á 210°, pierde anhidrido carbónico y se transforma en fenol piro-agállico.

QUINONES,

1236. Su constitución.—Son cuerpos que se producen deshidrogenando los fenoles, por lo cual se les considera como aldehidos de dichos cuerpos. El tipo de ellos es el quinón (C₆H₄O₂) cuerpo descubierto por Woskresenski en 1838, sustancia sólida, soluble en el agua, en el alcohol y en el éler, fusible à 100° y que con los cuerpos reductores se hidrogena transformándose en hidroquinón. Se obtiene oxidando el ácido quinico por una mezcla de manganesa y ácido sulfúrico; se for-

ma también oxidando la benzina por el ácido clorocrómico.

Hay quinones de función mixta, es decir, que funcionan como quinón y fenol, de los cuales debe mencionarse la alizarina ó dioxiantraquinón (C₁₄H₈O₄) descubierta en 1826 por Robiquet y Collín en la raiz de la rubia tinctorium en la que existe un àcido llamado ruberytrico que se desdobla por la acción de un fermento ó de los àcidos en glucosa y alizarina. Esta cristaliza en agujas de color amarillo-rojizo, muy poco soluble en el agua fria, más soluble en la caliente, en el alcohol y en la benzina; el àcido sulfúrico la disuelve también tomando color rojo de sangre, se funde à unos 215° y se volatiliza à 240°, con la alúmina y con el óxido férrico forma compuestos insolubles ó lacas empleadas en tintorería.

Se prepara la alizarina tratando el antraquinón bibromado por la potasa; en la industria se hace esta preparación tratando el antraqui-

nodisulfito potásico por la potasa.

La raiz de rubia se emplea como materia colorante, para lo cual se la reduce á polvo y tamiza, se la coloca en toneles y lentamente va formándose la alizarina en virtud de la fermentación antes mencionada. La garancina se obtiene tratando la raiz de rubia por ácido sulfúrico, primero á la temperatura ordinaria y luego á 100°; se carbonizan algunas sustancias y el carbón sulfúrico obtenido, se lava perfectamente; tiene una intensidad colorante cuatro veces mayor que la raiz.

ÁCIDOS ORGÁNICOS.

Generalidades.

1237. HISTORIA.—Desde muy antiguo se observó que muchos materiales orgánicos, como el vinagre, ciertos frutos, etc., contenían sustancias cuyos
caractéres eran análogos á los de los ácidos minerales, á las que se dió el nombre de ácidos orgánicos; su constitución se asimiló á la de aquellos con la sola diferencia de que así como de los ácidos minerales se decía que eran óxidos de un
radical simple, de los orgánicos se dijo que lo eran de un radical compuesto.
Muy pronto surgieron divergencias entre los químicos acerca de la naturaleza de
este radical, al que unos, como Berzelius y sus partidarios suponían constituido
solo de carbono é hidrógeno, y otros como Wöhler, Liebig, etc., admitieron que
además era oxigenado, hecho que generalizado por Gerhardt le permitió establecer la distinción de los radicales en positivos y negativos, según que están constituidos solo por carbono é hidrógeno ó que contengan además oxígeno, perteneciendo á estos últimos los de los ácidos orgánicos.

1238. Definición y divisiones.—Ya se dijo (101) que los ácidos son compuestos hidrogenados, cuyo hidrógeno puede ser sustituido en parte ó totalmente por los metales para formar sales. Se ha visto además que esta sustitución se hace unas veces directamente, es decir, actuando el metal sobre el ácido y desprendiéndose hidrógeno y otras reaccionando los ácidos con los hidratos básicos, dando lugar á la separación de agua y formándose la sal correspondiente. Los ácidos orgánicos corresponden á la fórmula general $R_x H_z O_y$ (101) en la que R_y está siempre representado en ellos por el carbono. Algunas veces se les representa por un símbolo abreviado que es la inicial de su nombre ó ésta unida á otra letra del mismo, para diferenciar los que tienen una misma inicial, y encima de esta un guión; así por ejemplo se representa abreviadamente el ácido acético por \overline{A} , el benzóico \overline{B}_z , etc

Serán monodinamos, didínamos, tridínamos, etc., según que se refleran al tipo agua sencillo ó al bi, tri, etc., condensado, y serán monobásicos, bibásicos, tribásicos, etc., según que contengan uno, dos, tres, etc., de hidrógeno básico.

Se derivan de los alcoholes monodínamos y polidínamos, los cuales para convertirse en aquellos no tienen más que perder hidrógeno y ganar en cambio una cantidad equivalente de oxígeno, sustitución que se verifica en el radical hidrocarbonado, que de esta manera pasa de positivo á negativo, comunicando este caracter á los cuerpos resultantes.

- 1239. Nomenclatura. El nombre específico de los ácidos orgánicos se forma tomando como raiz una palabra que indique el origen del ácido, la acción que le originó ó cualquiera otra circunstancia del mismo, dándole la terminación ico; así se llama fórmico al que existe en ciertas hormigas (formica), acético al del vinagre (acetum), oxálico al de las acederas (oxalis acetosella). A los que resultan de la acción del calor sobre ciertas sustancias ó sobre otros ácidos, se les antepone la partícula piro, ejemplos: ácidos piro-cítrico, piro-mecónico, y si son dos los que se forman por la misma acción, á uno de ellos se le antepone la partícula meta, ejemplo: ácidos piro-tartárico y metatartárico, ó se cambia de lugar alguna sílaba del nombre del ácido primitivo, como ácido coménico, derivado del ácido mecónico, ó se interpone alguna letra entre las del nombre de aquél, como ácido maléico, derivado del málico. Cuando dos ácidos son isómeros se distinguen anteponiendo al nombre de uno de ellos la partícula para, como ácido para-tartárico. Esta misma partícula se emplea para diferenciar los nombres de muchas sustancias isómeras.
- 1240. Estado en la naturaleza.—Los ácidos orgánicos son naturales unos y artificiales otros; los primeros existen formados en los séres orgánicos vegetales (ácidos acético, oxálico, citrico) y animales (ácidos fórmico, oxálico, úrico), unas veces en estado de libertad y otras formando sales y otros derivados.
- 1241. Propiedades lísicas.—La mayor parte son sólidos y cristalizables, pero les hay también amorfos; algunos son líquidos, como el fórmico, el acético, el valeriánico, el pelargónico, etc.; por regla general son incoloros sobre todo los no nitrogenados, algunos tienen colores intensos, como el ácido pícrico (1233); muchos son inodoros, otros tienen olores diversos y característicos, como el acético, el valeriánico, etc.; su sabor es variado, fuertemente agrio el de unos, amargo el de otros y los hay insípidos.

Unos son solubles en el agua y otros insolubles, existiendo cierta relación entre la solubilidad y su peso molecular que por regla gene-

ral están en razón inversa, es decir, que son menos solubles cuanto mayor es su peso molecular; ejemplo de ello se tiene en los ácidos grasos que le tienen bastante elevado y que son insolubles en el agua; por el contrario los ácidos fórmico, oxálico, tartárico, etc., de poco peso molecular, son solubles; algunos se disuelven en el alcohol y en otros vehículos neutros.

Unos son fijos y otros volátiles, existiendo alguna relación entre la cantidad de oxígeno que contienen y su mayor ó menor volatilidad; à temperaturas suficientemente elevadas se descomponen por la acción del calor dando origen á diversos productos entre los que suele hallarse, cuando el ácido es polibásico, otro ácido pirogenado de fórmula más sencilla y que difiere del primitivo en una ó más moléculas de agua (ácidos málico y maléico), de anhidrido carbónico (ácidos mecónico y coménico) ó de ambos cuerpos á la vez (ácidos tartárico y pirúvico). Algunos desvían el plano de polarización de la luz, como le sucede al ácido tartárico

1242. Propiedades químicas.—La energia química de los ácidos orgánicos es tanto mayor cuanto menor es su peso molecular, hecho que se explica teniendo en cuenta que se les puede suponer constituidos por la unión de un grupo molecular activo (CO₂H)' y de otro hidrocarbonado, inactivo; si este último no es muy grande, en cuyo caso el peso molecular será pequeño, el ácido será relativamente enérgico, pero si por el contrario la parte inactiva es grande, la molécula del ácido será poco enérgica.

Los cuerpos halógenos actúan sobre los ácidos orgánicos dando derivados por sustitución que son á su vez ácidos de la misma basicidad que el primitivo y en los que no se descubre el cuerpo halógeno interin no se destruye la molécula del ácido clorado, bromado ó yodado

Algunos son lo suficientemente enérgicos para atacar á ciertos metales como lo hacen los inorgánicos, desprendiéndose hidrógeno y formándose la sal correspondiente.

Los ácidos minerales actúan sobre los orgánicos modificando su molécula, modificación que se explica por el caracter oxidante, deshidratante, etc., del ácido mineral y que es un caso particular de la que ejercen sobre, todas las sustancias orgánicas (pág. 506). El ácido sulfúrico obra deshidratándoles y produciendo sus anhidridos, ó lo que es más frecuente, su descomposición; otras veces funciona con ellos como un oxidante desprendiéndose los productos de dicha oxidación y además gás sulfuroso; otras veces produce derivados por sustitución que se llamaron ácidos sulfocopulados (ácido sulfobenzóico).

El ácido nítrico actúa sobre ellos como un oxidante enérgico originando ya ácidos con mayor cantidad absoluta ó relativa de oxígeno ó ya quemando completamente los elementos del ácido orgánico, que se transforma en agua y anhidrido carbónico; otras veces produce fenómenos de sustitución formándose derivados nitrados (ácido nitrobenzóico).

Con las bases forman los ácidos orgánicos las sales correspondientes; en algunos casos la acción de las bases, sobre todo las enérgicas origina metamórfosis interesantes; calentados con potasa ó sosa cáusticas se transforman en otros de constitución más sencilla, que se combinan con dichos álcalis; así por ejemplo, calentando el ácido tartárico con hidrato potásico ó sódico se desdobla en los ácidos oxálico y acético; destilados con barita ó cal se descomponen formándose ácido car, bónico que se combina con aquellas y desprendiéndose varios productos volátiles entre los que hay acetonas y ciertos hidrocarburos.

Los cuerpos clorurantes, como los clóridos fosforoso y fosfórico y el oxicloruro de fósforo, actúan sobre los ácidos orgánicos produciendo un cloruro del rudical del ácido; de una manera análoga lo hacen los compuestos correspondientes del bromo y del yodo con el fósforo. De estos derivados de los ácidos se dará una idea general más adelante.

1243. Procedimientos para obtener los ácidos orgánicos.—Los que existen formados en la naturaleza se les extrae de los materiales que les contienen por uno de los medios que se dieron á conocer en la análisis inmediata (pág. 511) que aplicados á este caso particular se hallan condensados en el cuadro siguiente:

Artificialmente se obtienen muchos ácidos orgánicos, bien por los agentes de metamórfosis, bien por procedimientos sintéticos; entre los

primeros los que generalmente se utilizan son los cuerpos oxidantes, como los ácidos nítrico, crómico, la mezcla de ácido sulfúrico y manganesa ó bióxido de plomo, etc. Tambien por la acción del cloro, de los álcalis y de los fermentos se modifican algunos ácidos ó ciertas sustancias neutras originándose ácidos ya iguales á los naturales, ya diferentes de estos.

Síntesis de los ácidos orgánicos.—Los procedimientos sintéticos mas generalmente empleados son: la oxidación de los alcoholes, (1091) de los glicoles, de las glicerinas, etc. y de los aldehidos (1111) en cuya oxidación se forman los ácidos correspondientes á cada alcohol ó aldehido: tambien se producen calentando los éteres cianhídricos con disoluciones alcohólicas de potasa, en cuya reacción se desprende amoniaco y se forma una sal de potasio del ácido correspondiente al alcohol homólogo superior á aquel de que procede el éter; así por ejemplo, el éter cianhídrico del alcohol metílico, dá acetato potásico, el del alcohol etilico, propionato de potasio, etc.:

$$\mathrm{CN}(\mathrm{C_2H_5})' + \mathrm{KOH} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{NH_5} + \mathrm{C_5H_5O_2K}$$
 propionato potásico.

Tratando por agua los cloruros de los radicales de los ácidos se produce ácido clorhídrico y el ácido correspondiente:

$$C_n H_{2n-1} O Cl + H_2O = ClH + C_n H_{2n}O_2$$
 declarge del radical.

Reacciones análogas originan los bromuros y yoduros de dichos radicales.

- 1244. Clasificación de los ácidos orgánicos.—Derivándose de los alcoholes, segun se ha dicho, se clasifican como estos en mono, bi, tetra, penta y hexadinamos; à cada série de alcoholes corresponderá por lo tanto otra de ácidos.
- 1245. APLICACIONES.—De los numerosos ácidos orgánicos que se conocen algunos han recibido aplicaciones en los laboratorios como reactivos, en
 la industria, en las artes y hasta en la economía doméstica; la Medicina emplea
 muchos de ellos como medicamentos.
- 1246. Cloruros de radicales de ácidos.—Son los cuerpos resultantes de la sustitución del oxhidrilo de los ácidos por el cloro; tambien se les puede considerar como derivados de la sustitución del hidrógeno del ácido clorhídrico por el radical de un ácido. Estos compuestos tienen por lo tanto la misma relación con los ácidos, que los éteres clorhídricos con los alcoholes respectivos; aquellos son cloru-

ros de radicales positivos, estos lo son de radicales negativos; se nombran con la palabra genérica cloruro y otra especifica que es el nombre del radical del ácido, ejemplo: cloruro de acelilo. Ya en la Química inorgánica se mencionaron algunos compuestos análogos, es decir, cloruros de los radicales de los ácidos minerales, como el cloruro de thionilo (284) y el de sulfurilo (285), el cloruro de nitrilo (428) etc.

Estos cuerpos son líquidos, incoloros, de olor repugnante, volátiles, insolubles en el agua, que les descompone rápidamente como á los cloruros de los ácidos inorgánicos, produciéndose ácido clorhídrico y el ácido correspondiente (pág. 612) al radical del cloruro; á esto es debido el que emitan humos blancos de ácido clorhídrico en contacto del aire húmedo; el hidrógeno naciente les transforma en aldehidos primero y en alcoholes despues, con los álcalis minerales dan cloruro alcalino y una sal del ácido correspondiente al radical del cloruro, con las sales alcalinas originan los anhidridos de los ácidos respectivos; en general, la facilidad con que verifican reacciones por doble cambio con otros cuerpos hace que se les utilice con ventaja en la preparación de ciertas sustancias, como los éteres compuestos, las amidas, etc.

Se preparan por la acción de ciertos cuerpos clorurantes, como los dos cloruros de fósforo, el oxicloruro de este mismo cuerpo etc., sobre los ácidos ó sobre sus sales alcalinas:

$$3C_n H_{2n}O_2 + Cl_3Ph = PhO_5H_5 \dotplus 3Cl(C_n H_{2n-1}O)'$$
ácido. clórido fos-
foroso. cloruro del radical.
$$C_n H_{2n}O_2 + Cl_5Ph = Cl_3OPh + Cl(C_n H_{2n-1}O)' + ClH$$
ácido. clórido fos-
fórico. clórido fos-
fórico. de fósforo.
$$3C_n H_{2n}O_2 + Cl_5OPh = PhO_4H_5 + 3Cl(C_n H_{2n-1}O)'$$

También pueden prepararse por la acción del cloro sobre los aldehidos correspondientes.

oxicloruro de ác. fosfórico. cloruro del radical.

Se clasifican como los ácidos respectivos.

Los demás cuerpos halógenos forman los compuestos correspondientes con los radicales de los ácidos.

1217. Anhidridos de ácidos orgánicos.—Se dá este nombre á los cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos por el radical del mismo ácido ó de otro diferente; en

el primer caso el anhidrido será simple, en el segundo será mixto ó doble (1). Estos anhidridos, como los de los ácidos inorgánicos, se diferencian del ácido respectivo en una ó mas moléculas de agua. Su nomenclatura es la misma que la de los anhidridos inorgánicos, así se dice anhidrido acético, benzóico, aceto-valérico.

La mayor parte son líquidos, algunos sólidos, de olor picante, insolubles ó muy poco solubles en el agua, solubles en el éter, volátiles sin descomposición los simples, los mixtos se desdoblan por el calor en los dos anhidridos que les forman, no ejercen acción sobre el papel azul de tornasol, el hidrógeno naciente les transforma en ácido y en alcohol, por la acción del cloro dan cloruro del radical del ácido respectivo y ácidos clorados, el agua les transforma en ácidos y lo mismo los álcalis, en contacto del amoniaco dan amidas, con los alcoholes forman éteres compuestos, con los cloruros de fósforo se convierten en cloruro del radical del ácido y con el persulfuro de dicho cuerpo se transforman en anhidridos sulfurados.

Como se ha dicho antes (1246) estos cuerpos se forman por la acción del cloruro de radical de un ácido sobre una sal alcalina del mismo ácido ó de otro diferente; en el primer caso resulta un anhidrido simple, en el segnndo un anhidrido mixto ó doble:

$${
m ClC_2H_5O} + {
m C_2H_5O_2Na'} = {
m ClNa} + {
m (C_2H_5O)'_2O}$$
 cloruro de acetato sódico. anhidrido acético.

$$\mathrm{ClC_2H_5O} + \mathrm{C_5H_9O_2K} = \mathrm{ClK} + (\mathrm{C_2H_5O})'(\mathrm{C_5H_9O})'O$$
cloruro de valerianato potásico. anhídrido (mixto) aceto-valeriánico,

Se clasifican como los ácidos á que corresponden.

1.248. Sales orgànicas.—Cuanto se dijo en la Química inorgánica respecto á las sales en general, es aplicable á las orgánicas, las que además tienen los caractéres que son comunes á las sustancias orgánicas.

Las sales orgánicas pueden resultar de la sustitución del hidrógeno básico de los ácidos orgánicos por los metales, y se nombran como las inorgánicas, ó de la unión de un ácido mineral ú orgánico con una base orgánica y se nombran como aquellas en cuanto al nombre ge-

⁽¹⁾ La historia de estos cuerpos ofrece un detalle curioso cual es el de haber sido su descubridor Gerhardt que algún tiempo antes había negado la posibilidad de obtenerlos.

nérico y el específico le forma el nombre de la base orgánica, algunas veces dándola la terminación ico, ejemplos: acetato de plomo ó plúmbico, benzoato cálcico ó de calcio, oleato sódico ó de sodio; sulfato de quinina ó quínico; acetato de morfina ó mórfico.

Acidos monodínámos.

1249. Definición.—Se derivan de los alcoholes monodínamos por sustitución de dos átomos de hidrógeno del radical por uno de oxígeno, ó lo que es lo mismo, resultan de reemplazar la mitad del hidrógeno de una molécula de agua por un radical monovalente de un ácido orgánico.

1250 Estado en la naturaleza. Muchos de estos ácidos existen ya formados en la naturaleza, unos libres, como el fórmico, y

otros combinados, como el acético y el esteárico.

1251. Propiedades.—No conteniendo estos ácidos mas que un átomo de hidrógeno básico ó metálico, ó si se quiere una molécula de oxhidrilo, cuyo hidrógeno pueda ser reemplazado por los metales, todos serán monobásicos; por la misma razón no podrán formar mas que una série de éteres, que siempre serán neutros y un solo cloruro de su radical; como no contienen los elementos de una molécula de agua sinó de oxhidrilo, para deshidratarles y obtener sus anhidridos será necesario que intervengan dos moléculas de ácido, de la misma manera que para obtener los éteres ó anhidridos de los alcoholes monodínamos (pág. 544) es necesario que intervengan dos moléculas de estos.

Las demás propiedades de los ácidos monodinamos son las que se

han consignado para los ácidos en general.

1252. Preparación.— Se preparan por oxidación de los alcoholes monodinamos ó de los aldehidos correspondientes; por la acción del anhidrido carbónico ó del cloruro de carbonilo sobre los compuestos órgano-metálicos de ciertos metales, como los alcalinos, el zinc, etc; hidratando los éteres cianhídricos de los alcoholes monodinamos por los ácidos ó por la bases, etc.

1253. Clasificación. — Como á cada alcohol monodínamo corresponde un ácido monoatómico, á cada série de aquellos corresponderá otra série de estos; los términos de dichas séries no se diferenciarán mas que en tener los de las segundas dos átomos menos de

hidrógeno y uno mas de oxígeno:

Séries de alcoholes monodinamos.

 $C_n H_{2n-2}O$ $C_n H_{2n}O$ $C_n H_{2n-2}O$ $C_n H_{2n-4}O...$

Séries de acidos monodinamos.

 $C_n H_{2n} O_2 \qquad C_n H_{2n-2} O_2 \qquad C_n H_{2n-4} O_2 \qquad C_n H_{2n-6} O_2 \dots$

Los ácidos comprendidos en estas séries son muy numerosos, pera sobre todo los correspondientes á la primera, segunda, quinta y sexto, que son los mejor estudiados. No permitiendo los estrechos límites de una obra elemental estudiar todos ellos, se expondrán solo los mas importantes, haciendo breves indicaciones de otros que ofrecen algún interés teórico ó práctico.

1254. Acidos monodínamos de la primera série.— C_nH_{2n}O₂. Ha recibido el nombre de *série grasa* porque comprende muchos ácidos que existen en la naturaleza constituyendo éteres de la glicerina, cuya mezcla forma las grasas naturales (1164); es la más

numerosa de todas y comprende ácidos muy importantes.

Los primeros términos de esta série son líquidos, los términos superiores sólidos; aquellos tienen olores fuertes y desagradables, son solubles en el agua y volátiles, pero á medida que va aumentando su peso molecular van perdiendo la cualidad de tener olor y van disminuyendo su solubilidad y su volatilidad; sometidos á la destilación seca se descomponen dando entre otros productos, acetónas; con el cloro y el bromo y con el ácido sulfúrico dan derivados por sustitución, como por ejemplo, los ácidos cloro-acéticos, el cloro-propiónico, el sulfo-acético, etc.; con el agua forman hidratos y con el cloruro cálcico dan compuestos cristalinos en los que el ácido hace las mismas veces que el agua de cristalización.

Los ácidos comprendidos en esta série son los siguientes:

	Nombres.			Fórmulas,		Alcoh	oles de que s	e derivan.
Acido	fórmico acético			CH ₂ O ₂ C ₃ H ₄ O ₂		Alcohol	metílico.	· CH ₄ O
=	propiónico, butírico,			$C_3H_6O_2$ $C_4H_8O_9$		_	propílico. butílico	. C ₅ H ₈ O
-	valeriánico			C5H10O2.		V	amílico	. C.H.O
_	capróico.			C ₆ H ₁₂ O ₂ . C ₇ H ₁₄ O ₂ .		45	capróico.	
_	cáprico pelargónico			$C_8H_{16}O_2$. $C_9H_{18}O_2$.		-	caprílico.	. C ₈ H ₄₈ O
	rútico láurico	-		C ₁₀ H ₂₀ O ₂ . C ₁₉ H ₂₄ O ₂ .			25	
-	coccínico.			C15H26O2.			*	
	mirístico.			$C_{14}H_{28}O_{2},$ $C_{16}H_{32}O_{2},$		_	etálico	. C ₁₆ H ₃₄ C
=	esteárico. arágnico.	:	:	$C_{18}H_{36}O_{2}$. $C_{20}H_{40}O_{2}$.			23	
=	cerótico melísico.			C ₂₇ H ₅₄ O ₂ . C ₅₀ H ₆₀ O ₂ .			cerílico	. C ₂₇ H ₅₆ C
	mensico.			C201160 2.	*		mirícico.	. C ₅₀ H ₆₂

ÁCIDO FÓRMICO,=CH2O2.

Peso molecular 46.

1255. HISTORIA.—Este ácido fué descubierto en 1760 por Fischer que le confundió con el acético.

1256. Estado en la naturaleza.—Existe en las hormijas rojas y en ciertos líquidos y tejidos de la economía animal y vegetal.

1257. Propiedades.—Es liquido, inceloro, de olor picante, mas denso que el agua (1,22) y muy soluble en esta, $4+8^{\circ}$,6 cristaliza y $4\,100^{\circ}$ hierve, es muy reductor y corrosivo, produciendo cuando se le coloca sobre la piel, ampollas dolorosas que dejan cicatrices indelebles, arde con llama azulada, el cloro le transforma en ácido clorhídrico y anhidrido carbónico, los oxidantes, en este mismo anhidrido y agua, debido á lo cual reduce algunas sales metálicas, como las de oro, plata, mercurio, y platino, el ácido sulfúrico le deshidrata desprendiendo óxido de carbono, en el último periódo de la reacción se produce anhidrido carbónico é hidrógeno. Los metales reemplazan á un átomo de hidrógeno de este ácido para formar las sales respectivas, llamadas formiatos (CHO₂M'), que son solubles en el agua, escepto el de plomo que no se disuelve sino en agua hirviendo.

1258. Preparación. - Se prepara por los métodos generales indicados y además oxidando algunas sustancias orgánicas, como el almidón ó el azúcar, por medio del bióxido de manganeso y el ácido sulfúrico. Hoy se utiliza para esta preparación el desdoblamiento del ácido oxálico bajo la influencia de la glicerina, en anhidrido carbó-

nico y ácido fórmico:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2$$
 ácido oxálico. ácido fórmico.

1259. APLICACIONES.—Se emplea alguna vez, aunque muy rara en Medicina.

ÁCIDO ACÉTICO. -C. HAO.

Peso molecular, . . . 60.

- 1260. HISTORIA. El vinagre, cuya acidez es debida á este ácido, es conocido desde la mas remota antigüedad; los alquimistas conocieron el vinagre radical; el ácido acético puro y cristalizable se obtuvo por primera vez en 1786 por Wertendorff y Lowitz; su síntesis la efectuó Melsens en 1845.
- 1261. Estado en la naturaleza.—Existe ya libre, ya unido à las bases, aunque en pequeña cantidad, en la sávia de algunas plantas y en diversos líquidos y tejidos de la economía animal, como el sudor, el líquido de ciertas glándulas y músculos, en la sangre de los leucémicos, etc.
- 1262. Propiedades físicas. Se presenta en estado líquido, incoloro, olor fuerte y sofocante, sabor muy ágrio, su densidad 1,063, es muy ávido de agua apoderándose de la humedad atmosférica, se mezcla con aquella en todas proporciones y estas mezclas van aumentando de densidad hasta que llegan à la de 1,073 que corresponde à una molécula de agua para una de ácido volviendo después á disminuir, por lo que no se las puede graduar con los areómetros como á otros ácidos; á la temperatura de + 17° se solidifica transformándose

en láminas trasparentes é incoloras, pero puede conservar el estado líquido á muchos grados por debajo de aquella temperatura, cristalizando de pronto cuando se le mueve, hierve á 149º produciendo un vapor incoloro cuya densidad á 240° es 2,09º; al rojo se descompone dando vários productos entre los que se hallan el formeno, el acetileno, la benzina, aldehido, acetona, etc., además del anhidrido carbónico y del agua.

1263. Propiedades químicas.—Es un ácido enérgico y monobásico que enrojece fuertemente las tinturas vegetales azules, su vapor es combustible y arde con llama azulada, es tan corrosivo como los acidos minerales enérgicos produciendo quemaduras en la piel.

El cloro actúa sobre él dando ácidos clorados por sustitución (91); con el bromo dá también directamente derivados bromados, pero no así con el yodo que no les forma sinó indirectamente, se oxida dificilmente, sin embargo, el ácido peryódico le transforma en ácido fórmico ó en anhidrido carbónico; ataca á algunos metales desprendiendo hidrógeno y formándose la sal correspondiente, favorece la oxidación de otros con cuyos óxidos se satura después, el anhidrido sulfúrico le convierte en acido sulfo-acético:

$$^{\circ}C_{2}H_{4}O_{2} + SO_{3} = C_{2}H_{4}O_{5}S$$
 ó $(C_{2}H_{2}(SO_{2})''O)''(HO)'_{2}$ ácido sufficacético.

calentandole con ácido sulfúrico se desprende gas sulfuroso, ennegreciéndose la mezcla; los cloruros y el oxicloruro de fósforo le transforman en *cloruro de acetilo*:

$$\begin{array}{c} 4 {\rm C_2H_4O_2} + {\rm Cl_3Ph} = 4 {\rm ClC_2H_3O} + {\rm PhO_4H_5} + {\rm ClH} \\ {\rm acido\ acetico.} \end{array}$$

Eterifica con dificultad al alcohol.

1264. Preparación.—Este ácido se forma en muchas reacciones, como por ejemplo: la oxidación lenta del alcohol, del éter ó del aldehido vínicos; la destilación seca de la madera y de otras sustancias orgánicas; la acción de la potasa fundida sobre las féculas, el azúcar y sobre otros ácidos orgánicos, etc.; se forma además por ciertos procedimiento sintéticos.

De estas reacciones se utilizan para preparar el ácido acético las dos primeras, es decir, la oxidación del alcohol y la destilación secu de la madera.

La oxidación fenta del alcohol vínico por el oxígeno del aire puede efectuarse bajo la influencia del negro de platino, pero generalmente se verifica por la intervención de un fermento organizado (*my-coderma aceti*) que existe en lo que se llama madre del vinagre y que actúa sobre los líquidos alcohólicos (vinos, cervezas etc.) en presencia del aire y de 20° á 40°.

Cuando se quiere activar la acetificación del alcohol de dichos líquidos se suele emplear en la industria un tonel (flg. 139) en cuya tapa



Fig. 139.—Tonel para la acetificación del alcohol.

superior hav una abertura por donde se vierte el líquido alcohólico, que muchas veces es una mezcla de aguardiente, agua y una sustancia albuminoidea, como zumos de remolacha ó de patatas, que sirve para favorecer el desarrollo del fermento; el líquido pasa gota à gota por los agujeros practicados en un fondo doble que tiene el tonel en la parte superior y en forma de lluvia cae sobre trozos de hava, contenidos en el interior de aquel é impregnados préviamente de vinagre fuerte, que ofrecen una gran superficie para que actúe el oxigeno del aire; en la parte inferior hay

una série de orificios o por los que circula el aire en el interior del tonel, corriente de aire que se favorece por tubos T á manera de chimenea que salen de la tapa; por otro fondo con agujeros gotea el líquido, que se extrae por una llave, convertido en vinagre ó ácido acéstico diluido.

Se obtienen grandes cantidades de ácido acético sometiendo á la destilación seca las maderas en aparatos convenientemente dispuestos; los productos de esta destilación están formados por gases y por vapores de sustancias líquidas; los gases se les hace llegar al hogar para que sirvan de combustible; los vapores se condensan en un gran serpentin enfriado por una corriente de agua, resultando una parte acuosa y breas, que destilándola nuevamente para separar la mayor parte de estas, las primeras proporciones que destilan contienen el alcohol metilico (1095) y las siguientes el ácido acético, que se neutraliza con cal para formar acetato cálcico que se transforma después en acetato de sodio por medio del sulfato sódico, se filtra para separar el sulfato de calcio y concentrando los líquidos cristaliza el acetato sódico impurificado por algo de brea que le dá color oscuro; se le purifica sometiéndole durante algún tiempo á la temperatura de 250º á la cual se carbonizan las materias breosas y no se altera la sal; disuelta en agua y cristalizada nuevamente se la obtiene bastante pura; desecada y tratada por el 60 % de su peso de ácido sulfúrico de 66%, se separa por destilación ó por congelación el ácido acético.

En los laboratorios se suele preparar el ácido ácético cristalizable tratando el acetato plúmbico por el ácido sulfúrico ó por el sulfato ácido de potasio; se forma el sulfato plúmbico ó una mezcla de este sulfato y el de potasio, y el ácido acético se desprende:

$$(C_2H_5O_2)_2Pb$$
" + $SO_4H_2 = SO_4Pb$ " + $2C_2H_4O_3$ acetato plúmbico.

Se coloca la mezcla del acetato y el ácido en una retorta (fig. 140) que comunica ya directamente, ya por el intermedio de una alarga-



Fig. 140—Preparación del ácido acético cristalizable.

dera ó del refrigerante de Liebig, con un recipiente enfriado para que el ácido vaya cristalizando á medida que se condensa.

Sintesis del ácido acético.—Se ha conseguido sintetizarle por vários procedimientos, uno de ellos debido à Melsens, consiste en tratar el ácido tricloro-acético, obtenido también sintéticamente, por el hidrógeno naciente desprendido por la acción de la amalgama de sodio:

$$C_2HCl_5O_2+6H=3ClH+C_2H_4O_2$$
ác. tricloracético.

Otro es el fundado en la acción del oxicloruro de carbono sobre el carburo tetrahídrico (gas de los pantanos); se forman ácido clorhidrico y cloruro de acetilo, que tratado por agua dá ácido clorhídrico y ácido acético:

2.°
$$ClC_2H_3O + H_2O = ClH + C_2H_4O_2$$
 ác. acético

1265. APLICACIONES.—El ácido acético cristalizable y el concentrado, se emplean en los laboratorios como reactivo y como disolvente de ciertas sustancias; la Medicina hace uso también de dicho ácido; en la industria, en las artes y en la economía doméstica se utilizan los vinagres para gran número de aplicaciones; por eso tiene interés práctico su estudio.

VINAGRES.—Son el resultado de la fermentación acética del vino y de otros líquidos alcohólicos; deben su acidez al ácido acético. Las demás cualidades de los vinagres dependen de la naturaleza del líquido de que proceden y del sistema empleado para su fabricación; su riqueza en ácido acético suele ser en los vinagres naturales de un 4 65 % y se determina por diversos procedimientos acidimétricos, que constituyen la parte de la volumetria llamada acetimetria. Se suelen adulterar con varias sustacias, entre las que figuran en primer término ciertos ácidos minerales, como el sulfúrico y el clorhídrico, cuyo objeto es aumentar su acidez.

Va se ha dicho (1264) cómo se obtiene por la acetificación de los líquidos alcohólicos. 1266. Acetatos— $C_2H_3O_2M'$.—Son las sales resultantes de la sustitución del hidrógeno básico del ácido acético por los metales. Hay acetatos neutros, ácidos y básicos; los ácidos están formados por la unión de un acetato neutro con una ó más moléculas de ácido, que algunos suponen hace en ellos el mismo papel que el agua de cristalización; los básicos resultan de la unión del acetato neutro con los hidratos metàlicos.

Son casi todos solubles en el agua, escepto los de molibdeno y tungsteno que son insolubles y el argéntico y el mercurioso, que son poco solubles; en cambio algunos son hasta delicuescentes; el calor les descompone transformándoles en carbonatos, en óxidos, en metal, ó en una mezcla de ellos, según la naturaleza del metal, desprendiéndose entre otros productos, acetona; los de los metales alcalinos sometidos á una corriente eléctrica se desdoblan en agua, anhidrido carbónico y el radical metilo.

Se preparan por la acción del ácido acético sobre los metales, sus óxidos ó sus carbonatos; algunos por doble descomposición.

Se caracterizan porque tratados por el ácido sulfúrico dejan en libertad ácido acético; con ácido sulfúrico y alcohol desprenden éter acético de olor característico agradable; calentados con potasa ó sosa cáustica y anhidrido arsenioso, desprenden cacodylo (1085) cuyo olor es aliáceo y repugnante; los solubles dan con el nitrato de plata un precipitado blanco cristalino de acetato argéntico, soluble en agua hirviendo; con el nitrato mercurioso dan precipitado blanco de acetato mercurioso; con el cloruro férrico, color rojo oscuro que se vuelve amarillo añadiendo ácido clorhídrico.

Algunos son muy importantes por las aplicaciones que reciben.

1267. Acetato potásico.—C₂H₅O₂K'.—Esta sal existe en la savia de muchos vegetales. Se presenta en forma de escamas blancas

que se asemejan á las hojas de un libro (tierra foliada de tártaro), untuosas al tacto, es muy soluble en el agua y muy delicuescente, soluble en el alcohol é insoluble en el èter, se funde à 292º y no se descompone sino à temperaturas muy elevadas; calentada con potasa desprende formeno; el ácido acético le transforma en biacetato potásico. Se prepara tratando el carbonato potásico por el ácido acético y evaporando la disolución hasta sequedad.

Se emplea alguna vez en Medicina.

1268. Acetato sódico (tierra foliada mineral, pirolignito de sosa).—C₂H₃O₂Na.—Cristaliza en prismas oblícuos romboidales que contienen tres moléculas de agua y son algo eflorescentes, es incoloro, de sabor amargo y picante, soluble en el agua y en el alcohol poco concentrado, se funde á 319º sin descomponerse. Se prepara tratando el carbonato sódico por el ácido acético y evaporando la disolución para que cristalice. Es un producto intermedio de la obtención del ácido acético por la destilación de la madera (pág. 619).

Se emplea en los laboratorios como reactivo y en Medicina; es antiséptico por lo cual se le emplea para la conservación de sustancias alimenticias.

1269. Acetato amónico.—C₂H₃O₂(NH₄)'.—Descubierto por Boerhaabe en 1732; es blanco, no tiene olor, soluble en el agua y en el alcohol; se funde á 89° y á mayor temperatura se descompone, transformándose en acetamida:

$${\rm C_2H_3O_2(NH_4)'}={\rm H_2O}+{\rm NH_2(C_2H_5O)'}$$
 acetato amónico.

adicionándole ácido acético se transforma en biacetato amónico. Se prepara saturando el amoniaco por el ácido acético.

Se emplea eu Medicina su disolución con el nombre de espíritu de Minde-

rero que fué el que estendió su uso.

ACETAMIDA.—NH₂(C₂H₅O)=C₂H₅ON.—Esta sustancia fué preparada por primera vez en 1847 por Dumas; es sólida cristalina, incolora, se funde á 73° y destila á 222°; se prepara saturando de gas amoniaco el ácido acético cristalizable colocado en una retorta, destilando después y recogiendo lo que pasa á 222°.

1270. Acetato argéntico.—C₂H₅O₂Ag.—Cristaliza en láminas nacaradas, brillantes y flexibles, poco solubles en el agua y que se ennegrecen por la acción de la luz; se prepara por doble descom-

posición.

1271. Acetatos de cobre. — Se conoce un acetato cuproso (C₂H₅O₂Cu') poco importante, un acetato cúprico neutro y varios aceta-

tos cúpricos básicos.

El acetato cúprico neutro (cristales de Venus, verdete) ((C₂H₅O₂)₂Cu") cristaliza en prismas oblícuos romboidales con una molécula de agua de cristalización, es de color verde azulado oscuro, de sabor metálico desagradable, soluble en el agua, más en la caliente, poco soluble en el alcohol, por la acción del calor comienza perdiendo el agua de cristalización, entre 240° y 280° se descompone desprendiéndose anhidrido carbónico, acetona y acido acético y dejando un resíduo de cobre

metálico muy dividido y pirofórico; el líquido azul obtenido en esta destilación seca, cuando se le destila de nuevo dá ácido acético incoloro mezclado con algo de acetona, que es lo que se conoce con el nombre de vinagre radical. Se prepara disolviendo el óxido cúprico en ácido acético; también por doble descomposición entre el acetato de plomo y el sulfato cúprico.

Los acetatos básicos de cobre mejor estudiados son el bibásico, el sexquibásico y el tribásico, cuya mezcla constituye el cuerpo conocido con el nombre de verdete gris ó cardenillo, en el que domina sobre todos el acetato bicúprico ((C₂H₃O₃)₂Cu",CuO₂H₄,5H₂O); este producto se prepara industrialmente en muchas localidades sometiendo láminas de cobre á la oxidación en presencia del ácido acético ó de sustancias que puedan producirle, como el orujo de la uva; trascurridas algunas semanas se raspan aquellas para separar el cardenillo, que se humedece con vinagre ó con agua acidulada por ácido acético, se coloca en moldes y se prensa para formar tortas ó bolas.

Disuelto el cardenillo en ácido acético y añadiendo á la disolución anhidrido arsenioso, se forma una sustancia de un hermoso color verde (verde de Schweinfurt) que se emplea en la pintura, cuya fórmula es $C_2H_2O_2(AsO_2)_3Cu_2$.

1272. Acetato neutro de plomo (sal ó azúcar de Salurno) — (C₂H₅O₂)₂Pb". — Cristaliza en prismas romboidales apuntados que contienen tres moléculas de agua, trasparentes, de sabor azucarado al pronto y estíptico despues, soluble en un poco de agua fria y en el alcohol y eflorescente; se funde à 75° y comienza à descomponerse à 100° perdiendo agua y algo de ácido acético transformándose en acetato sexquibásico, à temperaturas elevadas se descompone completamente desprendiendo anhidrido carbónico, agua y acetona y dejando un resíduo que es una mezcla de protóxido de plomo y plomo metálico; la disolución de este acetato disuelve al óxido de plomo produciêndose acetatos básicos; como todas las sales de plomo es muy venenosa. Se prepara tratando el litargirio por el ácido acético ó exponiendo láminas de plomo à la oxidación en presencia de dicho ácido.

Se emplea en los laboratorios como reactivo, bastante en Medicina y en la industria para preparar el cromato de plomo (913) y el acetato alumínico.

1273. Acetatos básicos de plome.—Los más impostantes son: el bibásico, el tribásico y el sexbásico. El bibásico se prepara haciendo disolver el litargirio en una disolución de acetato neutro en proporciones convenientes y el sexbásico haciendo digerir el anterior ó el tribásico con un esceso de óxido de plomo ó tratando el tribásico por amoniaco.

ACETATO TRIBÁSICO Ó SUBACETATO DE PLOMO ((C₂H₅O₂)₂Pb, 2PbO, H₂O).— Cristaliza en agujas largas brillantes, blancas, muy solubles en el agua, constituyendo su disolución, que es algo alcalina, el extracto de Saturna, insoluble en el alcohol, es el más estable de todos los acetatos básicos; su disolución se descompone por el ácido carbónico precipitándose carbonato plúmbico y quedando en disolución acetato neutro. en cuvo hecho se funda uno de los procedimientos para fabricar el albayalde (pág. 445) Se prepara haciendo digerir el masicot en una disolución de acetato neutro.

Se emplea en Ouímica como reactivo y en Farmacia para preparar el medicamento conocido con los nombres de agua blanca, agua vegeto, agua de Goulart y otros, que no es mas que agua de pozo á la que se ha adicionado algo de la disolución de acetato triplúmbico, que produce abundantes precipitados blancos de sulfato, carbonato y cloruro de plomo.

1274. Acetato de aluminio. - Se prepara por doble descomposición entre el sulfato alumínico y el acetato plúmbico.

Se emplea como sustancia antiséptica y en tintorería como mordiente (1).

1275. Acetatos de hierro. - El ferroso ((C,H,O,),Fe") cristaliza en agujas sedosas, incoloras y muy solubles en el agua, es muy poco estable porque absorbe fácilmente el oxígeno del aire transformándose en acetato férrico; se prepara tratando el hierro en limaduras, ó el sulfuro ferroso, por el ácido acético ó por doble descomposición entre el sulfato ferroso y el acetato plúmbico ó el bárico. El férrico ((C₂H₅O₂)₆Fe₂ VI) no cristaliza, es de color rojo oscuro,

soluble en el agua y en el alcohol; se altera fácilmente transformán-

dose en acetato básico.

Se emplea en Medicina y en tintorería,

Los demás acetatos metálicos son menos importantes.

1276. Acetato de etilo (éter acético).—C₂H₃O₂(C₂H₃)'.—Este cuerpo descubierto en 1759, es líquido, incoloro, de olor etéreo muy agradable, de sabor urente, su densidad 0,97, poco soluble en el agua y mucho en el alcohol y en el éter, hierve á 77°, con el cloro da varios derivados clorados, los ácidos clorhídrico, bromhídrico y el sulfúrico desalojan al ácido acético de este compuesto, el agua y en general los agentes hidratantes, le desdoblan en alcohol y ácido acético, con la potasa y la sosa dá el acetato correspondiente y alcohol y con el amoniaco, acetamida.

Se prepara destilando una mezcla de alcohol, ácido sulfúrico y ácido acético ó un acetato; el producto de la destilación se agita con

cloruro cálcico, se decanta el éter y se le rectifica.

Se emplea en Medicina.

⁽¹⁾ Se hace una aplicación importante de un acetato alumínico básico que se produce mezclando dos disoluciones hechas con partes iguales de acetato plúmbico y sulfato alumínico potásico disueltos en las mismas cantidades de agua, para hacer impermeables ciertas prendas de vestir como los abrigos llamados Waterproofs, que impregnada la tela de que se fabrican en dicha disolución y secándola después al aire se cubre de una capa de subacetato alumínico impermeable al agua.

1277. Acido propiónico. - C₅H₆O₂. - Fué descubierto en 1844 por Gottlieb; es líquido, incoloro, de olor parecido al del ácido acético, su densidad 0,996 á la temperatura ordinaria, es soluble en agua y en alcohol, por el frio cristaliza, hierve á 241° y dá bastantes derivados por sustitución. Se le obtiene abandonando á la fermentación durante un año una mezcla de azúcar, queso y creta; también, tratando el cianuro de etilo por la potasa (pág. 612).

1278. Acido butírico. -C. H. O. - Descubierto por Chevreul en la manteca en la que existe en estado de butirina; es liquido, incoloro, huele à manteca ráncia, su densidad 0,96, menos soluble en el agua que los anteriores y muy soluble en el alcohol y en el éter, el ácido nítrico le transforma en ácido sucínico, forma sales solubles y cristalizables, siendo el butirato de calcio más soluble en frio que en caliente. Se forma en gran cantidad en la fermentación butírica de ciertas sustancias azucaradas, como el azúcar de caña ó el de uva, el engrudo de almidón, etc., á las que se añade creta y queso en putrefacción; se forma primero lactato de calcio que á su vez se descompone transformándose en butirato cálcico, que tratado por carbonato sódico pasa á butirato de sódio; este, descompuesto por ácido sulfúrico deja el butírico en libertad. El fermento que se desarrolla y origina esta acción es el bacillus amylobacter que según Van Tieghem puede transformar directamente á la glucosa en ácido butírico sin la transformación prévia en ácido láctico.

1279. Acido valeriánico - C5H10O2-También fué descubierto por Chevreul en 1817, en el aceite del Delphinus phocena, por lo que se le dió el nombre de ácido focénico; en 1830 se le halló en el producto de destilar con agua la raiz de valeriana y se le llamó ácido valeriánico ó valérico; después Dumas demostró que eran idénticos aquellos dos ácidos y le obtuvo por la oxidación del alcohol amílico; se le ha encontrado además en la raiz de angélica, en la asafétida y en otros productos vegetales y se produce en la descomposición de muchas sustancias sulfonitrogenadas, por lo que se le nalla en el queso rancio. Es líquido, incoloro, de olor picante desagradable que recuerda el de la valeriana y el del queso enranciado, sabor acre, su densidad 0,948, poco soluble en el agua á la que comunica sus caractéres, muy soluble en el alcohol y en el éter, él à su vez disuelve à ciertas resinas y al alcanfor, hierve à 175°, el ácido nítrico le convierte en ácido nitro-valeriánico; con las bases forma sales llamadas valerianatos, poco importantes.

Se prepara destilando la raiz de valeriana con agua, saturando el líquido obtenido, con un esceso de carbonato sódico, descomponiendo el valerianato sódico por el ácido sulfúrico y rectificando por destilación el ácido valeriánico. Se le puede obtener oxidando el alcohol amílico con la mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico:

$$\begin{array}{c} C_5H_{12}O + O_2 = H_2O + C_5H_{10}O_2 \\ \text{alcohol amílico.} \end{array}$$

1280. Acido palmítico ó margárico. $-C_{16}H_{52}O_2$ —Hasia los trabajos de Heintz se creia que estos ácidos eran diferentes; hoy se admite que el llamado ácido margárico no es más que una mezcla del esteárico y del palmítico. Existe en el aceite de palma, en la esperma de ballena (ácido cetilico, ácido etálico), en la cera de abejas y

segun Chevreul en casi todas las grasas. Es sólido cristalino, blanco, inodoro é insípido, menos denso que el agua, insoluble en ella, soluble en el alcohol y en el éter, se funde à 62º y se volatiliza à temperaturas elevadas. Sus disoluciones enrojecen débilmente el tornasol y puede descomponer los carbonatos con el auxilio del calor; sus reacciones químicas son muy análogas à las del ácido esteárico. Se le extrae del aceite de palma por medio del vapor de agua recalentado que le desdobla en ácidos grasos y glicerina; se somete à fuertes presiones la masa para separar los cuerpos líquidos y queda el ácido en tortas blancas. Chevreul le obtuvo saponificando el aceite de olivas con litargirio y agua para formar jabón de plomo que traló por éter, que disuelve al oleato plúmbico, y descompuso el palmitato ó margarato por el ácido clorhidrico, que produce cloruro de plomo y el ácido queda libre.

Se emplea en la fabricación de bujías.

1281. Acido esteárico.—C₁₈H_{3e}O₂.— Descubierto por Chevreul en la grasa animal sólida ó sebo; existe en todas las grasas sólidas animales y también en la grasa vegetal, en estado de éter glicérico (triestearina). Es sólido, cristaliza en láminas pequeñas blancas y lustrosas, sin olor ni sabor, insoluble en el agua y muy soluble en el alcohol y en el éter de cuyas disoluciones se deposita en cristales; se funde à 69°,2 y puede sublimarse algo, pero la mayor parte se descompone dando àcido palmitico y otros productos; tratado por àcido nítrico dá los ácidos cáprico, enántico, capróico, adipico, pimélico, succinico y subérico; con las bases forma estearatos, de los que los alcalinos son solubles y sus disoluciones se fraccionan adicionándolas un esceso de agua; los demás son insolubles ó poco solubles.

Se prepara el ácido esteárico saponificando el sebo de carnero y descomponiendo el jabon formado, por el ácido clorhídrico; se le trata

después por el alcohol repetidas veces para purificarle.

Se emplea para la fabricación de bujías esteáricas.

Los demás ácidos de esta série son menos importantes.

1282. Acidos de la segunda série.— $C_nH_{2n-2}O_2$,—Se conocen menos ácidos de esta série que de la anterior y los más principales son los siguientes:

Nombres.				FÓRMULAS.	PROCEDENCIA.		
Ácido	acrílico		12-1	C ₅ H ₄ O ₂	del alcohol alílico (C ₃ H ₆ O).		
-	crotónico.			C, H, O,	del aceite de croton.		
-	cimícico.	4		C, II, O	del raphigaster puncti pennis.		
-	hipogéico.			C, H, O	del aceite de cacahuetes.		
-	oléico		1.3	C(8H24O2	del aceite de olivas.		
-	erúcico			CaoH40Oa	del aceite de colza.		

De todos estos ácidos el más importante es el oléico, por lo cual se llama ésta série oléica.

1283. Acide oléico.—C₁₈H₃₄O₂.—Descubierto por Chevreul; existe en la mayor parte de los aceites y en otras grasas en estado de

éter glicérico (trioleina); es líquido oleaginoso, menos denso que el agua, insoluble en ésta, soluble en el alcohol y en el éter, su disolución alcohólica le deja depositar por enfriamiento en agujas cristalinas pequeñas fusibles á $+14^{\circ}$ y que se solidifican á $+4^{\circ}$; se descompone por el calor dando vários productos y dejando como resíduo sólido, ácido sebácico, absorbe el oxígeno del aire tomando color oscuro v olor á ráncio, esta modificación se atribuye á la formación de un ácido llamado olénico (C17Hz.O2); el peróxido de nitrógeno le transforma en ácido elaidico, isómero del oléico, sólido, cristalino y fusible á 45º; el ácido yodhídrico le convierte en ácido esteárico, el nítrico concentrado le oxida rápidamente dando una porción de derivados como el ácido esteárico; con el sulfúrico forma ácido sulfoléico y la potasa fundida le desdobla en ácido acético y ácido palmítico, con desprendimiento de hidrógeno; con las bases forma oleatos, conocidos vulgarmente con el nombre de jabones de los que los alcalinos son solubles y los demás insolubles ó poco solubles.

Se prepara saponificando el aceite por el litargirio, tratando por éter el jabón plúmbico, para separar el oleato de plomo, y descomponiendo este por el ácido clorhídrico.

Se emplea en la industria el que se obtiene en la fabricación de las bujías, para preparar ciertos jabones.

1284. Acidos de la tercera série.—Cn H2n-402.—Menos numerosa é importante que las anteriores, se conocen de ella hasta ahora pocos ácidos y estos ofrecen escaso interés; son los siguientes:

Nombres.		Fórmulas.	Procedencia.	
Ácido sórbico — cánfico — linoléico.	 	C ₆ H ₈ O ₂ C ₄₀ H ₁₆ O ₂ C ₄₆ H ₂₈ O ₂	del serbal, del alcohol canfólico, del aceite de lino.	

El ácido linoléico ó linólico, fué obtenido y analizado por Sacc que le dió este nombre por su analogía con el oléico y por existir en el aceite de lino, tipo de los aceites secantes; es liquido muy fluido, amarillento, inodoro, de sabor dulce al pronto y ácre después, su densidad 0,92, no se solidifica á —48°; se oxida más rápidamente que el oléico en contacto del aire resinificándose y tratado por el peróxido de nitrógeno no dá ácido elaídico. Se prepara saponificando el aceite de lino por el litargirio y descomponiendo el jabón plúmbico por el ácido sulfhídrico.

1285. Acidos de la cuarta série. — Cn H_{2n-6}O₂. — No se conoce bién mas que el *hidrobenzóico*, que es muy poco importante. 1286. Acidos de la quinta série (série aromática).— C_n H_{2n}—8O₂.—Esta série se llama aromática porque comprende cuerpos que tienen generalmente un olor agradable; los mejor estudiados son los siguientes:

	Nombre	40	Fórmulas.		
Ácido	benzóico			1.14	C ₇ H ₆ O ₉
-	tolúico.				C8 H8 O2
-	cumínico			4	C10H12O2

De estos el único que ofrece algún interés es el benzóico.

1287. Acido benzóico.—C₇H₆O₂.—A principios del siglo XVII se le obtenia ya del benjui por sublimación (flores del benjui); fijada su composición por Wöhler y Liebig en 1828. Existe en el benjui, en los bálsamos de Tolú y del Perú, en el estoraque, en los castóreos y en la orina de algunos rumiantes, procedente del desdoblamiento del

ácido hipúrico.

Es sólido, cristaliza en láminas delgadas ó en agujas brillantes é incoloras, cuando está puro es inodoro, pero generalmente tiene olor aromático debido à sustancias volátiles que le acompañan, sabor ligeramente ácido y picante, es poco soluble en agua fria y más en la caliente, muy soluble en el alcohol y en el éter, se funde á 121°, comienza á volatilizarse á 145° y hierve á 250°; enrojece débilmente el tornasol, el hidrógeno naciente le transforma en aldehido benzóico, en alcohol benzílico y en ácido hidrobenzóico, con el cloro y el bromo dá derivados por sustitución; el ácido sulfúrico ordinario le disuelve

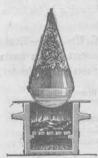


Fig. 141. — Obtención del ácido benzóico por sublimación.

sin descomponerle, el de Nordhaussen le convierte en ácido sulfobenzóico y el nitrico concentrado en los ácidos nitrobenzóico y binitrobenzóico, con el percloruro de fósforo se transforma el cloruro de benzoilo (ClC₇H₈O), destilado con cal ó con barita dá benzina; con las bases forma benzoatos, la mayor parte de ellos solubles y cristalizables.

Se extrae del benjuí por sublimación ó por precipitación; para prepararle por sublimación se calienta el benjuí en una cápsula (fig. 141) cubierta con una hoja de papel de filtro que se sujeta al borde de aquella, encima se coloca un cono de cartulina atravesado por varios hilos, cuya base se adapta también à dicho borde, se calienta moderadamente en baño de arena durante dos ó tres horas, trascurridas las cuales separando el cono se hallan sobre el diafragma

de papel y sobre los hilos y las paredes de aquel, láminas ó escamas

cristalinas de ácido benzóico.

Se le obliene por precipitación, hirviendo el benjuí en polvo con una lechada de cal, filtrando y tralando el liquido por ácido clorhídrico, se forma cloruro cálcico y el ácido benzóico, poco soluble, se precipita.

En la actualidad se preparan grandes cantidades de este cuerpo, haciendo hervir la orina del caballo ó la del buey, con ácido clorhi-

drico; el $acido hipúrico (C_0H_0O_5N)$ que contiene aquella, tiene la propiedad de cristalizar en prismas largos é incoloros, poco solubles en agua fria pero mucho en la caliente y en el alcohol, calentado dá ácido benzóico y el ácido clorhidrico le desdobla en glicocola y ácido benzóico:

$$C_9H_9O_5N + H_2O = C_2H_5O_2N + C_7H_6O_2$$
 ácido hipúrico. glicocola, ácido benzóico.

El ácido benzóico se emplea alguna vez en Medicina.

1288. Acidos de la sexta série. - $C_nH_{2n-10}O_2$.—Los dos únicos de esta série que merecen mención son el acido cinámico y el atrópico, cuya fórmula es $C_0H_8O_2$; no tienen importancia.

Acidos didinamos.

1289. Su constitución y división.—Se derivan de los alcoholes didinamos ó glicoles por oxidación, es decir, por la sustitución de dos ó de cuatro átomos de hidrógeno de los referidos alcoholes por uno ó dos de oxígeno; se refieren al tipo agua bicondensado, en el que dos átomos de hidrógeno han sido reemplazados por un radical bivalente. Son monobásicos aquellos en los que uno solo de los dos átomos del hidrógeno típico que contienen es reemplazable por los metales, mientras que el otro conserva el carácter alcohólico, pudiendo ser reemplazado por radicales electro-negativos; proceden de la sustitución de dos átomos de hidrógeno de los glicoles por uno de oxígeno, es decir, que todos ellos contienen 3 átomos de este elemento. Son bibásicos aquellos en los que los dos átomos de hidrógeno típico son reemplazados por los metales; proceden de la sustitución de cuatro átomos de hidrógeno del glicol por dos de oxígeno y por lo tanto tienen 4 átomos de este cuerpo.

1290. Acidos didínamos monobásicos. — Según acaba de exponerse, en esta série de ácidos un átomo de los dos de hidrógeno típica conserva carácter alcohólico, mientras que el otro es básico, es decir, que son cuerpos que desempeñan una función mixta, siendo medio alcoholes, medio ácidos, hecho que se comprende perfectamente imaginándose una molécula formada por la unión de la de un alcohol monodinamo con la de un ácido monobásico; sus propiedades como es consiguiente estarán en relación con este doble carácter.

Se producen entre otras reacciones por la oxidación lenta de los

glicoles en presencia del negro de platino:

$$C_n H_{2n} + Q_2 + O_2 = H_2 O + C_n H_{2n} O_3$$
 glicol. ácido.

por la accion del óxido argéntico y del agua sobre los derivados monoclorados ó monobromados de los ácidos monodínamos de la série correspondiente:

$$2C_nH_{2n-1}BrO_2 + Ag_2O + H_2O = 2BrAg + 2C_nH_{2n}O_3$$
. ácido monobromado.

haciendo actuar el anhidrido nitroso sobre ciertas sustancias nitrogenadas del grupo de las amidas:

$$\begin{array}{l} 2 C_2 H_3 O_2 N \, + \, N_2 O_5 \, = \, H_2 O \, + \, 4 N \, + \, 2 C_9 H_4 O_3 \\ \text{glicocola.} \end{array}$$

tratando las cianhidrinas de los glicoles por la potasa:

que á cada série de glicoles corresponderá otra de ácidos:

$$^{\circ}$$
 CNH(C₂H₄)"O + KOH + H₂O = C₅H₃KO₅ + NH₅ cianhidrina del lactato potásico.

otilelinal

1291. Clasificación.—Derivándose estos ácidos de los glicoles se concibe pueden existir tantos como son estos y por consiguiente

Séries de glicoles.

$$C_nH_{2n}+_{_2}O_{_2}$$
 $C_nH_{2n}O_{_2}$ $C_nH_{2n}-_{_2}O_{_2}$ $C_nH_{2n}-_{_2}O_{_2}$...

Séries de ácidos didínamos monobásicos.

$$C_n H_{2n}O_5$$
 $C_n H_{2n-2}O_5$ $C_n H_{2n-4}O_5$ $C_n H_{2n-6}O_5$...

Cada una de estas séries comprende vários términos que forman un grupo ó familia, pero son tan poco importantes que los únicos que merecen mencionarse en una obra elemental son el ácido glicólico y el láctico que corresponden á la primera y el salicílico que corresponde á la

quinta.

1292. Acido glicólico $-C_2H_4O_3$.—Descubierto por Strecker y Socoloff. Es sólido, cristalino, blanco, delicuescente, muy soluble en el agua y soluble también en el alcohol y en el éter; por la acción del calor pierde agua transformándose en anhidrido glicólico (glicólido) $C_2H_2O_3$ ó $C_4H_3O_4$; su reacción es ácida enérgica; forma sales de las que la de cálcio es poco soluble. Se prepara por la acción del anhidrido nitroso sobre la glicocola ó azúcar de gelatina y también por por la de la potasa sobre el monocloro-acetato potásico.

ÁCIDO LÁCTICO.—C3H6O5.

1293. HISTORIA.—Fué descubierto por Scheele en el suero de la leche ágria; Berzelius fué el primero que indicó su existencia en la economía animal, que hoy está demostrado no es idéntico al que resulta de la fermentación láctica de los azúcares, por lo cual se dá á aquel el nombre de sarcoláctico ó paraláctico.

1294. Propiedades.— Es líquido, de consistencia de jarabe, incoloro, inodoro, de sabor marcadamente ácido, su densidad 1,245, soluble en el agua y en el alcohol y poco en el éter; á la temperatura de -24° no se ha conseguido solidificarle, á la de 100° comienza á perder agua y á la de 130° se transforma en una masa amorfa que es un primer anhidrido de este ácido, llamado ácido diláctico (C₆H₁₀O₅); à 230° pierde anhidrido carbónico y óxido de carbono convirtiendose en lactida ó anhidrido diláctico (C₆H₈O₄); la electricidad descompone el ácido láctico dando entre otros productos aldehido; se deriva del glicol propilico por oxidación y tiene vários isómeros; disuelve á los fosfatos.

Forma con las bases *luctatos* que son todos solubles y que se preparan tratando los óxidos ó los carbonatos metálicos por el ácido láctico; de ellos los más importantes son el cálcico, el zincico y el ferroso, nor las aplicaciones que han recibido sobre todo en Medicina.

El ácido paraláctico desvia á la derecha el plano de polarización de la luz; se supone que en el extracto de carne existe un ácido sarcoláctico ó paraláctico que no ejerce ninguna acción sobre la luz polarizada. Las sales correspondientes al ácido sarcoláctico, aunque casi idénticas á las del ácido láctico se diferencian sin embargo de ellas por algunos caractéres.

1295. Preparación.—Para preparar el ácido láctico se hace fermentar durante ocho dias á 30º una mezcla de leche ágria, glucosa, queso en putrefacción, agua y creta en polvo; se forma lactato cálcico que se purifica por cristalización y se descompone por el ácido sulúrico diluido; se satura el ácido láctico producido en la reacción anterior por el hidrocarbonato zíncico y el lactato de zinc se descompone

por el hidrógeno sulfurado.

El ácido sarcoláctico se obtiene disolviendo el extracto de carne en agua, se trata la disolución por alcohol de 90°, la porción insoluble en este se redisuelve en agua tibia y se vuelve á precipitar por el alcohol, los líquidos alcohólicos se destilan en baño de maria, el resíduo se acidula con ácido sulfúrico y se agita con éter que disuelve el ácido sarcoláctico y por evaporación le deja libre; se le purifica como se ha dicho para el ácido láctico, dando un líquido de consistencia de jarabe como este.

1296. APLICACIONES. - Se emplea en Medicina bajo diversas formas; mas

usados son algunos lactatos.

1297. Acido salicílico.— $C_7H_9O_5$.—Es sólido, cristaliza en agujas largas poco soluble en el agua fria, bastante mas en la caliente, se funde á 159°, calentado rápidamente se desdobla en anhidrido carbónico y fenol ($C_7H_6O_5=CO_2+C_6H_6O$); es monobásico y forma sales bien definidas algunas de las cuales, como el salicilato sódico ($C_7H_5O_5$ Na) tiene bastantes aplicaciones en Medicina; el hidrógeno naciente le transforma en aldehido salicílico ó hidruro de salicilo ($C_7H_6O_2$) que es la esencia de spiræa ulmaria; con el cloro y el bromo dá derivados por sustitución; sus disoluciones tratadas por las sales férricas toman color violado.

Se le puede preparar por vários procedimientos: tratando la salicina con potasa fundida (1202); destilando con potasa la esencia de Gaultheria procumbens (salicilato de metilo) se descompone en alcohol metilico que destila y salicilato potásico que tratado por ácido clorhídrico deja libre el salicílico (Cahours); hoy se le prepara en grandes cantidades sometiendo el fenato sódico calentado á 150° á una corriente de anhidrido carbónico; se forma salicilato sódico que se descompone

por el ácido clorhídrico.

Se emplea como sustancia antiséptica.

1298. Acidos didinamos bibásicos.—Estos ácidos tienen dos átomos de hidrógeno reemplazable por los metales y por otros radicales para formar las sales y los demás derivados á que pueden dar

origen; contienen todos 4 átomos de oxígeno.

Se presentan en estado sólido, cristalizables, mas solubles en el agua que los monobásicos que contienen la misma cantidad de carbono, pero menos solubles en el alcohol y en el éter; cuando se intenta volatilizarles por la acción del calor, se descomponen parcialmente.

Por ser bibásicos forman sales neutras, ácidas y mixtas, dos clases de éteres, dos cloruros y dos amidas; forman también un anhidrido y vários compuestos pirogenados.

Se preparan oxidando los glicoles, los aldehidos correspondientes

ó los ácidos didinamos monobásicos:

$$\begin{array}{l} C_{11}H_{2n}+_{2}O_{2}+O_{4}=2H_{2}O+C_{11}H_{2n}-_{2}O_{4}\\ c_{11}H_{2n}O_{5}+O_{2}=H_{2}O+C_{11}H_{2n}-_{2}O_{4}\\ c_{12}G_{13}G_{13}G_{13}G_{14}G_{15}G_{$$

Por la acción de la potasa sobre las dicianhidrinas de los glicoles:

$$(\text{CN})'_2(\text{C}_2\text{H}_4)" + 2\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2 + 2\text{NH}_5$$
 dicianhidriua del sucinato potásico.

etil-glicol.

. volumently

Hidrogenando otros ácidos menos hidrogenados:

$$C_4H_4O_4 + H_2 = C_4H_6O_4$$

ác. fumárico. ác. sucínico.

Por la acción del calor sobre otros ácidos de fórmula muy compleja. **1299. Clasificación.**—Se clasifican como los didinamos monobásicos, teniendo en cuenta que son derivados de los glicoles por oxidación; los mejor estudiados son los siguientes:

201	Nombres.		Fórmulas.	
Ácido	oxálico malónico sucínico pirotartárico. adípico. pimélico subérico . anchoico sebácico rosélico. ,		$\begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_2 \text{ O}_4 \\ \text{C}_5 \text{ H}_4 \text{ O}_4 \\ \text{C}_4 \text{ H}_6 \text{ O}_4 \\ \text{C}_5 \text{ H}_8 \text{ O}_4 \\ \text{C}_6 \text{ H}_{10} \text{ O}_4 \\ \text{C}_7 \text{ H}_{12} \text{ O}_4 \\ \text{C}_8 \text{ H}_{14} \text{ O}_4 \\ \text{C}_9 \text{ H}_{16} \text{ O}_4 \\ \text{C}_{17} \text{H}_{18} \text{ O}_4 \\ \text{C}_{17} \text{H}_{32} \text{ O}_4 \end{array}$	Cn H2n-2 O4
111111	maleico fumárico . itacónico . citracónico . mesacónico . canfórico		$\begin{array}{c} C_4 & H_4 & O_4 \\ C_4 & H_4 & O_4 \\ C_5 & H_6 & O_4 \\ C_5 & H_6 & O_4 \\ C_5 & H_6 & O_4 \\ C_{10} \\ H_{16} \\ O_4 \end{array}$	Cn H2n-4 O4
_	quinónico		$C_6 H_4 O_4$	Cn H2n-8 O4
_	ptálico isoptálico	:	${}^{\mathrm{C_8H_6O_4}}_{\mathrm{C_8H_6O_4}}$	Cn H2n-10O4

De estos el más importante es el ácido oxálico.

le en 1784 de la sal de acederas (oxalis acetosella) demostrando al mismo tiempo que era igual al obtenido por Bergmann en 1776 por la acción del ácido nítrico sobre el azúcar (ácido sacarino).

- 1301. Estado en la naturaleza.—En el reino mineral se le halla constituyendo el oxalato básico de hierro (humboldtita); en el vegetal se le encuentra libre en los garbanzos verdes y formando oxalato potásico en las acederas, oxalato sódico en el ruibarbo, en la genciana, en la cúrcuma y en otra porción de sustancias vegetales, oxalato cálcico en ciertos líquenes y el oxalato magnésico y el de hierro en algunos hongos. En la economía animal se halla el oxalato cálcico en ciertos estados patológicos y suele depositarse en la vejiga de la orina formando cálculos de aspecto parecido á las moras, por lo que se llaman moriformes.
- 1302. Propiedades físicas.—Es sólido, cristaliza en prismas oblícuos cuadrangulares, incoloro, inodoro, de sabor ácido intenso, su densidad 1,64, se disuelve en 15,5 partes de agua á la temperatura de 10° y en su peso á la de la ebullición, de esta disolución cristaliza por enfriamiento con 2 moléculas de agua, es bastante soluble en el alcobol; á la temperatura ordinaria se efloresce en contacto del aire, á 98° pierde las dos moléculas de agua fundiéndose primero en ellas, á 132° comienza á descomponerse y á 160° una porción de él se sublima sin alterarse y otra parte se desdobla en agua, óxido de carbono, anhidrido carbónico y ácido fórmico:

$$2C_2H_2O_4 = H_2O + CO + 2CO_2 + CH_2O_2$$
 ácido oxálico.

1303. Propiedades químicas.—Es un ácido bastante enérgico que satura á las bases para formar los *oxalatos*; es reductor, calentando con él ciertas sales metálicas, como las de oro, precipita el metal y á las mercúricas las reduce á mercuriosas; es muy venenoso, produciendo accidentes tóxicos mortales cuando se le ingiere en dosis superiores á 4 gramos, porque deprime rápidamente las funciones de los centros nerviosos y los movimientos del corazón.

Se deriva del glicol etilico por oxidación; los cuerpos oxidantes le transforman en ácido carbónico y agua y los deshidrátantes separan de él agua, pero no se consigue de este modo obtener su anhidrido porque inmediatamente se desdobla en óxido de carbono y gas carbónico, como sucede con el ácido sulfúrico, cuya acción se utiliza para la preparación del óxido de carbono (560); calentado con glicerina se des-

dobla en ácido fórmico y anhidrido carbónico (1258). Calentada su disolución con trozos de zinc se transforma en ácido glicólico.

1304. Preparación.—Antes se extraía de los oxalatos contenidos en el zumo de ciertos vegetales, y sobre todo del de las acederas, para lo cual se le clarifica por medio de la arcilla, se adiciona acetato plúmbico ó cloruro bárico, para transformarle en oxalato plúmbico ó bárico, insolubles, que después se descomponen por el ácido sulfúrico, quedando el oxálico en disolución que se concentra para que cristalice.

Hoy se le obtiene artificialmente por la acción del ácido nítrico sobre el azúcar ó sobre el almidón, se desprenden abundantes vapores rutilantes y el líquido concentrado deja depositar cristales de ácido exálico que se purifican por repetidas cristalizaciones, siendo bastante difícil por este medio privarle de productos nitrosos, por lo que es necesario sublimarle ó convertirle en oxalato plúmbico ó bárico y descomponer después este.

También se le prepara calentando la celulosa de las virutas ó del serrín de la madera con una mezcla de potasa ó de sosa cáusticas; se forma oxalato alcalino que tratado por una lechada de cal se transforma en oxalato cálcico, regenerándose el álcali; el oxalato cálcico se descompone por el ácido sulfúrico que forma sulfato cálcico insoluble y el ácido oxálico queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Sintesis del àcido oxálico.—Se forma sintélicamente en un gran número de reacciones, como por ejemplo las siguientes:

Haciendo actuar el sodio sobre el anhidrido carbónico:

$$2CO_2 + 2Na = C_2O_4Na_2$$
 oxalato sódico.

Por la acción del calor sobre los formiatos se transforman en oxalatos, desprendiéndose hidrógeno:

Por la acción del agua sobre el cianógeno, se forman amoniaco y ácido oxálico:

 $2\text{CN} + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_3 + \frac{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{\text{ác. oxálico}}$

1305. APLICACIONES.—Se emplea en Química como reactivo; en Medicina alguna vez bajo la forma de limonada y en pastillas; en la industria en la estampación de indianas, en las artes y en la economía doméstica tiene varios usos.

1306 Oxalatos. - C2O4M2. - Son las sales resultantes de la sustitu-

ción del hidrógeno del ácido oxálico por los metales; si la sustitución es total resultan los oxalatos neutros, si es solo un átomo de hidrógeno el sustituído, los oxalatos ácidos; estos pueden unirse con una molécula de ácido oxálico para formar cuadrioxalatos. Algunos existen formados en la naturaleza (1301). Son solubles en el agua los alcalinos y los de glucinio, cromo, hierro y manganeso; los insolubles se disuelven en los ácidos enérgicos minerales y orgánicos; el de calcio no se disuelve en el ácido acético; el calor les descompone dejando los alcalinos un residuo de carbonato y los demás de óxido, de metal ó de una mezcla de ambos; el oxalato argéntico se descompone con explosión dejando plata metálica en polvo.

Se prepara tratando los óxidos ó los carbonatos metálicos por el ácido oxálico; los insolubles por doble descomposición.

Se caracterizan porque tratados por ácido sulfúrico desprenden, como el áci" do oxálico, una mezcla de óxido de carbono y de anhidrido carbónico; con las sales solubles de calcio, aun muy diluidas, dan un precipitado blanco pulverulento de oxalato cálcico, insoluble en el ácido acético.

Algunos se emplean como reactivos.

1307. Oxalatos de potasio.—Se conocen el oxalato neutro ó bipotásico, el ácido ú oxalato monopotásico ó bioxalato potásico y el cuadrioxalato.

El oxalato neutro (C₄O₄K₂,H₂O), cristaliza en prismas romboidales oblícuos, es muy soluble en el agua y se prepara tratando el carbonato potásico por el ácido oxálico y evaporando la disolución para que cristalice.

El oxalato ácido (C₂O₄HK,H₂O), constituye la mayor parte de la sal de acederas; cristaliza en prismas romboidales, es poco soluble en el agua y se extraía antes de las acederas, pero hoy se prepara con el ácido oxálico artificial y el carbonato potásico; contiene algo de cuadrioxalato.

El cuadrioxalato (C2O4H2+C2O4HK,2H2O) se prepara añadiendo áci-

do oxálico á la sal de acederas.

1308. Oxalatos de amouio.—El amonio forma los mismos oxalatos que el potasio; el *cuadrioxalato* es muy poco importante.

El oxalato neutro (C₂O₄(NH₄)₂,H₂O), cristaliza en prismas largos apuntados por ángulos diedros, incoloros, de sabor picante y bastante solubles en el agua; por el calor pierde la de cristalización y después otras dos moléculas más, convirtiendose en oxamida; el ácido sulfúrico transforma al oxalato amónico en agua y cianógeno. Se prepara saturando el amoniaco por el ácido oxálico.

Es el reactivo más empleado para reconocer la cal.

Oxamida, —C₂O₂(NH₂)₂, — Descubierta por Dumas en 4830; fué la primera amida que se conoció. Se presenta en un polvo blanco cristalino, muy poco soluble en el agua fria, que por un contacto prolongado con ella regenera el oxalato amónico con desarrollo de 2,4 calorias; calenlada con potasa desprende amoniaco formándose oxalato potásico. Se

prepara sometiendo á la destilación seca el oxalato amónico ó tratando el éter oxálico por el amoniaco:

1.0
$$C_2O_4^4(NH_4)_2 = 2H_2O + C_2O_4(NH_2)_2$$
 oxalato amónico. oxamida.

$$\begin{array}{ccc} 2^{\cdot o} & & C_{\underline{q}} O_{\underline{4}} (C_{\underline{q}} H_{5})_{\underline{q}} + 2 N H_{3} = 2 C_{\underline{q}} H_{6} O + C_{\underline{q}} O_{\underline{q}} (N H_{\underline{q}})_{\underline{2}} \\ & \text{eter oxalico.} \end{array}$$

El oxalato ácido ó bioxalato amónico $(C_2O_4H(NH_4))$, cristaliza en prismas romboidales, es menos soluble que el neutro, por el calor dá una amida ácida ó ácido oxámico. Se prepara añadiendo ácido oxálico al oxalato neutro.

Ácido oxámico.—C₂H₅O₃N = C₂O₃H(NH₂).—Este cuerpo que es una amida ácida, fué preparada por Balard. Es un polvo amarillento que se prepara sometiendo á 220° el oxalato ácido de amónio. Dá con el

alcohol el éter correspondiente que es la oxametana.

1309. Oxalato de calcio. $-C_2O_4$ Ca". -Ya se ha dicho existe en el reino vegetal y en el animal; se presenta en un polvo blanco, insoluble en el agua; por el calor se transforma en carbonato cálcico primero y en cal después; se produce cuando se trata una sal de calcio por el ácido oxálico y mejor por un oxalato soluble. Tiene importancia por que en estado de oxalato cálcico se precipita la cal para su determinación cualitativa y cuantitativa.

1310. Oxalato de etilo (éter oxálico).— C₂O₄(C₂H₅\₂.—Es liquido, incoloro de olor aromático agradable, más denso que el agua y hierve á 186°. Se prepara destilando una mezcla de alcohol, oxalato ácido de potásio y ácido sulfúrico; se rectifica por una nueva destila-

ción recogiendo solo lo que pasa á más de 180°. Los demás oxalatos son menos importantes.

1311. Acido sucínico — C₄H̄₆O₄.—Se presenta en prismas romboidales, incoloros, inodoros y de sabor repugnante; su densidad 1,55, bastanle soluble en el agua y en el alcohol y muy poco en el éter, se funde à 180° y hierve à 235°, desdoblàndose en agua y anhidido sucínico (C₄H₄O₃) que es una masa cristalina, blanca; dà dos derivados bromados con el bromo, que son el ácido sucinico monobromado (C₄H₅BrO₄) y el bibromo-sucinico (C₄H₄Br₂O₄) que son importantes porque han permitido establecer las relaciones que existen entre el ácido sucínico y los ácidos málico y tartárico; dá con las bases los sucinatos de los que el único que merece mencionarse es el sucinato amónico (C₄H₄O₄(NH₄)₂) porque alguna vez se emplea en análisis química como reactivo.

Se prepara el ácido sucínico por la destilación seca del *sucino* ó ambar amarillo, de donde le viene su nombre; se produce en varias fermentaciones, como la del malato cálcico, que se transforma en sucinato, y éste después se descompone por el ácido sulfúrico.

Se le ha obtenido sintéticamente por varias reacciones, como la que se produce hidratando por la potasa el bicianuro de etileno ó sea la

dicianhidrina del etilglicol:

$$(CN)'_{2}(C_{2}H_{4})" + 4H_{2}O = 2NH_{5} + C_{4}H_{6}O_{4}$$
bicianuro de etileno.

Oxidando el ácido butírico se transforma en ácido sucínico: $C_4H_8O_2 + O_3 = H_2O + C_4H_6O_4$.

Se emplea alguna vez en Medicina.

Acidos tridínamos.

1312. Su constitución y divisiones.—Se pueden suponer derivados de los alcoholes tridínamos ó glicerinas por oxidación, ó del tipo agua tricondensado. Se dividen en *mono*, bi y tribásicos, según el número de átomos de hidrógeno que contengan, reemplazable por los metales.

Los monobásicos contienen 4 átomos de oxígeno y de los tres de hidrógeno típico uno solo es básico y los otros dos conservan su carácter alcohólico, es decir, que funcionan como si fueran la unión de un ácido monobásico y un alcohol didínamo. El tipo de ellos es el ácido glicérico ($C_2H_6O_4$) que es poco importante y ya se mencionó (**1160**) al tratar de la glicerina, no siéndolo tampoco ninguno de los demás.

Los bibásicos contienen 5 átomos de oxígeno y de los tres de hidrógeno tipico dos son básicos y el tercero conserva el carácter alcohólico, es decir, que funcionan cual si fuera la unión de un ácido bibásico con un alcohol monodinamo. El único de ellos que ofrece algún inte-

rés es el ácido málico.

Los tribásicos contienen 6 átomos de oxígeno y los tres de hidrógeno típico son básicos ó metálicos; formarán por lo tanto tres clases de sales, mono, bi y trimetálicas, tres clases de éteres, tres de cloruros de su radical, tres de amidas, etc. Está comprendido en estos el ácido aconítico $(C_nH_nO_n)$, llamado así por habérsele extraido del acónito, sien-

además un derivado pirogenado del ácido cítrico.

1313. Acido málico (C₄H₆O₅).—Descubierto por Scheele en 1785, en el zumo de las manzanas, de donde le viene su nombre; se le halla además en casi todos los zumos vegetales ácidos, como el de las grosellas, el de las cerezas, el de las fresas, etc., y en varios órganos vegetales. Se presenta en cristales agrupados formando mamelones, de color blanco, inodoro, de sabor muy ácido, muy soluble en el agua y delicuescente, bastante soluble en el alcohol, se funde á 100°, comienza à perder agua á 130° y de 150° á 200° se convierte en dos ácidos pirogenados isómeros, llamados maléico y fumárico ó paramaléico:

 $2C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + C_4H_4O_4 + 2H_2O_6$ ácido málico. ác. maléico. ác. fumárico.

Desvía á la izquierda el plano de polarización de la luz, sin embargo se conoce una variedad que no ejerce ninguna acción sobre la luz po-

larizada, llamado por eso ácido málico inactivo,

El hidrógeno naciente le convierte en ácido sucínico; los cuerpos oxidantes le transforman unos, como la mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico, en ácido malónico (C₃H₄O₄) y otros, como el ácido nitico, en ácido oxálico; calentado á 450° con potasa cáustica se desdobla en los ácidos acético y oxálico, desprendiéndose hidrógeno. Con las bases forma los malatos, unos neutros y otros ácidos, casi todos solubles en agua, que no precipitan por el agua de cal ni la de barita, aún á la temperatura de la ebullición, y que que se preparan por la acción del ácido málico sobre los óxidos ó los carbonatos. El malato ácido de amonio pierde por el calor una molécula de agua y se transforma en una amida ácida que es el ácido aspártico (C₄H₅O₄NH₉); á su vez este ácido puede formar una amida que es la esparraguina (C₄H₈O₅N₉).

Se extrae el ácido málico del zumo de los frutos ácidos que le contienen (generalmente de las bayas del serbal ó de la manzana), antes de su completa madurez, se le clarifica, se le trata por una lechada de cal y el malato cálcico que se forma, se hierve con agua acidulada por el ácido nítrico para transformarle en malato ácido, que se purifica por cristalización; se le trata después por acetato de plomo para convertirle en malato de plomo insoluble, cuya salse descompone por el ácido sulfhídrico, quedando el málico en disolución que se concentra.

Acidos tetradinamos.

1314. Su división.—Se pueden suponer derivados de los alcoholes tetradinamos (*eritritas*) ó del tipo agua tetracondensado. Pueden ser *mono*, bi, tri y tetrabásicos

1315. Acidos tetradinamos monobásicos.—Todos ellos contienen 5 átomos de oxígeno; de los cuatro átomos de hidrógeno tipico, tres conservan el carácter del alcohol ó del fenol de que se derivan y el cuarto es el único básico ó metálico. De los ácidos comprendidos en este grupo el único que ofrece algún interes es el agallico.

1316. Acido agallico.—(C₇H₆O₅).—Descubierto por Scheele en 1786 en una infusión de agallas, enmohecida. Existe formado en

ciertos vegetales, como el zumaque y las hojas de gayuba.

Se presenta en agujas largas que tienen una molécula de agua de cristalización, de aspecto sedoso, de color blanco cuando está puro, pero generalmente es algo amarillo, no tiene olor y su sabor es lígeramente ácido y muy astringente; poco soluble en agua fria y más en la caliente, muy soluble en el alcohol y también poco en el éter; à 120° pierde el agua de cristalización, à 200° se funde y à 210° pierde una molécula de anhidrido carbónico, transformándose en fenol piroagállico ó ácido piro-agállico

$$C_7H_6O_5 = CO_2 + C_6H_6O_5$$

á 150º pierde agua y anhidrido carbónico, convirtiéndose en ácido meta-agállico

 $2C_7H_6O_5 = 2H_2O + 2CO_2 + C_{12}H_8O_4$.

Es un cuerpo muy reductor; absorbe el oxígeno del aire, sobre todo en presencia de los álcalis, transformándose en una sustancia pardo-negruzca, reduce algunas sales metálicas como las de oro y las de plata y á las sales férricas las dá color azul oscuro; con el ácido sulfúrico concentrado se transforma en ácido rufi-agállico ($C_7H_0A_0$): por la acción del oxicloruro de fósforo se convierte en ácido tanco, que se considera como un anhidrido agállico; no precipita ni los alcaloides, ni la gelatina, pero si al tártaro emético; los agentes de oxidación le transforman en ácido elágico ($C_{14}H_8O_9$) que existe en las concrecciones intestinales llamadas bezoares.

Se prepara el ácido agállico por el desdoblamiento del tanino ó ácido tánico contenido en ciertas sustancias vegetales, ya merced á los ácidos diluidos, ya por la acción de un fermento; la sustancia que mejor se presta para esta preparación son las agallas que contienen su fermento particular, debido al cual cuando su infusión acuosa se

mantiene durante un mes á 20° ó 25°, su tanino se hidrata, desdoblandose en ácido agállico; este mismo desdoblamiento se produce teniéndolas en digestión durante un dia con ácido sulfúrico diluido en 8 veces su peso de agua. Se forma también por la acción de los álcalis sobre el ácido salicílico biyodado.

Se emplea en Medicina como astringente.

1317. Acido tánico (lanino).—C₂₇H₂₂O₁₇.—Es un cuerpo muy abundante en el reino vegetal; se le encuentra en la corteza de la encina, en el zumaque y sobre todo en las agallas ó sea en las escrescencias que se desarrollan en las ramas y hojas del Quercus infectoria, por la picadura de un insecto.

Es sólido, amorfo, de color blanco amarillento, de sabor muy astringente, muy soluble en el agua y en el alcohol pero no en el éter, se funde por la acción del calor, á unos 215° pierde anhidrido carbónico, dando fenol piro-agállico (ácido piro-agállico) y dejando un residuo negro constituido por ácido meta-agállico, su disolución acuosa enrojece débilmente el tornasol, funciona como un cuerpo reductor.

No existe conformidad acerca del carácter químico de este cuerpo considerándole unos como un glucosido, (1199) por la propiedad que tiene de desdoblarse en ácido agállico y glucosa cuando se le somete á la acción del ácido sulfúrico ó del clorhídrico diluidos:

$${
m C_{e7}H_{e2}O_{47}+4H_{e2}O=3C_{7}H_{6}O_{5}+C_{6}H_{14}O_{6}} \ {
m acido \ tanico.} \ {
m glucosa.}$$

Otros, fundándose en los experimentos de Schiff, no le consideran como tal glucosido sino como un anhidrido del ácido agállico, constituido por dos moléculas de este menos una de agua, por lo cual le dan el nombre de acido di-agállico:

El oxígeno del aire altera rápidamente las disoluciones acuosas de ácido tánico, desprendiéndose anhidrido carbónico y transformándose en ácido agállico, los álcalis aceleran esta acción, con los fermentos experimenta la fermentación agállica, que consiste en una hidratación primero y después en el desdoblamiento del tanino en glucosa y ácido agállico; continuando la acción, la glucosa fermenta á su vez produciendo alcohol y los demás productos de su fermentación.

Con las bases forma tanatos, en los que funciona el ácido tánico como tribásico; de ellos el mas interesante es el férrico, de color negro é insoluble, porque constituye la tinta ordinaria; las disoluciones de ácido tánico precipitan tambien por ciertos cuerpos, como el acetato de plomo, el emético, los alcaloides naturales, etc., tienen además la propiedad importante de coagular la albúmina y de formar compuestos insolubles é imputrescibles con la gelatina, en lo que se funda la aplicación que se hace de los taninos para el curtido de las pieles.

Para preparar el ácido tánico se trituran las agallas y se las somete à la maceración en éter del comercio, en un aparato de reemplazo; la tintura etérea, de color amarillo parduzco, se divide por el reposo en dos capas y á veces en tres, de las que la inferior está constituida por una disolución acuosa muy concentrada de ácido tánico;

se la separa y evapora en una estufa, quedando como residuo el referido acido.

El tanino es un cuerpo de numerosas aplicaciones; en los laboratorios como reactivo, en Medicina como astringente enérgico, en la industria para la fabricación de los cuerros ó pieles curtidas, que se funda en la propiedad que tiene el tanino de formar un compuesto insoluble é imputrescible con los principios inmediatos de las pieles; esta combinación se efectúa con gran lentitud por lo cual se necesitan algunos meses de contacto, después de preparadas convenientemente las pieles. Se emplea también para fabricar la tinta ordinaria, que se prepara con una disolución acuosa de ácido tánico y otra de sulfato ferroso ó caparrosa verde. Estas interesantes aplicaciones hacen que los taninos de diversos vegetales hayan adquirido gran valor y que su estudio sea muy importante en las obras de Química aplicada.

Hay otros taninos existentes en diversos vegetales que no son idénticos al de la encina, pero que se asemejan à este por la propiedad de precipitar las disoluciones de gelatina y las de albúmina y dan precipitado negro con las sales férricas. Estos taninos reciben nombres que recuerdan su orígen, así al del catecú se le llama ácido cacútico, al del morus tinctoria, ácido morintánico, al del café ácido cafetánico, al de la quina ácido quinotánico, etc.

1318. Acidos tetradínamos bibásicos.—Tienen todos ellos 6 átomos de oxígeno y de los cuatro de hidrógeno típico dos conservan su carácter alcohólico y los otros dos son básicos ó metálicos; generalmente se forman por la oxidación de otros ácidos bibásicos de dinamicidad inferior. En este grupo están incluidos el tartàrico y el quínico, además de algun otro menos importante.

ÁCIDO TARTÁRICO.-C4H6O6.

- 1319. HISTORIA.—Fué descubierto por Scheele en 1770 en el tártaro crudo, por lo que le denominó ácido tartárico.
- **1320.** Estado en la naturaleza.—Se le encuentra libre ó formando sales en la mayor parte de los frutos ácidos, sobre todo en las uvas sin madurar ó agraces.
- 1321. **Propiedades físicas.**—Es sólido, cristaliza en grandes prismas oblícuos romboidales y hemiédricos, incoloro, inodoro, de sabor ácido agradable, muy soluble en el agua, más en la caliente, soluble en el alcohol y no en el éter.

Acción del calor sobre el ácido tartárico.—Se funde entre 170º y 180º transformándose en ácido metatartárico, isómero con él, que tiene el aspecto de la goma; si se le mantiene fundido durante algun tiempo pierde agua convirtiéndose en ácido ditartárico ó ácido tartrálico de Fremy:

$$2C_4H_6O_6-H_9O=C_8H_{40}O_{44}$$
ácido tartárico, ác. ditartárico,

si se calienta bruscamente una pequeña cantidad (15 á 20 gramos) de ácido tartárico por espacio de unos cinco minutos, se forma una masa esponjosa, amarillenta, delicuescente, pero que se hace insoluble cuando se la somete á 150°, que se diferencia de aquel en una molécula de agua y que ha recibido los nombres de ácido tartrélico, de isotartridico y el de tartárico anhidro:

$$C_4H_6O_6$$
 — H_2O = $C_4H_4O_5$ ác. tartárico anhidro.

Sometiendo el ácido tartárico á la temperatura de 300° pierde agua y anhidrido carbónico, transformándose primero en ácido pirúvico y después en ácido pirotartárico:

$$\begin{array}{c} {\rm C_4H_6O_6} = {\rm H_2O} + {\rm CO_2} + {\rm C_5H_4O_5} \\ {\rm ac.\ tartarico.} \\ 2{\rm C_4H_6O_6} = 2{\rm H_2O} + 3{\rm CO_2} + {\rm C_5H_8O_4} \\ {\rm ac.\ tartarico.} \end{array}$$

Al producirse estos ácidos se quema parte del tartárico desprendiendo humos que huelen como el azúcar quemado y dejando un resíduo carbonoso.

Acción de la luz.—La disolución de este ácido desvía á la derecha el plano de polarización de la luz, por lo que se le dá tambien el nombre de ácido dextro-tartárico ó dextro-racémico; se coñoce una variedad que le desvia á la izquierda y que para diferenciarle se llama ácido levo-tartárico ó levo-racémico. Cuando se calienta el ácido tartárico con agua, á 170°, en tubos cerrados, se transforma en ácido paratartárico que no desvía el plano de polarización de la luz y que fué descubierto en 1822 por Kestner en los tártaros de unas uyas del departamento de los Vosgos; este ácido le desdobló Pasteur en otros dos, uno dextro y otro levogiro, de cuya unión parece está formado el paratartárico. Se conoce además otro isómero del ácido tartárico, el tartárico inactivo, que no ejerce ninguna acción sobre la luz polarizada, pero que no se le ha podido desdoblar en dos como al paratartárico.

1322. Propiedades químicas.—El ácido tartárico enrojece bastante la tintura de tornasol, actúa como reductor cuando se le calienta con algunas sales metálicas, como las de plata, y no es venenoso, sus disoluciones se enmohecen con facilidad, el ácido yodhídrico le transforma en los ácidos málico y sucínico

$$C_4H_6O_6 + 2IH = 2I + H_2O + C_4H_6O_5$$
 ac. tartarico. $C_4H_6O_6 + 4IH = 4I + 2H_2O + C_4H_6O_4$ ac. sucínico.

el nítrico concentrado le convierte en ácido nitro-tartárico $(C_4H_4(NO_2)_2O_6)$ que es muy poco estable y que se descompone à 36° dando ácido tartrónico $(C_5H_4O_5)$; oxidando enérgicamente el ácido tartárico se transforma en oxálico, fundiéndole con potasa ó sosa cáusticas se desdobla en los ácidos acético y oxálico.

El ácido tartárico dá precipitado cristalino con las sales potásicas; con el agua de cal-forma un precipitado blanco que se redisuelve en un esceso de ácido, no precipita las disoluciones de cloruro, de sulfato ni de nitrato cálcico en lo que se diferencia del ácido paratartárico que las precipita; impide la precipitación por los álcalis de ciertos óxidos metálicos, como el férrico y el cúprico, de sus disoluciones salinas.

1323. Preparación. — Se le extrae del tartrato ácido de potasio (crémor tártaro); se disuelve este cuerpo en agua hirviendo y se le neutraliza con creta, que produce tartrato cálcico insoluble y tartrato potásico neutro que queda disuelto; se separan por filtración y el líquido se trata por cloruro de calcio para transformar también al tartrato neutro en tartrato cálcico, que se lava y reune al primero; se descompone este tartrato, puesto en suspensión en el agua, por el ácido sulfúrico diluido, formándose sulfato de calcio insoluble y el ácido tartárico queda en disolución, que concentrada cristaliza.

Kulmann ha propuesto reemplazar en esta preparación la creta y el cloruro cálcico por el carbonato y el cloruro báricos.

- 1324. APLICACIONES.—En los laboratorios como reactivo de las sales potásicas; en Medicina se utiliza su propiedad refrigerante; sirve para desprender el anhidrido carbónico del bicarbonato sódico en la preparación del agua de Seltz; la industria y las artes también hacen aplicación de este ácido.
- 1325. Tartratos.—Por ser el ácido tartárico bibásico, forma sales neutras, ácidas y dobles; las neutras (C₄H₄O₆M'₂), resultan de la sustitución de los dos átomos de hidrógeno básico del ácido por los metales; las ácidas (C₄H₄O₆HM') se producen cuando se sustituye uno solo de dichos átomos; las aobles (C₄H₄O₆M'R') proceden de la sustitución del hidrógeno por dos metales diferentes Además existe otra clase de tartratos llamados eméticos, porque el tipo de ellos es el tartrato antimónico potásico (tártaro emético), que resultan de la sustitución de uno de los dos átomos de hidrógeno básico del ácido por un metal menodínamo y el otro por un radical oxigenado también monodínamo.

Algunos existen en la naturaleza, la mayor parte son artificiales. Se presentan generalmente cristalizados, observándose que sus cristales son hemiédricos

hácia el mismo lado que el ácido que les forma; solubles los alcalinos é insolubles los demás; los tartratos ácidos de los metales alcalinos son menos solubles que los neutros de dichos metales, los dobles en los que entra un metal alcalino son casi todos solubles; el calor les descompone convirtiéndoles en carbonatos, en óxidos ó dejando libre el metal, ó bien en una mezcla de óxido y metal, desprendiendo humos que huelen como el azúcar quemado.

Se preparan tratando directamente los óxidos ó los carbonatos metálicos por el ácido tartárico; algunos por doble descomposición.

Se caracterizan por el olor á azúcar quemado que desprenden cuando se les echa sobre carbones encendidos: tratadas por agua de cal las disoluciones de los neutros y solubles se produce un precipitado blanco soluble en el ácido tartárico y en el cloruro amónico: con el cloruro cálcico dan los neutros precipitado blanco soluble en la potasa cáustica: también precipitan por el sulfato eálcico transcurido algún tiempo, por el acetato de plomo y por el nitrato argéntico.

Algunos son muy importantes por las aplicaciones que de ellos se hacen,

1326. Tartrato ácido de potasio (bitartrato potásico, crémor tártaro).—C₄H₄O₆,HK.—Existe en gran cantidad en las uvas agraces y á medida que aquellas van madurando disminuye pero no desaparece por completo; se deposita en las vasijas donde se fermenta el mosto porque es menos soluble en los líquidos alcohólicos, constituyendo el producto llamado rasuras ó piedras del vino, tártaro crudo, etc.

Cristaliza en prismas rectos romboidales y hemiédricos, incoloros, de sabor ácido, muy poco solubles en el agua fria y mucho más en la caliente, insoluble en el alcohol, el calor le descompone transformánen una mezcla de carbonato potásico y carbón (flujo negro) que se utiliza en los laboratorios como fundente y reductor; mezclando algo de nitro con el crémor antes de quemarle resulta el flujo blanco, constituido en su mayor parte por carbonato potásico (sal de tártaro) (692); dá reacción ácida con los papeles reactivos y disuelveá muchos óxidos metálicos para formar sales dobles; los ácidos minerales le disuelven porque se apoderan del potasio y dejan el ácido tartárico libre, también se disuelve en la potasa y en la sosa porque se forman tartratos neutros.

Puede prepararse directamente por medio de una sal potásica y ácido tartárico, pero generalmente se purifica el tártaro crudo descolorándole por medio de la arcilla ó por una mezcla de arcilla y de carbón; á medida que se enfrian los líquidos se forma en su superficie una capa cristalina que se llama crema de tártaro, de donde viene el nombre de crémor tártaro.

Se emplea en los laboratorios para preparar casi todos los tartratos y los flujos negro y blanco; es muy usado en Medicina como purgante y también en algunas artes.

1327. Tartrato neutro de potasio. — $C_4H_4O_6K_2$. — Cristaliza en prismas oblícuos romboidales hemiédricos, de sabor algo amargo, muy solubles en el agua é insolubles en el alcohol. Se prepara neutralizando el crémor por el carbonato potásico y concentrando la disolución para que cristalice.

Se emplea alguna vez en los laboratorios y en Medícina como purgante,

1328. Tartrato potásico-sódico (sal de Seignette ó de la Rochela).—C₄H₄O₆KNa,4H₂O.—Descubierto en 1672 por Seignette, farmacéutico de la Rochela. Cristaliza en prismas grandes de ocho ó diez caras desiguales, que se asemejan á la forma de un ataud, es incoloro, de sabor amargo, soluble en el agua, insoluble en el alcohol y efforescente, por el calor se descompone dejando como residuo una mezcla de los carbonatos potásico y sódico y de carbón. Se prepara neutralizando el crémor tártaro por el carbonato sódico y concentrando la disolución para que cristalice.

Se emplea en Medicina como purgante,

1329. Tartrato antimónico-potásico (tártaro emético). —C₄H₄O₆(SbO)^{*}K.—Conocido ya en el siglo XV. Cristaliza en octaedros romboidales estriados ó en tetraedros, es incoloro, de sabor estiptico y nauseabundo, bastante venenoso, soluble en el agua, mas en la caliente, de cuya disolución cristaliza con una molécula de agua para dos de sal, insoluble en el alcohol, à 100° pierde el agua de cristalización, à 200° pierde mas agua formada à espensas de sus elementos, y se transforma en un compuesto en el que un átomo de antimonio sustituye à tres de hidrógeno del ácido tartárico:

$C_4H_4O_6(SbO)'K - H_2O = C_4H_2Sb'''O_6K$

Para darse cuenta de esta reacción han ideado los químicos diversas hipótesis; la que hoy se admite es la consignada anteriormente. Calentando al rojo el emético en vasijas cerradas se descompone en una mezcla de carbón y de una aleación de potasio y antimonio que se inflama en contacto del aire húmedo (carbón fulminante de Serullas).

La constitución química de esta sal ha sido objeto de discusiones porque entrando en ella un metal tridinamo, como el antimonio, y otro monodinamo, como el potasio, y siendo el ácido tartárico bibásico (Berzelius le consideraba como monobásico) ha sido necesario idear hipótesis para explicar dicha constitución; hoy se admite que uno de los átomos del hidrógeno básico del ácido está reemplazado por el potasio y el otro por el radical mouovalente antimonilo (SbO).

Las disoluciones de este tartrato doble dan con el ácido sulfhidrico un precipitado amarillo anaranjado de sulfuro de antimonio; con la potasa un precipitado blanco de hidrato antimónico, soluble en un esceso de álcali; también le dan con el amoniaco pero no se dísuelve en un esceso de este; el ácido tánico precipita al emético; también producen precipitados en sus disoluciones algunos ácidos, como el clorhídrico, y ciertas sales como los cloruros, sulfatos y carbonatos; reduce á otras como los cloruros de mercurio y él á su vez es reducido, precipitándose el antimonio metálico cuando en sus disoluciones se introduce una lámina de estaño.

Se prepara haciendo hervir en agua crémor tártaro con óxido de antimonio en las proporciones convenientes; se filtra el líquido y por enfriamiento se depositan los cristales de émetico que se purifican por una nueva cristalización; puede reemplazarse el óxido de antimonio por otros compuestos de este metal.

Es uno de los medicamentos mas empleados en Medicina.

1330. Tartrato férrico-potásico (emético de hierro).—Se presenta en forma de escamas amorfas, brillantes, de color pardo oscuro, de sabor estíptico débil, soluble en el agua y en el alcohol; el hierro de este cuerpo no se puede reconocer por sus reactivos, hecha escepción de los sulfuros, debido á lo cual se emplea esta sal en muchos medicamentos porque no es incompatible con ciertos cuerpos como les sucede à otras de dicho metal. Se prepara tratando el cremor tártaro por el óxido férrico, se evapora la disolución, después de filtrarla, hasta consistencia de jarabe y se estiende en láminas de vidrio ó en platos para desecarle en una estufa.

Muy usado en Medicina, formando parte de gran número de preparaciones farmácéuticas.

1331. Tartrato bórico-potásico (crémor soluble por el borax).—Es un cuerpo amorfo, soluble en el agua, insoluble en el alcohol; se prepara tratando el crémor tártaro por el ácido bórico.

Bastante usado en Medicina.

1332. Acido quínico.— $C_7H_{12}O_6$.—Existe en las quinas, en el café y en otras sustancias vegetales. Cristaliza en prismas oblicuos romboidales, de sabor muy ácido, soluble en el agua, más en la caliente, poco soluble en el alcohol y en el èter, se funde á 160° y á 250° pierde agua transformándose en un anhidrido, á mayor temperatura se descompone dando vários productos, entre los que hay benzina, aldehido salicílico, fenol, ácido benzóico é hidroquinon (1234); la mezcla oxidante de manganesa y ácido sulfúrico le transforma en quinon (1236). Este ácido se obtiene de las quinas, transformándole en quinato de cal que se descompone por el ácido oxálico.

1333. Acidos tetradínamos tribásicos — Contienen siete átomos de oxígeno y tres de hidrógeno metálico pudiendo por lo tanto formar tres clases de sales y de éteres, el cuarto átomo de hidró-

geno típico conserva su carácter alcohólico. Los ácidos mejor caracterizados de este grupo son el cítrico y el mecónico.

1334. HISTORIA, - Descubierto por Scheele en 1784.

1335. Estado en la naturaleza.—Se le encuentra unas veces libre y otras en estado de citrato potásico ó cálcico, en la mayor parte de los frutos ácidos sobre todo en los limones (de donde se ha tomado su nombre), en las naranjas y en las grosellas.

1336. Propiedades.—Cristaliza en prismas rectos romboidales bastante voluminosos con lustre grasiento, que contienen una molécula de agua de cristalización; es incoloro, de sabor ácido agradable y característico, muy soluble en el agua, más en la caliente, algo soluble en el alcohol, sus disoluciones acuosas se enmohecen fácilmente en contacto del aire. A 100º pierde el agua de cristalización, se funde à 113º y à 175º pierde una molécula de agua convirtiéndose en ácido aconítico:

$$C_6H_8O_7 - H_2O = C_6H_6O_6$$
 ácido aconítico.

à mayor temperatura pierde anhidrido carbónico, transformándose en ácido itacónico:

$$C_6H_8O_7 = H_2O + CO_2 + C_5H_6O_4$$
 ácido cítrico. àcido itacónico.

à su vez este último ácido puede perder mas agua convirtiéndose en ácido pirocitrico anhidro ($C_5H_4O_5$) que tratado por agua se une con una molécula de esta transformándose en un isómero del itacónico, que es el ácido citracónico ($C_5H_6O_4$).

Es bastante enérgico, disuelve al zinc y al hierro, reduce à ciertas sales como el cloruro áurico, el ácido yodhídrico le convierte en otro isómero, el acido mesacónico, la misma transformación le hace experimentar el ácido nítrico; fundiéndole con potasa se desdobla en los ácidos acético y oxálico, no precipita por el agua de cal en frio, pero si por el calor, porque el citrato cálcico es menos soluble á la temperatura de la ebullición que á la ordinaria; como el tartárico, impide la precipitación de ciertos óxidos metálicos.

1337. Preparación.—Se prepara extrayendo el zumo de los limones, clarificándole por fermentación, tratándole por creta y por cal ó por carbonato bárico ó de magnesio y descomponiendo por el

ácido sulfúrico el citrato formado; el ácido cítrico queda en disolución que concentrada cristaliza. Se le ha obtenido tambien por síntesis.

1338. APLICACIONES.—Se emplea para preparar la limonada cítrica de mucho uso en Medicina y ordinariamente como bebida refrescante.

1330. Citratos.—Siendo tribásico, cualidad que ha sido muy discutida, formará citratos trimetálicos ó neutros, bimetálicos y monometálicos, segun que tres, dos ó uno solo de hidrógeno del ácido sea reemplazado por los metales.

Los alcalinos son muy solubles en el agua, los demás menos solubles ó insolubles; cuando se queman no dan olor á azúcar quemado y lo mismo le sucede al ácido cít:ico, en lo que se diferencia del tartárico y de los tartratos respectivos; con las sales de calcio dan precipitado de citrato cálcico, soluble como el tartrato en el cloruro amónico, pero insoluble en la potasa; el agua de cal no les precipita en frio pero el precipitado aparece por la ebullición; dan también precipitado blanco por el acetato plúmbico y por el nitrato de plata.

Se preparan tratando los óxidos ó los carbonatos por el ácido cítrico y los insolubles por doble descomposición.

Los únicos que ofrecen algun interés son el cálcico, el magnésico y los de hierro, el primero por intervenir en la extracción del ácido cítrico y los demás por sus aplicaciones en Medicina; también es muy empleado como medicamento el citrato férrico-amónico.

1340. Acido mecónico.—C,H₄O₇.—Descubierto por Sertuerner en el ópio, donde se halla en estado de meconato de morfina. Cristaliza en escamas ó en prismas suaves al tacto, de sabor ácido y astringente, solubles en el agua y mucho en el alcohol, pero poco en el éter, por el calor pierde primero una molécula de anhidrido carbónico convirtiendose en ácido coménico (C₅H₄O₅); su reacción mas característica es la de dar con las sales férricas una coloración roja de sangre parecida á la que con las mismas produce el ácido sulfocianhidrico, pero se diferencia de esta en que no desaparece por el cloruro áurico.

Se extrae del ópio transformándole en meconato de calcio que se descompone por ácido clorhídrico.

1341. Acidos pentadínamos.—No se conoce ningun ácido

pentadinamo bien caracterizado.

1342. Acidos hexadínamos.—Se incluyen en este grupo los ácidos manitico ($C_6H_{12}O_7$), procedente de la manita, múcico ($C_6H_{10}O_8$), procedente de las gomas y del azúcar de leche, y el sacárico ($C_6H_{10}O_8$) que se forma cuando se oxidan por el ácido nítrico ciertos azúcares, como el de caña, y otras sustancias neutras.

Son muy poco importantes, por lo cual no se estudia ninguno de

ellos en particular.

AMIDAS ORGÁNICAS.

Generalidades.

- 1343. HISTORIA.—La primera que se conoció fué la oxamida descubierta en 1830 por Dumas en la destilación seca del oxalato amónico (1308), que la denominó así, porque la consideró como la unión del radical del ácido oxálico con el amido (NH₂); Berzelius y Liebig fueron de la misma opinión y as llamaron amiduros. Balard descubrió la primera amida ácida destilando el oxalato ácido de amonio; después se ha generalizado el estudio de estos cuerpos que forman un grupo interesante.
- 1344. Su constitución.—Ya se dijo (373) que las amidas son cuerpos resultantes de la sustitución de todo ó parte del hidrógeno del amoniaco por radicales electro-negativos. Se las considera también como cuerpos resultantes de la separación de una ó más moléculas de agua de las sales amónicas, teniendo la propiedad de regenerar estas cuando se les hidrata.
- 1345. Clasificación.—Como se dijo (373) pueden ser mono-amidas y poli-amidas, segun que se deriven de una ó de más moléculas de amoniaco, y que se llaman primarias, secundarias ó terciarias si son uno, dos ó tres los átomos de hidrógeno sustituidos por
 los radicales negativos.

Mono-amidas Primarias.—Se subdividen en neutras y ácidas ó ácicidos amidados, segun que el radical que sustituye al hidrógeno proceda de un ácido monodínamo ó de un polidínamo.

Las neutras, que son las mas numerosas, se presentan generalmente en estado sólido y cristalizadas, de sabor ligeramente dulce, poco solubles en el agua, si bien algunas son hasta delicuescentes, solubles en el alcohol y en el éter, el calor las funde y las volatiliza, descomponiéndolas à temperaturas elevadas, dando entre otros productos, cianógeno; no dan ninguna reacción con las tinturas vegetales pero algunas funcionan como bases amoniacales débiles uniéndose à los ácidos para formar sales, calentadas à 200° con agua en tubos cerrados se combinan con aquella regenerando la sal amónica de que proceden y la misma reacción producen con los cuerpos hidratantes, como los ácidos diluidos, los álcalis, etc. aunque en estos

casos siempre se verifican otras reacciones secundarias; con los agentes deshidratantes, como el anhidrido fosfórico, pierden una molécula de agua y se transforman en nitrilos:

$$NH_{2}(C_{2}H_{5}O) - H_{2}O = C_{2}H_{5}N$$
 acetamida. aceto-nitrilo.

Los nitrilos son por lo tanto derivados de las sales amónicas de las que se han separado dos moléculas de agua.

Se preparan separando de las sales amónicas una molécula de agua por medio de la destilación seca:

$$C_9H_5O_9(NH_4)' - H_9O = (C_9H_5O)'NH_9$$

Por la acción del amoniaco sobrelos anhidridos, sobre los cloruros de ácidos ó sobre los éteres compuestos se forman también estas amidas.

Las amidas ácidas ó ácidos amidados, son generalmente sólidas, solubles en el agua, por la ácción del calor se volatilizan descomponiéndose en parte. Su constitución es fácil de comprender si se tiene en cuenta que los ácidos bibásicos pueden perder uno de los dos oxhidrilos que contienen, quedando un residuo monovalente que puede reemplazar á un átomo de hidrógeno del amoniaco para formar las amidas ácidas primarias:

Estas amidas funcionan como ácidos monobásicos formando sales cristalizables más solubles en el agua que las de los ácidos bibásicos de que proceden aquellas; forman también los éteres correspondientes á los que se dió el nombre genérico de ametanas (1308), el agua y todos los agentes hidratantes actúan sobre ellas transformándolas en la sal amónica de que se derivan, por el contrario los cuerpos ávidos de agua, como el anhidrido fosfórico, separan de ellas una molécula de aquella convirtiéndolas en los compuestos llamados imidas ó imidos que son á estas amidas, lo que los nitrilos á las neutras.

Se preparan sometiendo á la destilación seca las sales amónicas ácidas, para que pierdan una molécula de agua:

$$Ac.''(HO)'(NH_4O)' - H_2O = NH_2(Ac.''(HO)')'$$

sal amónica ácida.

Pueden también obtenerse por la acción del amoniaco sobro el anhidrido de un ácido bibásico ó por la de alguno de sus éteres sobre la disolución acuosa de amoniaco. 650 UREA.

Las mono-amidas secundarias y terciarias no ofrecen tanto interés como las primarias; las secundarias pueden obtenerse por la acción de los cloruros de los radicales de ácidos sobre las primarias y haciéndoles actuar sobre las secundarias se obtienen las terciarias.

POLIAMIDAS — Son las amidas derivadas de la sustitución del hidrógeno de dos ó más moléculas de amoniaco por radicales de ácidos polidínamos; tienen propiedades análogas á las mono-amidas y se clasifican como estas; se llamarán diamidas, triamidas, etc., según que procedan de dos, tres, etc. moléculas de amoniaco.

De todas las poliamidas la más importante es la carbo-diamida ó sea la urea.

$$UREA.-CH_4ON_2 = (CO)''(NH_2)_2$$

- 13.16. HISTORIA Y SINONIMIA.— Indicada su existencia en la orina en 1773 por Rouelle el joven; obtenida por primera vez pura en 1799 por Vauquelín y Fourcroy; sué la primera sustancia orgánica que se obtuvo sintéticamente por Wöhler en 1828, combinando el ácido ciánico con el amoniaco, por lo que Liebig la consideró como un cianato amónico, anómalo; Berzelius creyó que era amoniaco copulado con ácido ciánico. El primero que la consideró como una amida fué Dumas, cuya opinión es la que siguen los químicos modernos, por lo que la denominan carbo-diamida primaria, suponiéndola derivada del tipo amoniaco bicondensado en el que dos átomos de hidrógeno han sido sustituidos por el radical carbonilo (CO)".
- 1347. Estado en la naturaleza.—Es uno de los últimos productos de las combustiones fisiológicas de los animales; por eso se la encuentra en muchos líquidos de la economía animal, sobre todo en la orina del hombre, en la de los mamíferos carnívoros, en la de los hervivoros, en la de las aves y en la de algunos reptiles; existe en pequeña cantidad en la sangre, en el quilo, en la linfa, en el líquido amniótico y en los humores acuoso y vítreo del ojo; en algunos estados patológicos se la halla en gran cantidad en la sangre, en las exudaciones hidrópicas, en la saliva, en la bilis, en los cálculos biliares, en el sudor y en los productos que arrojan por el vómito los que padecen de uremia. Se la encontrado en todos los órganos de los plagiostomas y en el líquido alcalino segregado por las glándulas cutáneas del Bufo cinercus.

 1348. Propiedades.—Es sólida, cristaliza en prismas de cua-

tro caras, aplastados y estriados, otras veces se presenta en agujas delgadas, incolora ó de color blanco, inodora, de sabor amargo y fresco que recuerda el del nitro, su densidad 0,816, es soluble en su peso de agua y en cinco partes de alcohol frio y poco soluble en el éter, calentada á 100° se descompone desprendiendo amoniaco y transformándose en biurea ($C_2H_5O_2N_5$); si se la calienta gradualmente y con precaución se forman varios productos entre los que se hallan los ácidos cianúrico (**613**) y ciánico.

Tiene las propiedades que caracterizan à las amidas y como todas las de àcidos bibásicos, no experimenta la hidratación para transformarse en un ácido amidado; su disolución acuosa no ejerce acción sobre los colores vegetales pero se combina con los ácidos formando sales en las que funciona como una base. El cloro libre ó los hipocloritos reaccionan sobre la urea produciéndose ácido clorhídrico, nitrógeno y anhidrido carbónico:

$$CO(NH_2)_2 + 6CI + H_2O = 6CIH + N_2 + CO_2$$

de una manera análoga actúan el bromo y los hipobromitos; estas reacciones se han utilizado para determinar la cantidad de urea que existe en la orina. Cuando sobre una disolución concentrada de urea se vierte ácido nítrico, se transforma en una masa cristalina formada por la reunión de un gran número de escamas blancas y brillantes de nitrato de urea (NO₅H,CH₄ON₂) soluble en el agua y en el alcohol y cuya disolución enrojece fuertemente el tornasol; se conocen también el clorhidrato, el fosfato y el oxalato de urea. El anhidrido y el ácido nitroso la descomponen rápidamente formándose agua y desprendiéndose nitrógeno y anhidrido carbónico, reacción que se ha utilizado también para determinarla cuantitativamente:

$$CH_4ON_2 + N_2O_5 = 2H_2O + N_4 + CO_2$$

Los óxidos alcalinos actúan sobre ella produciendo carbonato alcalino yamoniaco, con el óxido mercúrico forma varios compuestos, también se combina con el óxido argéntico recién precipitado, forma igualmente compuestos definidos con algunas sales, como el cloruro de sodio (CH₂ON₂, ClNa, H₂O), con el nitrato mercúrico produce tres combinaciones diferentes á las que se debe el precipitado blanco, en copos que se forma cuando se mezclan disoluciones de ambos cuerpos; esta reacción ha servido también para determinar la cantidad de urea.

No precipitan sus disoluciones por el cloruro mercúrico, con el nitrato argéntico dán un precipitado blanco de cianato de plata quedando en el líquido nitrato amónico; este es uno de los hechos que han servido de base para considerarla como un cianato amónico. Cuando se calienta una disolución de urea á 140º en un tubo cerrado á la lámpara, se hidrata y se transforma en carbonato amónico:

 $CH_4ON_2 + 2H_2O = CO_3(NH_4)_2$

Esta misma transformación la hacen experimentar ciertos fermentos y á ella se debe la producción del carbonato amónico en la orina cuando entra en putrefacción, merced á la descomposición del mucus que contiene; esta fermentación, llamada amoniacal, es de grandísima importancia porque en ella se funda la fabricación de las sales amónicas con el amoniaco extraido de la orina y por ella vuelve á la tierra el nitrógeno que ha servido para la nutrición de los vegetales y por lo tanto de los animales.

1349. Preparación.—La urea se puede obtener extrayèndola de la orina ó preparándola artificialmente.

De la orina se la extrae concentrando este líquido en baño de maría hasta reducirle á 1/6 de su volumen; se le adiciona entonces un volumen igual al suyo de ácido nítrico, que no contenga vapores nitrosos, y se forma una masa cristalina de nítrato de urea, que separada del líquido que tiene interpuesto, se redisuelve en agua, descolorando la disolución con carbón animal y se la hace cristalizar; disuelta nuevamente se trata por carbonato bárico, se forma nitrato bárico desprendiéndose gas carbónico, y queda libre la urea que se disuelve en el alcohol y se cristaliza.

Se la prepara artificialmente tratando una disolución de cianato potásico (obtenido oxidando el ferrocianuro de potasio por la manganesa) por otra de sulfato amónico; se forma sulfato potásico y cianato amónico (urea), que se separa de aquel disolviéndola en alcohol, de cuya disolución cristaliza.

La urea puede formarse también por todas las reacciones generales que se conocen para preparar las amidas, como por ejemplo, haciendo actuar el amoniaco sobre el cloruro de carbonilo ó sobre el carbonato de etilo; se produce además por la descomposición de muchas sustancias amidadas que existen en la economía animal, como la creatina, el ácido úrico, etc.

Se emplea alguna vez en Medicina.

1350. Ureas compuestas.—Reciben este nombre los cuerpos resultantes de la sustitución total ó parcial del hidrógeno de la urea por los radicales alcohólicos. Se nombran anteponiendo á la palabra urea el nombre del radical alcohólico; así se dice metil-urea (CH₃(CH₃)'ON₂), di-etil-urea (CH₂(C₂H₃)₂'ON₂), etc. Son sustancias que cristalizan, las que contienen dos moléculas del radical alcohólico son volátiles, las que no contienen más que una se descomponen por la acción del calor dando aminas primarias y compuestos isómeros del ácido cianúrico, todas son mono-ácidas y sus propiedades químicas análogas á las de la urea. Se preparan tratando los amoniacos compuestos (aminas) por el ácido ciánico ó por sus éteres ó estos por el amoniaco.

1351. Ureidas.—Son los compuestos resultantes de sustituir el hidrógeno de la urea por los radicales de los ácidos, es decir, que son amidas en las que la urea hace las veces del amoniaco. Se nombran anteponiendo á la palabra urea el nombre del radical del ácido, como por ejemplo. acetil-urea (CH₅(C₂H₅O)'ON₂). A este grupo de cuerpos corresponden el ácido oxalárico y otros compuestos complejos que se hallan en el organismo animal ó que proceden de la descomposición de otros que se encuentran en este, como el ácido úrico, de al-

gunos de los cuales se vá à tratar.

1352. Acido úrico — C₅H₄O₅N₄ — Descubierto por Scheele en 1776 en unos cálculos urinarios y después en la orina, es uno de los cuerpos existentes en esta cuyo conocimiento ofrece más interés; existe además en los escrementos de los camellos y de otros animales. Se presenta en un polvo muy ligero formado por cristales pequeños romboidales, es blanco, inodoro é insípido, muy insoluble en el agua, en el alcohol y en el éter y apenas se disuelve en el ácido clorhídrico, sometido á la acción del calor dá cianógeno, ácidos cianhídrico y ciánico, urea y carbonato amónico.

Es un ácido débil que enrogece algo el papel azul de tornasol cuando está húmedo. Puede ser considerado como una ureida ácida (ácido diuréico) derivada del tartronato de urea del que se separan cuatro

moléculas de agua:

$$C_5H_4O_5 + 2CO(NH_2)_2 - 4H_4O = C_5H_4O_5N_4$$
ac. tartrónico. urea. ac. úrico.

El ácido nitrico le disuelve y le oxida desprendiéndose nitrógeno y anhidrido carbónico; concentrando el líquido queda un resíduo cristalino formado por aloxana y urea; si este resíduo se calienta hasta desecarle completamente, toma color rojizo y si entonces se le humedece con una gota de amoniaco se produce una hermosa coloración rojo purpúrea, debida á que se forma la murexida (purpurato de amoniaco) ($C_8H_8O_6N_6$); esta reacción se utiliza para demostrar la presencia del ácido úrico atún en cantidades muy pequeñas. Calentando una mezcla de ácido úrico, bióxido de plomo y agua, se forman alantoina, urea, ácido oxálico y anhidrido carbónico; el hidrógeno naciente le transforma en xantina y sarkina. Se disuelve en los álcalis formando los uratos correspondientes de cuya disoluciones es precipitado el ácido úrico añadiéndolas ácido clorhídrico.

Se prepara hirviendo con una legía de potasa ó de sosa los escrementos de los camellos, ó los cálculos vexicales úricos, se filtra el líquido y acidulándole por el ácido clorhídrico se precipita el ácido úrico, que puede purificarse por nuevas disoluciones en los álcalis y pre-

cipitaciones por el ácido clorhídrico.

654 CREATINA.

1353. Aloxana. $-C_4H_2O_4N_2$.—Es uno de los cuerpos resultantes de la acción del ácido nítrico sobre el úrico (**1352**); es una diureida ácida derivada del *mesoxalato ácido de urea* por pérdida de dos moléculas de agua. Los cuerpos oxidantes, como el ácido nítrico, la transforman en ácido parabánico ($C_5H_2O_5N_2$); los reductores la convierten en aloxantina ($C_8H_4O_7N_4$).

MUREXIDA.—(C₈H₈O₆N₆).—Es la materia colorante rojo purpúrea que se forma cuando se añade amoniaco al resíduo de tratar el ácido úrico por el nítrico; es de color verde por reflexión y rojo por trasmisión, se disuelve en el agua y forma lacas con el nitrato mercúrico. Se la

ha utilizado como materia colorante.

1354. Alantoina.— $(C_4H_6O_5N_2)$.—Es una diureida derivada del oxiglicocolato de urea por separación de dos moléculas de agua; existe formada en los líquidos amnióticos de las vacas. Es una sustancia sólida cristalina que ya se ha dicho (1352) se forma haciendo hervir una mezcla de bióxido de plomo, ácido úrico y agua.

1355. Creatina. – C₄H₉O₂N,H₄O. —Esta sustancia descubierta por Chevreul en el caldo, existe en el líquido que humedece los musculos lisos y estriados de los animales y por consiguiente en el extracto de carne, en el de las células contractiles, en la sengre, en el líquido amniótico, en la orina humana, en la del perro, etc. (1).

Cristaliza en prismas trasparentes y muy brillantes, incoloros cuando está pura, de sabor algo amargo, soluble en el agua caliente de cuya disolucion cristaliza con una molécula de aquella, insoluble en el alcohol absoluto y en el éter, á 100° pierde el agua de cristalización y sus cristales se hacen opacos y mates, sometida durante algún tiem-

po à la ebullición con agua se transforma en creatinina.

Las aguas madres en cuyo seno ha cristalizado la creatina contienen una diureida pir úvica que es la sarcina $(C_sH_4ON_4)$, otra ureida ácida el ácido inósico $(C_sH_8O_6N_2)$ y un azúcar del grupo de las glucosas (1184) que es la inosita $(C_6H_{12}O_6+2H_2O)$ El ácido inósico tiene un olor muy agradable á caldo y á él debe su olor el extracto de carne llamado osmazomo, no ejerce ninguna acción sobre los papeles reactivos, se combina, sin embargo con los ácidos para formar sales cristalizables, si se le calienta con los ácidos enérgicos se transforma en creatina. Es una diureida que se deriva de la separación de una molécula de agua del compuesto que forma la urea con la sarcosina, por esto cuando se la hace hervir con barita cáustica se desdobla en sarcosina δ metil-glicocola (C_3H,O_2N) y en urea; prolongando la acción de la barita la urea se descompone desprendiéndose amoniaco y formándose carbonato bárico.

Se prepara disolviendo en agua el extracto de carne, tratando la disolución por acetato plúmbico, filtrando para separar el precipitado, haciendo pasar una corriente de gas sulfhidrico para precipitar el esceso de plomo, y evaporando el líquido á un calor suave para que cristalice la creatina; las aguas madres tratadas por alcohol dejan pre-

cipitar mas creatina.

^{(1) 100} gramos de carne de pollo contienen 3,2 gramos de creatina y 100 de carne debuey no contienen mas que 0,7 de aquella; el corazón es muy rico en creatina. Esta sustancia, producto de la desasimilación de los músculos, pasa de estos á la sangre y es escreta da por los riñones.

INDIGO, 655

Se la ha sintetizado haciendo actuar con lentitud la cianamida sobre la sacorsina.

1356. Creatinina. — C₄H₇ON₅. — Acompaña á la creatina en el líquido muscular, en la sangre y en el líquido amniótico; existe normalmente en la orina humana y en las del perro, caballo y ternera.

Cristaliza en prismas brillantes, incoloros, de sabor caustico, solubles en el agua fria y mejor en la caliente y en el alcohol hirviendo, muy poco soluble en el éter, quemándola sobre una lámina de platino no deja residuo. Dá reacción alcalina con el papel rojo de tornasol y funciona como una base orgánica, se combina con los ácidos para formar sales solubles y cristalizables, de las que son bien conocidas el clorhidrato y el sulfato de creatinina, desaloja al amoniaco de las sales amónicas y forma con algunas sales metálicas, sales dobles cristalizables, de óxido metálico y de creatinina.

Se puede extraer de la orina y de las aguas madres de la obtención de la creatina, para lo cual se tratan estas por una disolución alcohólica de cloruro zíncico, que tiene la propiedad de formar con la creatinina un compuesto cristalino, que tratado por hidrato de plomo se forma un precipitado de cloruro plúmbico y óxido de zinc, quedan-

do en disolución la creatinina.

1357. Breve idea de otras amidas.—Además de las anteriores sustancias hay otras várias que pueden incluirse en el grupo de las amidas; tales son la taurina ($C_2H_1O_5NS$) que se halla en la bilis, el écido taurocólico ($C_{96}H_{45}O_7NS$) que es una amida derivada del colalato de taurina, el ácido hipúrico (1287) ó sea la amida ácida derivada del benzoato de glicocola, el ácido glicocólico ($C_{96}H_{45}O_6N$) que se derivada del colalato de glicocola, etc.

También se suele referir à las amidas la materia colorante llamada

indigo.

1358. Indigo.—C₈H₅ON.—Es una materia colorante nitrogenada que no preexiste en los vegetales del género *indigofera*, en el *isatis tinctoria* y otros que sirven para extraerle; estos contienen una sustancia llamada *indican* análoga à los glucosidos, que por fermentación se desdobla en indigo é indoglucina; dicha sustancia ha sido hallada

también en la orina humana.

La materia colorante del añil cuando es pura (indigotina) se presenta, si ha sido sublimada, en prismas aciculares de color azul intenso, con reflejos purpúreos, toma lustre cobrizo por el frotamiento, no tiene olor ni sabor, es insoluble en el agua, en el alcohol frio y en el éter, el alcohol caliente y la esencia de frementina la disuelven algo, se volatiliza á unos 100°, el hidrógeno y los cuerpos reductores la convierten en indigo blanco que el oxígeno vuelve azul; se disuelve bien en el ácido sulfúrico concentrado y mejor en el fumante (página 178) á la temperatura de unos 60°, dando dos ácidos, el sulfo-indigótico ($C_8H_5O_4NS$) y el sulfe-purpúrico ($C_{16}H_{10}O_4N_2S_2$); esta disolución es de un hermoso color azul y se emplea en los laboratorios como reactivo y en la tintoreria (azul de Sajonia, sulfato de indigo, etc.); el ácido nítrico diluido transforma al indigo en isatina, el concentrado le convierte primero en *ácido nitro-salicítico* (C₇H₅ NO₂)O₃) y después en ácido pícrico; con la potasa cáustica dá ácido antranílico (C,H,O,N) que después pasa á ácido salicílico desprendiéndose amoniaco; si se destila el indigo con potasa se obtiene anilina (C₆H₇N).

Para prepararle se maceran en agua hasta que fermentan, los tallos y las hojas de las plantas indigoferas recolectadas en la época de su floración; agitados los líquidos después en contacto del aire se forma un precipita azul que se deja sedimentar, se separa del líquido por decantación, se le divide en panes prismáticos, que es como circula en el comercio, y se le deseca; esta sustancia no contiene mas que de 50 á 90 0/0 de materia colorante y para obtener esta pura se la somete á la sublimación.

Tiene mucho uso en la tintoreria.

AMINAS ORGÁNICAS.

Alcaloides artificiales.

1359. HISTORIA.—La primera base orgánica que se obtuvo artificialmente fué la urea; posteriormente se formaron compuestos nitrogenados con propiedades alcalinas por la acción del amoniaco sobre ciertas esencias, como por ejemplo, la thiosinamina, la benzolina, la furfurina etc., por la destilación seca de várias sustancias orgánicas y por otras reacciones químicas; pero este estudio no adquirió carácter de generalidad hasta 1849 á consecuencia de los trabajos de Wurtz y Hoffmannacerca de la preparación de los amoniacos compuestos; desde dicha época el estudio de estos cuerpos es el objeto predilecto de los químicos mas notables.

1360. Definición y divisiones.—Ya se dijo (373) que se dá el nombre de aminas á los cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno del tipo amoniaco por radicales electro-positivos. Estos compuestos tienen el mismo carácter químico que el amoniaco y como este, pueden neutralizar á los ácidos formando sales y por esto cuando el radical que ha sustituido al hidrógeno del amoniaco es orgánico, reciben el nombre álcalis orgánicos ó alcaloides; pero como existen sustancias orgánicas naturales que funcionan también como bases, de aquí que á los primeros se les dé el calificativo de artificiales y á los segundos el de naturales; estos se estudiarán como apéndice á los primeros.

Las aminas orgánicas serán (págs. 223 y 224) mono-aminas ó poliaminas, según que se supongan derivadas de una ó de más moléculas de amoniaco y serán primarias, secundarias ó terciarias, según que los átomos de hidrógeno del amoniaco sustituidos por el radical positivo, sean uno, dos ó tres; cuando la sustitución se verifica por dos ó tres radicales diferentes, las aminas se llaman mixtas. 1361. Nomenclatura.—Se nombran tomando como raiz el nombre del radical que sustituye al hidrógeno del amoniaco, dándole la terminación aco para asemejarles al amoniaco, así se decía etiliaco, metiliaco, amíliaco. Después la terminación aco se ha sustituido por ina y se dice metilamina, etilamina, amilamina, recibiendo todos ellos el nombre genérico de aminas que es del amoniaco, tipo de donde se derivan.

Debe advertirse que en Química orgánica hay muchos cuerpos que no pertenecen al grupo de las bases y que sin embargo sus nombres tienen la terminación ina, como por ejemplo: albúmina, gelatina, estearina.

- 1362. Estado en la naturaleza.—Algunas aminas organicas existen en ciertas sustancias naturales, como la trimetilamina que se halla en las flores del Cratægus oxyacantha, en el Chenopodium vulvaria, en el aceite de hígado de bacalao, etc.
- 1363. Propiedades físicas.—Unas son gaseosas y otras líquidas, incoloras, de olor amouiacal desagradable, casi todas solubles en el agua, estando su coeficiente de solubilidad en razón inversa de su peso molecular; todas se volatilizan sin descomponerse y su volatilidad está también en razón inversa de su peso molecular, de tal manera, que son gaseosas las formadas por el radical metilo; son combustibles y arden con llama muy brillante.
- 1364. Propiedades químicas. Son análogas á las del amoniaco, al que algunas de ellas desalojan de sus sales; su carácter básico es más pronunciado en las que contienen mayor número de radicales alcohólicos; según esto las terciarias son más enérgicas que las secundarias y primarias; sin embargo, Cannizaro ha observado lo contrario en las aminas benzílicas, en las que la primaria ó benzilamina es una base enérgica que absorbe directamente el ácido carbónico del aire, mientras que la tribenzilamina tiene poca afinidad para los ácidos. Con los cuerpos halógenos dan derivados por sustitución que son bases tanto menos enérgicas, cuanto más átomos del cuerpo halógeno contienen; se combinan con los hidrácidos dando las sales correspondientes, de las que los cloruros tienen la propiedad de disolverse en alcohol absoluto, carácter que las diferencia del cloruro amónico y que permite efectuar su separación de este cuerpo; estos cloruros dan precipitados amarillos con el cloruro platínico, que son cloruros dobles de constitución análoga á la del cloruro doble de amonio y platino y

que se han utilizado para fijar la composición de estas aminas. Con el anhidrido y el ácido nitroso dan las aminas primarias una reacción semejante á la que produce el amoniaco con dicho ácido; en efecto, así como estos reaccionando originan nitrógeno y agua, aquellas dan nitrógeno y un alcohol;

$$NH_2(C_nH_{2n+4})' + NO_2H = N_2 + H_2O + C_nH_{2n+2}O$$
 alcohol.

generalmente se produce esta reacción haciendo actuar el nitrito potásico sobre los clorhidratos de las aminas.

Las aminas secundarias sometidas al mismo tratamiento dan agua y un derivado nitroso:

$$NH(C_2H_5)_2 + NO_2H = H_2O + N(C_2H_5)_2(NO)'$$
 dietilamina.

Las terciarias no son atacadas por dicho cuerpo.

Algunas veces se consigue sustituir el hidrógeno de la amina por el radical nitrilo (NO₂)' como sucede en la anilina.

Con los cloruros y los anhidridos de los ácidos y con los éteres compuestos, dán las aminas reacciones análogas á las del amoniaco, y los cuerpos resultantes, parecidos á las amidas, reciben el nombre de alcalamidas.

Tratadas las amidas primarias por el cloroformo, en presencia de una disolución alcohólica de potasa, se transforman en éteres cianhidricos:

cuyo olor es característico, por lo que esta reacción se utiliza para reconocer á estas aminas aún en cantidades muy pequeñas.

1365. Obtención.—Pueden obtenerse por bastantes reaccio-

nes, de las que las más principales son las siguientes:

1.º Destilando algunas sustancias nitrogenadas solas ó con potasa caustica; así se obtienen la anilina de las breas de la hulla, la propilamina destilando la narcotina con potasa, etc.; este método no es tan general como los que siguen.

2.º Tratando los éteres yodhídricos, ó sean los yoduros de los radicales alcohólicos, por el amoniaco, por una amina primaria ó por una secundaria, resultarán aminas primarias, secundarias ó terciarias respectivamente:

$$\begin{array}{l} I(C_{11}H_{2n}+_{1}) \ + \ NH_{5} = IH \ + \ NH_{2}(C_{11}H_{2n}+_{1}) \\ \text{ter yodhidrico.} \end{array}$$

$$\frac{\mathrm{I}(C_{n}\mathrm{H2n}+1)}{\mathrm{eter}\,\mathrm{yodhidrico}}$$
 + $\frac{\mathrm{NH}_{2}(C_{n}\mathrm{H2n}+1)}{\mathrm{amina}\,\mathrm{primaria}}$ = $\frac{\mathrm{IH}}{\mathrm{H}}$ + $\frac{\mathrm{NH}(C_{n}\mathrm{H2n}+1)}{\mathrm{amina}\,\mathrm{secundaria}}$ = $\frac{\mathrm{NH}_{2}(C_{n}\mathrm{H2n}+1)}{\mathrm{amina}\,\mathrm{secundaria}}$

 $\begin{array}{l} I(C_nH_{2n+4}) + NH(C_nH_{2n+4})_2 = IH + N(C_nH_{2n+4})_3 \\ \text{eter yodhidrico.} \end{array}$

Si en este procedimiento se hace actuar un éter yodhídrico de un alcohol diferente de aquel cuyo radical contiene la amina, resultarán aminas mixtas.

3.º Destilando con potasa ó sosa en esceso los éteres ciánicos ó cianúricos, se forma carbonato potásico ó sódico y la amina correspondiente:

 $\frac{\text{CNO}(C_n \text{H}_{2n} + 1)}{\text{éter ciánico.}} + \frac{2\text{KOH}}{2} = \frac{\text{CO}_5\text{K}_2}{2} + \frac{\text{NH}_2(C_n \text{H}_{2n} + 1)}{\text{amina}}$

4º Haciendo actuar el hídrógeno naciente sobre los éteres cianhídricos, se forma una amina que contiene un radical alcohólico que no es el del cianuro, sinó el término homólogo inmediatamente superior:

$${
m CN(CH_3) + H_4 = NH_2(C_2H_5) \atop {
m cianuro\ de\ metilo.}}$$

5.º Haciendo actuar el hidrógeno sobre los derivados nitrados de los hidrocarburos de la série aromática:

$${
m C_6H_5(NO_2)'}_{
m nitrobenzina}$$
, + H $_6$ = 2H $_2$ O + NH $_2$ (C $_6$ H $_5$) fenilamina (anilina).

Por reacciones iguales á las anteriores se obtienen la toluidina (del nitro-tolueno), la naftalidina (de la nitro-naftalina), etc.

1366. **Derivados del amonio.**—Su descubrimiento se debe à Hoffman. Estos cuerpos son yoduros del radical amonio (NH₄) en los que los cuatro átomos de hidrógeno de este radical han sido sustituidos por cuatro moléculas de radicales alcohólicos iguales ó diferentes. Se nombran formando una palabra compnesta por el nombre ó nombres de los radicales alcohólicos y la palabra amonio, así se dice: yoduro de tetra-metil-amonio al cuerpo IN(CH₃)'₄, yoduro de metil-etil-amilfenil-amonio, al compuesto: IN(CH₃)'(C₂H₃)'(C₅H₁₁)'(C₆H₅)'.

Estos cuerpos que pueden considerarse como aminas (amonios) cuaternarias, cristalizan fácilmente casi todos ellos y son bastante estables; se pueden combinar con más cantidad de yodo para formar poliyoduros, la potasa cáustica no les ataca, el hidrato argéntico les

convierte en yoduro argéntico é hidratos de estos amonios:

$$IN(C_n H_{2n+4})^*_4 + AgOH = IAg + N(C_n H_{2n+4})_4OH.$$

Estos hidratos de amonios, llamados alcaloides artificiales oxigenados, son cuerpos que cristalizan, inodoros y muy solubles en el agua, por la acción del calor se descomponen dando agua, un hidrocarburo de la fórmula Cn H2n y una amina terciaria; su carácter químico es el el de bases enérgicas muy cáusticas y análogas á los hidratos de los metales alcalinos, absorbiendo como ellos el ácido carbónico del aire.

Se preparan los yoduros de estos amonios tratando los éteres yod-

hidricos por una amina terciaria:

$$\begin{array}{l} I(C_n \; H_{2n} + {}_{\!4})' \; + \; N(C_n \; H_{2n} + {}_{\!4})'_3 = \; IN(C_n \; H_{2n} + {}_{\!4})'_4 \\ \text{ 6ter yodhidrico.} \end{array}$$

estos, tratados por la potasa, dan yoduro potásico é hidrato del amonio:

1367. Fosfaminas ó fosfinas. - Siendo el fosfuro trihídrico ó fosfamina un tipo secundario del tipo amoniaco (385) puede su hidrógeno ser sustituido por los radicales alcohólicos dando derivados análogos á los de aquel, que han recibido el nombre fosfaminas ó fosfinas; además en los compuestos que forma el fosfuro trihidrico con los hidrácidos (pág. 232) pueden sustituirse los cuatro átomos de hidrógeno por dichos radicales formando fosfonios, análogos á los amonios. Se clasifican como las aminas.

Son líquidos, incoloros, de olor repugnante, volátiles, se inflaman espontaneamente en contacto del aire, tienen carácter basico y se combinan con los ácidos para formar sales; los cuerpos halógenos y el azufre actúan sobre ellos con energía, en lo que se diferencian de las aminas; las fosfinas primarias son descompuestas por el agua.

Se preparan haciendo actuar el yoduro de fosfonio, ó sea él yodhidrato del fosfuro trihídrico, sobre los éteres yodhidricos, en presen-

cia del óxido de zinc, ó sobre los alcoholes respectivos:

Los yoduros de los fosfonios tratados por óxido de plata hidratado.

dan los hidratos de dichos fosfonios.

1368. Arsenaminas ó arsinas.—Son los derivados del arseniuro trihidrico (arsenamina) correspondientes à los del amoniaco é hidrógeno fosforado; de ellos los hay que se derivan del arsenamonio ò arsonio (AsH4) (397). A estos compuestos se refieren el radi-

cal cacodito y sus derivados.

CACODILO.—Este radical resulta de la union del arsénico con dos de metilo (CH₃)'; su fórmula es As"'(CH₃)', ó As₂(CH₃)', (1085). Fué descubierto por Cadet en 1760 destilando una mezcla de acetato potásico y anhidrido arsenioso; obtuvo un líquido oleaginoso, de olor escesivamente desagradable y que emite muchos humos en contacto del aire, por lo que se le llamó liquido fumante de Cadet; analizado después por Bunsen demostró que está constituido por una mezcla de cacodilo y de óxido de este radical. Para obtener el radical puro se trata dicha mezcla por ácido clorhídrico que transforma al óxido de cacodilo en cloruro, que calentado con zinc á 100°, en tubos cerrados, se forma cloruro de zinc y el cacodilo queda libre y puro.

Es un líquido denso, de olor aliáceo penetrante, emite humos en contacto del aire y hasta puede inflamarse espontáneamente; es muy venenoso. Su molécula, que es incompleta, puede saturarse por vários cuerpos dando origen à derivados de los que los más importantes son el monocloruro (ClAs(CH₅)'₂) y el tricloruro de cacodilo (Cl₅As(CH₅)'₂), un óxido ((As(CH₅)'₂)₅O) y el ácido cacodilico (As(CH₅)'₂O₂H).

1369. Estibaminas ó estibinas. - Son los cuerpos resultantes de la sustitución del hidrógeno del antimoniuro trihídrico por los radicales alcohólicos; se preparan por la acción del antimoniuro potásico sobre los éteres yodhidricos. Son muy poco importantes.

1370. Bismutaminas ó bismutinas. - Existen también com-

puestos formados por el bismuto y los radicales alcohólicos, que pueden referirse á los anteriores. Compuestos análogos forma el boro.

1371. Indicación de algunos cuerpos comprendidos en este grupo.—Las aminas más conocidas de las formadas por los radicales de alcoholes monodínamos son la metilamina (NH₂(CH₅)) la etilamina (NH₂(C₂H₅)) descubierta por Wurtz en 1849, la propilamina (NH₂(C₅H₇)) y el óxido de tetra-etil-amónio (N(C₂H₅)₄OH).

Entre las aminas derivadas de los glicoles ó alcoholes didinamos debe mencionarse la neurina (1174) ó sea el hidrato de trimetil-oxietileno-amonio (C₃H₁₅O₃N) sustancia existente en el tejido nervioso en la

bilis y en la yema del huevo, cuya síntesis hizo Wurtz.

A estos compuestos corresponde también la glicocola ó glicolamina,

la leucina y algún otro.

GLICOCOLA.— C₂H₅O₂N.—Esta sustancia llamada también azúcar de gelatina, cristaliza en prismas romboidades oblícuos, se funde á 170º y á mayor temperatura se descompone dando varios derivados. Es un cuerpo que funciona como una base y como un ácido monobásico, por lo cual forma compuestos con los ácidos (clorhidrato, nitrato, benzoato y oxalato de glicocola) y con los óxidos (glicolato de plata); el ácido nitroso la transforma en ácido glicólico (1292); los oxidantes la convierten en ácido cianhídrico, agua y anhidrido carbónico.

Se prepara tratando la gelatina por el ácido sulfúrico concentrado; hirviendo el ácido hipúrico con ácido clorhidrico; haciendo actúar el

amoniaco sobre el ácido tricloro-acético, etc.

LEUCINA — $C_6H_{15}O_2N$. — Descubierta por Prouts en 1818 en el queso rancio. Existe en un gran número de líquidos glandulares, en el páncreas que la contiene en mayor cantidad que los demás órganos, en el hígado, en el bazo, en el cuerpo tiroideo, en las glándulas salivares, en la sangre de los leucémicos, etc.; cristaliza en escamas nacaradas, blancas, suaves al tacto, inodoras é insípidas, algo soluble en el agua fria, más en la caliente, poco soluble en el alcohol é insoluble en el éter, á 110° se sublima sin descomponerse, á mayor temperatura se funde y después se descompone en amilamina y anhidrido carbónico; no ejerce ninguna accion sobre los papeles reactivos; forma compuestos solubles y cristalizables con los ácidos clorhídrico, sulfúrico y nítrico; el anhidrido nitroso la transforma en ácido léucico $(C_6H_{14}O_5)$; fundida con potasa dá ácido valeriánico.

Se prepara haciendo hervir durante 24 horas raspaduras de una sustancia córnea con ácido sulfúrico diluido en agua; se neutraliza después el líquido con lechada de cal, se separa por filtración el sulfato cálcico y se trata por ácido oxálico para precipitar la cal disuelta; filtrando nuevamente y dejando el líquido en reposo, comienza por depositarse tirosina y después cristaliza la leucina que queda en las aguas madres; se purifica cristalizándola nuevamente en alcohol poco con-

centrado.

TIROSINA. — $C_9H_{11}O_3N$. — Existe en algunas glándulas, como el bazo y el páncreas, en el hígado en ciertos estados patológicos, en los esputos de los que padecen afecciones crupales, en las escamas cutáneas de los pelagrosos, en la orina de los que padecen de reblandecimiento del hígado, en algunos animales, como los artropodos, etc.; es el producto del desdoblamiento de muchas sustancias animales nitrogenadas. Cristaliza en agujas sedosas, blancas, inodoras é insípidas; se disuelve difícilmente en el agua fria, soluble en el alcohol, en el éter, en los

662 ANILINA.

ácidos minerales y en los álcalis; fundida con potasa cáustica se desdobla en amoniaco y en los ácidos acético y para-oxibenzóico.

Se la prepara como se ha dicho al hablar de la leucina.

De las aminas derivadas de los fenoles la más importante es la anilina ó fenilamina.

ANILINA.—C₆H₇N

$(fenilamina=NH_{9}(C_{6}H_{5})')$

1372. HISTORIA.—El primero que indicó su existencia entre los productos de la destilación seca del añil fué Unverdorben en 1826 que la llamó cristalino; Runger la halló después en las breas de la hulla y la dió el nombre de

kianol; en 1840 Fristzche la obtubo calentando el añil con potasa.

1373. Propiedades .- Es un líquido muy movible, incoloro, de olor ligeramente aromático pero desagradable, de sabor ácre y quemante, su densidad 1,031, casi insoluble en agua, soluble en el alcohol, en el éter y en los aceites grasos y volátiles, hierve á 184°,8 y la densidad de su vapor es 3,21. No dá reacción alcalina con el papel rojo de tornasol, pero funciona como un alcaloide, puesto que satura á los ácidos para formar sales bién caracterizadas y precipita á los oxidos metálicos de sus disoluciones salinas; dá derivados por sustitución con los cuerpos halógenos, absorbe el oxigeno tomando color oscuro, el ácido nítrico la transforma en nitrofenol; parte del hidrógeno de la anilina puede ser sustituido por radicales alcohólicos formandose los derivados correspondientes, como la metilanilina ó metilfenilamina (NH(CH₃)(C₆H₅)), la etilanilina o etilfenilamina (NH(C₂H₅)(C₆H₅)) etc.; calentada la anilina con su clorhidrato se transforma en clorhidrato de difenilamina que tratado por agua deja cristalizar la difenilamina $(NH(C_6H_5)_9).$

La anilina dá reacciones características con ciertos cuerpos; con la mezcla de un nitrato y ácido sulfúrico produce un color *rojo* intenso; con el bicromato potásico y ácido sulfúrico, color *azul*, que adicionando agua pasa á violado; con el hipoclorito cálcico dá color *violado*; con el clorato de cobre, color *negro* intenso. La importancia de estas reacciones consiste en la aplicación que de ellas se hace en la industria para obtener diferentes materias colorantes de gran valor por su pureza.

Forma varias sales, como el clorhidrato (CIH, C_6H_7N) y el oxalato ($C_2O_4(C_6H_7N)_2$); estas sales pierden agua por la acción del calor, dando derivados análogos á las amidas, por lo que Gerhardt los llamó anilidas.

1374. Preparación.—Se prepara la anilina sometiendo la nitrobencina (1082) à la acción de agentes reductores como el hierro y el àcido acético; despues de doce horas se calienta la masa y se obtiene así una sustancia oscura que sometida à la destilación primero sola y después con cal, deja libre la anilina.

1375. APLICACIONES.—Se emplea para preparar las materias colorantes

que se derivan de ella, como se verá más adelante.

Toluidina (C_7H_9N) .—Es una sustancia que acompaña á la anilina en las breas de la hulla, siendo análoga á ella por sus caractéres; se conocen dos toluidinas isómeras, una sólida, fusible á 45° , y otra liquida oleaginosa, incolora, de 1,002 densidad, que hierve á 202° y que ha

recibido el nombre de pseudo-toluidina; se diferencian en que el oxalato de toluidina es insoluble en el éter, mientras que el de pseudotoluidina no lo es. Se prepara como la anilina, reduciendo el nitro-

tolueno por el hierro y el acido acético.

ROSANILINA (C20H19N₅):—Esta base se produce cuando se trata por los cuerpos oxidantes o por los deshidrogenantes una mezcla formada por una molécula de anilina y dos de toluidina; es una sustancia incolora que forma con los ácidos, sales cuyas disoluciones son rojas y que cristalizan en escamas de color verde con irisaciones parecidas à las de los élitros de las cantáridas; las disoluciones de estas sales

son descoloradas por el amoniaco.

La rosanilina forma muchos compuestos algunos de los cuales tienen mucha importancia como materias colorantes; el primero que se obtuvo (1858) fué el violeta Perkin tratando el sulfato de anilina por una mezcla de bicromato potásico y ácido sulfúrico; un año después se descubrió en Lion el rojo de rosanilina que es la sustancia conocida vulgarmente con el nombre de fuchsina, que se obtiene tratando la anilina del comercio (mezcla de anilina y toluidina) por el cloruro estannico, el percloruro de carbono ó el ácido arsénico; este ha sido el más empleado y actúa formando arseniato y arsenito de rosanilina que separados por filtración de las impurezas, se tratan por una disolución concentrada de cloruro sódico, formándose arseniato y arsenito sódicos y clorhidrato de rosanilina (fuchsina) que cristaliza. Para evitar el empleo del ácido arsénico se le reemplaza hoy por la nitrobenzina, ácido clorhídrico y torneaduras de hierro.

La rosanilina dá á su vez una porción de derivados, muchos de los cuales son materias colorantes muy apreciadas por sus aplicaciones, cuyo estudio detallado corresponde á las obras de Química aplicada.

Piridina (C.H.N) y homólogos. - Se dá el nombre de bases piridicas à ciertas sustancias existentes en varios productos pirogenados, tales como los procedentes de la destilación seca de los huesos (aceite animal de Dippel), los aceites obtenidos en la destilación de las hullas, de las turbas, de ciertas pizarras bituminosas etc. El tipo de dichas bases es la piridina, cuerpo líquido que hierve á 115º y que resulta de la sustitución de cuatro átomos de hidrógeno de la melil-amina por dos moléculas de acetileno; si en vez de este son el alyleno y sus homólogos los que sustituyen al hidrógeno resultan los homólogos de la piridina, tales como la picolina (C.H.N), la lutidina (C,H,N) y la colidina (C,H,N). Estas sustancias son isómeras de la anilina v sus homólogos.

ALCALOIDES NATURALES.

Generalidades

1377. HISTORIA. - Derosne obtuvo del ópio en 1803, una sustancia cristalizada que no sospechó fuese un alcaloide, porque entonces se creia que en los vegetales no podían existir principios alcalinos; un año después Sertuerner y Seguin ya observaron propiedades alcalinas en la sustancia que extrajeron

del ópio, pero las atribuyeron al amoniaco que habían empleado; en 1817 el mismo Serttierner publicó una memoria sobre la morfina, en la que demostraba que esta sustancia era de naturaleza alcalina de por sí, siendo por lo tanto el primer alcaloide natural que se conoció; desde dicha época muchos químicos se han dedicado á extraer alcaloides de várias plantas de propiedades medicinales activas, descubriendo gran número de ellos.

1378. Nomenclatura.—Los nombres de los alcaloides naturales se forman tomando como raiz una palabra que indique la procedencia ó cualquiera otra circustancia del cuerpo, dándole la terminación ina; por ejemplo, quinina, á uno de los alcaloides de las quinas, nicotina, al del tabaco, morfina, al del ópio etc.

Algunas veces se representan abreviadamente las fórmulas de estas sustancias por la inicial de su nombre ó esta seguida de otra letra minúscula del mismo nombre, y encima el signo + así por ejemplo:

la quinina se representa por Qu; la brucina por Br, etc.

1379. Estado en la naturaleza.—Rara vez se hallan libres; por lo general se encuentran en el organismo en estado de sales, formadas algunas por ácidos inorgánicos, como el clorhídrico y el sulfúrico, y la mayor parte por los orgánicos, como el acético, el láctico, el málico, el mecónico, el tánico, el quínico, etc.

1380. Propiedades físicas. - Casi todos son sólidos, algunos son líquidos, incoloros, los sólidos son inodoros, los líquidos tienen olor fuerte y penetrante que recuerda el del material organico de que proceden, su sabor es muy amargo y son venenos muy activos carácter que comunican á sus compuestos; insolubles ó poco solubles en el agua, siendo los mas solubles los líquidos y estos mas en frio que en caliente, solubles en el alcohol ordinario, en el metilico y en el amílico, algunos lo son en el éter, en el cloroformo, en ciertos hidrocarburos, etc., pero otros no, carácter que se utiliza para separarles. La mayor parte son fijos á la acción del calor, los líquidos y alguno sólido, como la cinconina, son volátiles, existiendo cierta relación entre esta propiedad y su composición, puesto que los fijos contienen oxígeno y los volátiles, hecha escepción de la cinconina, no le contienen; á temperaturas elevadas se descomponen dando diversos productos entre los que à veces se hallan algunos alcaloides artificiales; todos son levogiros escepto la cinconina que es dextrogira; las corrientes eléctricas descomponen á muchos alcaloides.

1381. Propiedades químicas.—Son sustancias nitrogenadas de carácter básico, enverdecen las tinturas azules de violetas y de malvas y restablecen el color azul á la de tornasol enrojecida por los ácidos; se combinan integralmente con estos para formar sales, sin separarse agua, en lo que se parecen á las aminas.

Para explicar la constitución química de estos cuerpos se han ideado varias hipótesis; primero se trató de asimilarles á los óxidos metálicos y se les consideró como óxidos de radicales orgánicos electropositivos; después Robiquet y Berzelius creyeron que eran amoniacos copulados, debiendo atribuirse sus diferentes cualidades á las diversas cópulas unidas al amoniaco; Dumas opinaba que eran amidas básicas; hoy, comparándolas á los alcaloides artificiales, se admite que se derivan del tipo amoniaco por la sustitución total ó parcial del hidrógeno de este por radicales electro-positivos que aún no han sido descubiertos y de cuyo descubrimiento depende la resolución de uno de los problemas más interesantes que tiene planteados la Química orgánica, cual es la preparación artificial de alcaloides iguales á los naturales.

La capacidad de saturación de los alcaloides por los ácidos es diferente; unos se saturan con una molécula de un ácido monobásico y son por lo tanto mono-ácidos; otros necesitan dos, cual si se derivaran de dos moléculas de amoniaco, y se llaman diácidos; se ha creido que este carácter está en relación con el número de átomos de nitrógeno que contienen y si bien es cierto que se observa que por lo común los diácidos tienen dos de nitrógeno, como la quinina, hay muchas escepciones, como la estricnina y la brucina, que conteniendo también dos de nitrógeno son sin embargo mono-ácidas y como la cafeina que también lo es y tiene cuatro de nitrógeno. Esta cuestión no podrá resolverse con seguridad interin no se conozca la verdadera constitución de los alcaloides naturales.

El carácter químico más constante que presentan estos cuerpos es el de combinarse con los ácidos para formar las sales correspondientes, obedeciendo á las leyes generales de la combinación; de ellas los cloruros, sulfatos, nitratos y acetatos son por lo general solubles en el agua y de estas disoluciones precipitan á los alcaloides, las bases alcalinas y alcalino-térreas; los oxalatos, agallatos, tartratos, citratos y sobre todo los tanatos, son insolubles ó poco solubles; los oxalatos y tartratos ácidos se disuelven en el alcohol absoluto, hecho que se utiliza en el reconocimiento de los alcaloides en los casos de envenenamiento.

Con los cloruros áurico y platínico dán cloruros dobles cristaliza-

bles y poco solubles; también dan precipitados con el yoduro potásico yodurado, con el doble yoduro mercúrico-potásico, con el àcido fosfo-molibdico y con otros reactivos; de estas reacciones algunas son muy sensibles y características y se utilizan en análisis quimica para el reconocimiento de estos cuerpos; igualmente se utiliza con el mismo objeto la acción que los agentes oxidantes producen sobre los alcaloides, que se manifiesta por coloraciones muy características aunque muy fugaces; la mayor parte de estas reacciones no han recibido aún una explicación satisfactoria.

Los éteres yodhidricos actuando sobre ellos producen derivados en los que parte del hidrógeno del alcaloide ha sido reemplazado por los radicales alcohólicos; estos derivados, que son también bases enérgicas, tienen importancia porque pueden conducir á demostrar la analogia que parece existe entre los alcaloides naturales y los artificiales.

1382. Extracción.—Los procedimientos para extraerlos difieren algo según que sean fijos ó volátiles, insolubles ó solubles.

En general, se trata el material orgánico que contiene el alcaloide, convenientemente dispuesto para ello, por un disolvente neutro ó ácido que forme con aquel un compuesto soluble, generalmente una sal, que se separa por filtración; se trata la disolución obtenida por un álcali ó un carbonato alcalino ó ciertos óxidos metálicos, como el de plata y el de plomo, y se separa el alcaloide por precipitación, si es újo é insoluble, ó queda en disolución si es soluble, ó por destilación si es volátil; el alcaloide así aislado no es puro, se le purifica transformándole nuevamente en sal y descomponiendo esta tantas veces como sea necesario. En algunos casos se modifica en ciertos detalles este procedimiento general.

1383. Clasificación.—Se han intentado varias, pero ninguna satisface á las condiciones de una buena clasificación, porque no siendo bién conocida la verdadera constitución de estos cuerpos han tetenido que fundarse aquellas en caractéres de poco valor, como su volatilidad ó fijeza, su solubilidad ó insolubilidad en ciertos agentes físicos ó químicos, etc. Generalmente suelen exponerse reunidos los que pertenecen á una misma familia botánica.

$$MORFINA. - C_{17}H_{19}O_3N.$$

1384. HISTORIA.—El primero que la dió á conocer como alcaloide fué Sertiterner en 1816. 1385. Estado en la naturaleza.—Es el alcaloide principal de la familia de las papaveráceas y existe en los opios, que son los jugos espesados de las adormideras (papaver somniferum), en estado de meconato y de sulfato mórficos; la acompañan en los opios otros alcaloides como la codeina, narcotina, narceina, thebaina, papaverina, narcogenina, por firoxina, pseudomor fina, etc.

1386. Propiedades.-Cristaliza en prismas rectos romboidales que contienen dos moléculas de agua de cristalización, es incolora, de sabor amargo intenso, muy poco soluble en el agua, algo más en el alcohol y en el cloroformo é insoluble en el éter, se disuelve en las lejías alcalinas y en las aguas de cal y de barita y poco en el amoniaco y carbonatos alcalinos; se funde perdiendo el agua de cristalización y es levogira. Tratada por el yodo forma un compuesto rojizo que es la yodo-morfina; si se calienta à 140º la morfina con ácido clorhidrico concentrado, se transforma en apomorfina (C17H47O2N) que es la morfina menos una molécula de agua, y que posee la propiedad de que administrada en inyecciones subcutáneas obra como vomitivo; reduce muchos compuestos oxigenados, como el ácido yódico dejando el yodo libre, con el ácido nítrico toma color rojo anaranjado que pasa pronto al amarillo, separa el oro y la plata de sus sales, toma color azul con las férricas, calentada con potasa ó sosa á 200º desprende metilamina. Algunas de estas reacciones sirven para reconocer la morfina.

1387. Extracción.—Se extrae de los opios macerándoles con agua fria para que se disuelvan el meconato y el sulfato de morfina, se filtra y concentra la disolución y se la adiciona amoniaco ó carbonato sódico para precipitar los alcaloides, el precipitado se trata por ácido acético ó por clorhídrico, que disuelve de preferencia á la morfina y se la precipita de nuevo de esta disolución por el amoniaco ó el carbonato sódico. Se la purifica hirvièndola con alcohol de 88°, añadiendo un poco de carbón animal para descolorarla, filtrando y dejando enfriar cristaliza el alcaloide puro.

1388. APLICACIONES.—No se emplea en Medicina si no en estado de sal.
1389. Sales de morfina.—Aunque las forma con muchos ácidos las únicas que merecen mencionarse por sus aplicaciones en Me-

dicina son: el clorhidrato, el sulfato y el acetato.

El clorhidrato de morfina ó cloruro mórfico (CIH,C₁₇H₁₉O₅N) se presenta en agujas sedosas brillantes, blancas, es soluble en el agua y mucho en el alcohol, calentada á 60° su disolución, mezclada con nitrato argéntico, se transforma en oximorfina (C₁₇H₁₉O₄N). Se prepara Iratando la morfina por ácido clorhídrico diluido en agua y concentrando la disolución para que cristalice.

OUININA. : 668

El sulfato de morfina o sulfato mórfico es muy parecido al clorhidrato y se prepara como este, con solo reemplazar el ácido clorhídrico

por el sulfúrico diluido.

El acetato de morfina ó acetato mórfico (C.H.O., C., H.O., N), se prepara triturando el alcaloide con ácido acético en un mortero, disolviendo después la sal en agua y dejáudola cristalizar por evaporación espontánea.

1390. Caràcteres de la morfina y de sus sales.-Las disoluciones de estas dán precipitados blancos con la potasa y con el amoniaco, solubles en un esceso de potasa y difícilmente en el amoniaco; también le dán con los carbonatos potásico ó sódico, insoluble en un esceso del reactivo: la morfina y sus sales toman con el ácido nitrico concentrado, color rojo anaranjado: si se disuelven en una pequeña cantidad de ácido sulfúrico y se añade á la disolución incolora unas gotas de ácido salfürico, que contenga ácido nítrico, y dos ó tres gotas do agua, se produce un color rojo violado: con el cloruro férrico toman la morfina y sus sales neutras color azul intenso: con el ácido yódico produce una reducción dejando yodo en libertad, que se reconoce porque con el almidón dá yo duro de almidón, azul.

QUININA .- C20HexO.No.

1391. HISTORIA. - Descubierta en 1820 por Pelletier y Caventou.

1392. Estado en la naturaleza.—Es el alcaloide principal de la familia de las rubiáceas y del género cinchona; existe en las cortezas de las quinas combinada con el ácido quínico y con el quinotánico y asociada á otros alcaloides tales como la cinconina, quinidina, cinconidina, aricina ó cincovatina, pseudoquinina, paricina, etc. No contienen la misma cantidad de quinina todas las variedades de quinas, siendo las amarillas ó calisayas las más ricas en este alcaloide.

1393. Propiedades. - Es una sustancia amorfa, blanca, de sabor muy amargo y venenosa, poco soluble en el agua y en el éter, bastante soluble en el alcohol y en el cloroformo; cuando á su disolución alcohólica se la añade agua hasta que comienza á enturbiarse y dejando el líquido en reposo, se deposita en cristales prismáticos incoloros que contienen tres moléculas de agua de cristalización, las que pierde à 120°, temperatura à la cual se funde; es levogira.

Es una base biácida y puede formar dos clases de sales, con el yodo forma la yodoquinina de color pardo, los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados y en frio la disuelven sin colorearla, calentándola con potasa ó sosa dà quinoleina, tipo de las bases quinoléicas (1), con los éteres yodhídricos dá derivados, sustituyéndose parte de su hidrógeno por los radicales alcohólicos.

1394. Obtención. - Se obtiene tratando el sulfato de quinina por el amoniaco, que produce un precipitado blanco amorfo que es la quinina.

1395. APLICACIONES.-No se usa el alcaloide libre en Medicina, sinó sus sales; se emplea para preparar algunas de éstas.

1396 Sales de quinina.—Forma muchas pero las más importantes son los clorhidratos y los sulfatos; además suelen emplearse en Medicina el arsenito, el valerianato y alguna otra. Se cenocen dos clorhidratos de quinina ó cloruros quínicos, uno

neutro v otro básico.

El clorhidrato neutro de quinina (2CIH, C20H24O2N2) se presenta cristalizado y es poco estable; se descompone por la acción del agua transformándose en la sal básica con separación de ácido clorhídrico; se

prepara tratando la quinina por el ácido clorhídrico en esceso. El clorhidralo bósico (CIH,C₂₀H₂₄O₂N₂) cristaliza en agujas sedosas blancas y es más estable que el neutro. Se prepara disolviendo la quinina en la menor cantidad posible de ácido clorhidrico; puede obtenerse también por doble descomposición entre el sulfato de quinina y el cloruro bárico.

Se emplean en Medicina.

1397. Sulfato básico de quinina. — SO4H2,2C20H24O2N2-Cristaliza en agujas sedosas y flexibles que son prismas oblicuos romboidales con 7 moléculas de agua, es blanco, de sabor muy amargo, de muy poca densidad, necesita 740 partes de agua fria para disolverse y solo 30 de agua hirviendo; es más soluble en el alcohol, sobre todo en caliente, y en el éter, de su disolución alcohólica cristaliza con dos moléculas de agua; á 100º se hace fosforescente, á mayor temperatura se funde primero y se descompone después; es levogiro. Dá reacción básica con el papel rojo de tornasol, el ácido sultúrico le disuelve porque le transforma en sulfato neutro soluble, la disolución es fluorescente y presenta reflejos azules; también se disuelve en otros ácidos; disolviéndole en ácido acético caliente y adicionando tintura de yodo, se depositan trascurridas algunas horas cristales de sulfato de yodoquinina en forma de láminas grandes, incoloras por transparencia y

⁽¹⁾ Cuando se destilan con un esceso de potasa la quinina, la cinconina, la estricnina y otros alcaloides, se producen además de la piridina y sus análogos (1376), otras bases homólogas de las piridicas que han recibido el nombre de bases quinoléicas de las que las principales son: la quinoleina (C9H7N), la lepidina (C10H9N) y la dispolina (C11H41N).

que presentan reflejos verdes metálicos por reflexión; superpuestas dos de estas láminas no dán paso á la luz.

Se prepara hirviendo la quina amarilla ó la roja con agua acidulada con ácido sulfúrico ó clorhídrico, al líquido obtenido se le adiciona poco á poco una lechada de cal en esceso, precipitándose no solo la quinina y la cinconina, sinó también la materia colorante roja. llamada rojo cincónico, en estado de combinación insoluble con la cal; el precipitado contiene además el esceso de cal y sulfato cálcico en el caso de haber empleado el ácido sulfúrico; separado del líquido, esprimido y seco, se le trata por alcohol hirviendo ó por ciertos aceites fijos ó volátiles, como por ejemplo los petróleos ó los productos líquidos de la destilación de las breas, para disolver los alcaloides; se concentra la disolución alcohólica destilándola y cristaliza la cinconina, quedando en las aguas madres la quinina; se tratan estas ó las disoluciones en los aceites fijos ó valátiles, por ácido sulfúrico, se desaloja todo el alcohol, cuando se ha empleado este, y el sulfato quínico se deposita por enfriamiento, con algo de color. Se le purifica disolviéndole en agua hirviendo y adicionándole un poco de carbón animal para descolorarle.

Es uno de los agentes terapéuticos de más valor como febrífugo y para combatir otras varias enfermedades.

Sulfato neutro de Quinina $(SO_4H_2,C_2OH_24O_2N_2)$.—Esta sal, llamada también sulfato ácido, cristaliza en prismas rectangulares biselados, solubles en el agua, en lo que se diferencia del anterior, y fusible á 100° . Se prepara tratando el sulfato básico por el ácido sulfúrico y concentrando la disolución.

Es la sal que se forma cuando se emplea el sulfato quínico disuelto en la cantidad necesaria de ácido sulfúrico.

Tratadas las sales de quinina por la potasa, la sosa 6 el amoniaco, 6 sus carbonatos, dán precipitado blanco poco soluble en la potasa 6 la sosa y algo más en el amoniaco; por el carbonato ácido de sodio dán también precipitado blanco, insoluble en un esceso de reactivo; tratando la disolución de una sal de quinina por agua de cloro (recién preparada) y añadiendo después amoniaco, el líquido toma un hermoso color verde esmeralda intenso; si se le adiciona agua de cloro, unas gotas de una disolución de ferrocianuro potásico y después otras de amoniaco, el líquido toma un magnifico color rojo.

1399. Cinconina. - C20H24ON2. - Este alcaloide, descubierto

por Pelletier y Caventou, acompaña á la quinina en las quinas; algunos caractéres la diferencian de aquella como son su insolubilidad en el éter y el ser dextrogira; el sulfato de cinconina es mas soluble en el agua que el correspondiente de quinina. Dá un derivado que es la cinconamina que tiene la propiedad de formar con el ácido nitrico una sal insoluble, cuya cualidad se utiliza para la determinación cuantitativa del ácido nitrico. Para extraer la cinconina se emplean los re-

síduos de la extracción de la quinina.

1400. Otros alcaloides de las rubiáceas.—A la familia de las rubiáceas corresponden tambien el alcaloide llamado emetina $(C_{50}H_{44}O_{5}N_{4})$ descubierto por Pelletier-y Magendie en 1817 y que existe en las ipacacuanas combinado con el ácido ipecacuánico y la cáfeina $(C_{8}H_{10}O_{2}N_{4})$ descubierta en 1821 por Runge en el café que es la semilla de la coffea arábica, y que se halla también en las hojas del thé, familia de las cameliáceas (por lo que tambien se le denominó theina) en la guarana, familia de las sapindáceas y en vegetales correspondientes á otras familias.

ESTRICNINA - C21 H22O2N2.

- 1401. HISTORIA. Descubierta por Pelletier y Caventou en 1818.
- 1402. Estado en la naturaleza.—Este alcaloide de la familia de las loganiáceas, existe en las plantas de la tribu de las estrigaças y muy especialmente en las habas de San Ignacio y en la nuez vómica, combinada con el ácido igasúrico y acompañada de la brucina.
- 1403. Propiedades. Cristaliza en octaedros ó en prismas cuadriláteros, es incolora y de un sabor amargo insoportable, no se disuelve apenas en el agua (1 parte de estricnina en 2500 de agua), ni en el éter, pero si en el alcohol ordinario, en el amílico, en el cloroformo y en algunos hidrocarburos; es levogira. Su carácter básico es muy marcado y funciona como mono-ácida, apesar de que contiene dos átomos de nitrógeno, formando sales que son la mayor parte solubles y cristalizables, de las que las más priucipales son el clorhidrato, el sulfato y el nitrato, todas ellas de sabor amargo y venenosas y menos importantes que las de otros alcaloides; con el ácido nítrico no toma color si es pura, pero generalmente le suele tomar rojo porque contiene algo de brucina, los agentes oxidantes, como el bicromato potásico, el bióxido de plomo, la manganesa, etc., producen con las disoluciones de este alcaloide en el ácido sulfúrico, una coloración azul que enseguida pasa al violado, despues al rojo y por último al amarillo; con el yodo dá derivados por sustitución y con los éteres yodhidricos produce compuestos que se diferencian del alcaloide en que parte de su hidrógeno ha sido reemplazado por radicales alcohólicos.

672 BRUCINÁ.

Es uno de los venenos más enérgicos que se conocen, ocasionando la muerte en poco tiempo después de convulsiones violentas.

1404. Estracción.—Se prepara tratando la nuez vómica por agua acidulada con ácido sulfúrico, añadiendo luego lechada de cal en esceso, tratando el precipitado resultante, después de seco, por alcohol concentrado é hirviendo, se destilan los líquidos alcohólicos para concentrarles depositándose la estricnina con algo de brucina; para separarlas se les convierte en nitratos que se hacen cristalizar y el de estricnina, que es menos soluble, se deposita primero; concentrando las aguas madres cristaliza después el de brucina. Tratando estas sales por amoniaco se precipitan los alcaloides, que se purifican redisolviéndolos en alcohol caliente y haciéndoles cristalizar por enfriamiento.

1405. APLICACIONES.—Se emplea en Medicina en dósis muy pequeñas.

Caractéres de la estricuina y de sus sales.-1406. Estas dan precipitado blanco con la potasa y con el carbonato sódico, insoluble en un esceso de reactivo; el mismo precipitado producen con el amoniaço, pero es soluble en un esceso de este; dan también precipitado blanco con el cloruro mercúrico y con el ácido tánico: una pequeñísima cantidad del alcaloide colocado en una cápsula de porcelana ó en un vidrio de reloj con una gota de ácido sulfúrico, se disuelve en él sin tomar color alguno, pero adicionando un cristalito muy pequeño de bicromato potásico se producen coloraciones azul, violada, roja y amarilla por último, que son muy características y muy sensibles; las mismas coloraciones se obtienen empleando en vez del bicromato otros cuerpos oxidantes, como el peróxido de plomo, la manganesa, el permanganato potásico, etc. Esta reaccion se puede producir también disolviendo una pequeña cantidad del alcaloide en un esceso de ácido sulfúrico, colocando la disolución en una cápsula de platino que se pone en comunicación con el reóforo negativo de un par de Bunsen é introduciendo el reóforo positivo, que debe estar formado por un alambre de platino, dentro del líquido, aparecen en el acto las referidas coloraciones.

1407. Brucina.—C₂₅H₂₆O₄N₂.—Este alcaloide, descubierto por Pelletier y Caventou en 1819, acompaña á la estricnina en las plantas que se han mencionado. Cristaliza en prismas oblicuos que contienen 4 moléculas de agua, casi insoluble en esta y en el éter y soluble en el alcohol, es levogira, con el ácido nítrico toma color rojo intenso que luego pasa al amarillo y si se calienta se desprenden vapores de nitrito de metilo; si al mismo tiempo que el ácido nítrico se añade cloruro estannoso, se obtiene un color violado; es muy venenoso, pero menos que la estricnina. Al tratar de la obtención de esta se dijo como se obtenía la brucina.

La brucina y algunas de sus sales se emplean raras veces en Medicina.

NICOTINA. 679

1408. Alcaloides de la familia de las solanáceas.— De los diferentes alcaloides de la familia de las solanáceas los mas im-

portantes son la nicotina y la atropina.

1409. Nicotina.—C₁₀H₁₄N₂.—Descubierto en 1829 por Posselt y Reimann en el tabaco (nicotiana tabacum), existe además en otras especies de este mismo gênero. Es líquido, incoloro, de olor viroso y penetrante de tabaco, sabor muy ácre, soluble en el agua, en el alcohol y en el éter, à 100° emite vapores blancos, à 146° comienza à destilar y à 240° entra en ebullición descomponiéndose parcialmente, es levogira; su reacción es muy alcalina y neutraliza perfectamente à los ácidos funcionando como biácida, precipita à los óxidos metàlicos de sus disoluciones, es un veneno de los más enérgicos que se conocen, en contacto del aire se altera comenzando por tomar color amarillento y concluyendo por resinificarse.

Para aislarle se trata el tabaco por agua pura ó acidulada con ácido sulfúrico, se concentra el líquido obtenido y se le añade potasa caustica para dejar en libertad el alcaloide que se disuelve en el éter, el que se elimina por destilación quedando la nicotina impura. Se la purifica transformándola en oxalato que se descompone por la potasa y

destilando el alcaloide en una atmósfera de hidrógeno.

1410. Atropina.— $C_{17}H_{23}O_5N$ —Descubierta en 1833 por Geiger y Hesse y por Mein en la beliadona (atropa beliadona); existe además en otras plantas de la misma familia. Cristaliza en agujas sedosas, blancas, inodoras y de sabor amargo y ácre, poco soluble en el agua, algo mas en el éter y en todas proporciones en el alcohol, á 90° se funde y á 140° se volatiliza descomponiéndose en parte, echada sobre carbones encendidos dá humos que huglen á ácido benzóico, es levógira; cuando se la destila con la mezcla oxidante de bicromato potásico y ácido sulfúrico, dá hidruro de benzoilo y ácido benzóico; es muy venenosa.

Se la supone derivada de la sustitución de una molécula de agua del ácido $trópico\left(C_0H_{10}O_3\right)$ por una base llamada $tropina\left(C_8H_5ON\right)$.

Para prepararla se pone en digestión durante muchos dias en alcohol, el polvo de la raiz de belladona, se añade después cal apagada, se filtra y se acidula ligeramente el líquido con ácido sulfúrico, se le filtra de nuevo, se le concentra por destilación hasta reducirle á 1₁3 de su volúmen y se le neutraliza con carbonato potásico, precipitándose el alcaloide impuro, que lavado y desecado se trata por alcohol de 96° y un poco de carbón animal y añadiendo agua al líquido alcohólico se deposita la atropina pura.

Se emplea en Medicina, pero mas el sulfato de atropina, del que una gota de su disolución es suficiente para producir una gran dilatación de la pupila.

1411 Alcaloides de la familia de las umbeliferas.

En esta familia se han descubierto vários alcaloides, pero el único

que merece mención es la conicina o cicutina.

1412. Conicina (cicutina ó conina). - C₈H₁₅N.—Extraida por Giesecke en 1827 de la cicuta (conium macullatum). Es líquida, oleaginosa, incolora, de olor penetrante y nauseabundo que recuerda el de la cicuta, poco soluble en el agua, mas en frio que en caliente, muy soluble en el alcohol y en el éter, emite vapores á la temperatura ordinaria, que se perciben bién aproximando un agitador impregnado de àcido clorhidrico, hierve á 168°. Es una base enérgica que dá una

reacción muy alcalina con el papel rojo de tornasol y que precipita á muchos óxidos metálicos de sus disoluciones, es muy venenosa, se altera en contacto del aire tomando color oscuro y resinificándose; generalmente va acompañada de metil-conicina y forma además otros derivados alcohólicos.

Se obtiene destilando con potasa las simientes de la cicuta, trituradas, se neutraliza el producto de la destilación por ácido sulfúrico diluido, se concentra el líquido hasta consistencia de jarabe y se le trata después por una mezcla de alcohol y éter que disuelve al sulfato de conicina y no al sulfato amónico, que se separa por filtración; se volatilizan el alcohol y el éter, se descompone la sal del alcaloide por una lejía de sosa y se le destila.

Se usa alguna vez en Medicina.

1413. Alcaloides de otras familias vegetales.—Además de los alcaloides expuestos, que son los más importantes, se cocen otros muchos que se han extraido de diferentes familias de vegetales, de los cuales se mencionarán algunos, de tal manera que el número de alcaloides hoy conocido es muy considerable.

En la de las colchicaceas existen vários de los que el más importante es la veratrina (C_{5.9}H_{5.9}O₈N₂) descubierta en 1818 por Meissner en

la cebadilla.

En la de las *ranunculaceas* se halla, además de otros menos importantes, la *aconilina* (C₅₀H₄₇O₇N) descubierta por Geiger y Hesse en el *aconilus napellus*.

En 1879 ha descubierto Ch. Tanret la pelletierina (C₈H₁₅ON) en la corteza de la raiz del granado, siendo el principio tenicida de dicha raiz; es líquida, oleaginosa y muy volátil. Posteriormente el mismo químico ha aislado de dicha corteza otros tres alcaloides á los que ha dado los nombres de metilpelletierina, pseudopelletierina y isopelletierina.

1414. Ptomainas.—Se ha dado este nombre à ciertos alcaloides venenosos que se forman durante la putrefacción cadavérica de las sustancias albuminoideas. La formación de estos alcaloides fué anunciada por primera vez en 1873 por A. Gautier y Selmi. Después es ha demostrado que estas sustancias pueden separarse de los liquidos y tejidos del organismo perfectamente sanos. Según Coppola estos alcaloides pueden originarse por los tratamientos à que es necesario someter las sustancias albuminoideas para extraer aquellos, empleando el procedimiento de Dragendorff. En la actualidad se están practicando estudios sobre estas sustancias, cuya existencia entre los productos de la putrefacción cadavérica, parece es pasagera; se ha demostrado también su presencia en las harinas de cereales alteradas.

Gautier y Etard asignan la misma fórmula $(C_9H_{45}N)$ á dos bases volátiles halladas entre los alcaloides formados por la putrefacción de las sustancias animales. La segunda ha sido aislada por Nencki de los productos de la putrefacción de la gelatina bajo la influencia del párcreas, pero le atribuye la fórmula $C_8H_{41}N$, siendo isómera de la colidiña; sin embargo Nencki no la considera análoga á las bases pirídicas, sinó que la hace derivar de un hidrocarburo aromático, en el que parte de sus elementos han sido reemplazados por el amido NH_2 .

Estudio de algunos principios inmediatos que forman parte de la economía animal.

1415. El organismo animal químicamente considerado, está constituido por la reunión de un gran número de sustancias de las que unas son organizadas, otras orgánicas y otras minerales. Se han dado á conocer algunas de las orgánicas en los diferentes grupos que de estas se han formado; el estudio de las sustancias minerales corresponde á la Química inorgánica; resta solo ocuparse de las organizadas. Pero siendo muy numerosas y correspondiendo su estudio á los tratados especiales de esta parte de la ciencia, no deben ocuparse las obras de la índole de esta, sino de aquellos más importantes cuyo conocimiento sirve para iniciar á los principiantes en el de la Histoquimia ó Histoquímica ó sea la Química de los tejidos animales.

Es difícil establecer una clasificación de estos principios inmediatos; generalmente se estudian primero todos aquellos que se asemejan por su composición y sus propiedades á la albúmina que forma la clara del huevo y que existe en el suero de la sangre, por lo cual han recibido el nombre de sustancias albuminoideas y despues otros que proceden de la transformación de aquellos, entre los que se hallan los que tienen la propiedad de transformarse en gelatina ó en condrina cuando se les somete á la ebullición con agua y que por esto se llaman sustante.

tancias gelatigenas ó colágenas ó colas animales.

Las principales sustancias albuminoideas son: la albúmina, la fibrina y la cassina á las que hay que agregar otras varias derivadas ó análogas á ellas como la para y metaglobulina, la hemoglobina, la vitelina etc.

SUSTANCIAS ALBUMINOIDEAS.

Generalidades.

1416. Su composición.—Están compuestas de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y pequeñas cantidades de azufre y de fósforo.

1417. Su estado natural.—Existen en el organismo animal, unas veces en disolución, otras en suspensión en los líquidos y otras teniendo una organización fisiológica; forman por lo tanto parte de los líquidos nutritivos (sangre, linfa, quilo, etc.) y de casi todos los tejidos, constituyendo núcleos, granulaciones, células, fibras, etc. Ya se dijo (1215) que en las harinas de los cereales existen albúmina, fibrina y caseina vegetales de constitución igual á las sustancias del mismo nombre que se hallan en la economía animal.

1418. Propiedades físicas.—Recién precipitadas se presentan generalmente en forma de coposó de grumos, son amorfas, blancas, inodoras é insípidas; presentan una modificación soluble y otra insoluble; desecadas y puras son traslúcidas, de aspecto córneo, amarillentas, inodoras, insipidas, insolubles en el agua, en el alcohol, en el éter y en los ácidos diluidos; por la acción del calor la modificación soluble se transforma en insoluble, fenómeno que producen también el alcohol, los ácidos minerales y aun el acético y á veces desde que cesa la vida del ser de que forman parte; son fijas á la acción del calor y

por destilación seca dán varios productos entre los cuales se hallan distintos ácidos; quemadas sobre una lámina de platino toman color oscuro, se hinchan, desprenden humos que huelen como el cuerno quemado, de an un carbón voluminoso y dificilmente combustible y por último una ceniza de color blanco agrisado constituida por fosfato cálcico y por otras sales; sus disoluciones acuosas son levogiras.

1419. Propiedades químicas.—Son neutras a los papeles reactivos, se alteran con gran facilidad en contacto del aire húmedo, dando diversos productos por lo que Liebig las designó con el nombre de sustancias putrescibles, suponiendo que eran las que constituian los fermentos, opinión que ha demostrado Pasteur no ser exacta.

Con los oxidantes enérgicos, como el ácido crómico, la mezcla de manganesa ó de permanganato potásico y de ácido sulfúrico, etc., dán productos de oxidación y de desdoblamiento, entre los que se hallan ácidos volátiles de la série Cn H2nOe, desde el fórmico hasta el capróico inclusive, y ácido benzóico, los aldehidos correspondientes à dichos ácidos, éteres cianhídricos, etc. Los oxidantes menos enérgicos, como el permanganato potásico sólo, las transforman en urea que es el producto constante del desdoblamiento de la albúmina en el organismo.

El àcido clorhídrico concentrado disuelve à las sustancias albuminoideas insolubles en el agua, la disolución clorhídrica, que es amarillenta, toma color azul violáceo en contacto del aire; sometidas à una ebullición prolongada con ácido sulfúrico diluido dan ácidos aspártico (1313) y glutámico (C₅H₉O₄N), además de leucina y tirosina; con el ácido nítrico concentrado toman color amarillo, formándose ácido xanto protéico; el ácido acético cristalizable las disuelve en caliente.

La potasa ó la sosa cáusticas disuelven á estas sustancias dando líquidos de color amarillo intenso, que neutralizados por ácido acético desprenden gas sulfhídrico y se precipita un compuesto nitrogenado que no contiene azufre, llamado proteina; fundándose en este hecho se creyó en algun tiempo que las sustancias albuminoideas estaban constituidas por la combinación de la proteina con azufre y por eso se las llamó sustancias protéicas; si se las hierve con lejías concentradas de dichos álcalis se descomponen produciéndose anhidrido carbónico, ácido fórmico, glicocola, leucina, tirosina y otros productos. Son ontables los trabajos practicados por Schutzenberger con el objeto de conocer todos los productos que dan las diversas sustancias albuminoideas cuando se desdoblan sus moléculas bajo la influencia de las sustancias alcalinas, para lo cual las ha sometido á la acción del hidrato de bario, calentándolas con este à temperaturas conocidas, en vasos cerrados.

Estos cuerpos son precipitados de sus disoluciones acuosas por los ácidos inorgánicos, por el acético, por el tánico, por las disoluciones concentradas de las sales alcalinas, por el alcohol, por el acetato triplúmbico, por el cloruro mercúrico, por las sales cúpricas, por las disoluciones de goma y de dextrina, etc.; calentados de 60º á 100º con el reactivo de Millon (nitrato mercúrico con algo de nitrito) toman color rojo; tratadas con ácido sulfúrico adicionado de ácido molibdico, le toman azul intenso; sus disoluciones en el ácido acético pre-

cipitan por el ferrocianuro potásico.

1420. Su formación.—Las sustancias albuminoideas se forman en la célula vegetal por la reducción que experimentan algunos

677

compuestos inorgánicos, como el agua, el amoniaco, el anhidrido carbónico, los sulfatos y fosfatos, que el vegetal halla en el medio que le rodea; esta elaboración que se verifica en la economía vegetal dá por resultado quedar libre el oxígeno de aquellos cuerpos y la unión de los demás elementos formándose una molécula compleja que constituye una sustancia albuminoidea primordial que ha recibido el nombre de protoplasma, que modificándose ligeramente se transforma en todos los demás principios albuminoideos del reino vegetal; de este pasan al animal por la alimentación y sufren las modificaciones necesarias para ser asimilados y constituir los líquidos y tejidos animales.

En la economia animal dichas sustancias experimentan una combustión lenta por los fenómenos que acompañan á la respiración, sufriendo una metamórfosis regresiva en virtud de la cual su molécula se vá haciendo más sencilla, concluyendo por transformarse en agua, anhidrido carbónico y urea, que son los últimos productos de la combustión fisiológica de las sustancias albuminoideas que forman los tejidos animales; transformada la urea en carbonato amónico (1348) por la fermentación amoniacal que experimenta, vuelven dichos principiós así transformados á servir de alimento á los séres vegetales, formando por lo tanto una especie de círculo estas transformaciones incesantes, en virtud de las cuales se sostiene la vida de los séres vegetales y animales.

Si la combustión fisiológica no es completa, ya porque la respiración sea imperfecta, como sucede en animales de órdenes mas inferiores que los mamíferos superiores, ya por diversos estados patológicos, se producen, en vez de agua, anhidrido carbónico y urea, otros cuerpos menos sencillos, como los ácidos oxálico, glicólico y otros, que uniéndose al-amoniaco dán compuestos amidados bastante complejos, como la taurina, la creatina, la creatinina, el ácido hipúrico etc.

No puede seguirse un procedimiento general para extraer las sustancias albuminoideas, sino procedimientos especiales para cada una de ellas.

ALBÚMINA.— $C_{72}H_{112}O_{22}N_{18}S$.

1421. Estado en la naturaleza.—Esta sustancia puede considerarse como el tipo de los principios albuminoideos; es uno de los cuerpos más repartidos en el reino animal, existe en la clara del huevo, en el suero de la sangre (serina), en la linfa, en el quilo, en las exudaciones de los hidrópicos (paralbúmina y metalbúmina), en los quistes, en la leche, en la orina de los albuminúricos etc.; ya se ha dicho que los zumos vegetales contienen también albúmina, que por esta razon se llama vegetal. Entre estas diversas variedades existen algunas diferencias bastante notables.

1422. Propiedades.—Se conocen dos modificaciones, una soluble, que es la normal, y otra insoluble ó albúmina coagulada. La primera se presenta amoría, traslúcida, amarillenta no tiene olor, ni sabor, es muy soluble en el agua dando líquidos viscosos, insoluble en el alcohol y en el éter (la del suero ó serina no es precipitada por el éter); cuando se calientan sus disoluciones á 70° comienzan á enturbiarse y á unos 73° se coagula, precipitándose ya en forma de co-

pos, ya en una masa blanca, según la concentración de aquellas; este fenómeno es debido á que se transforma en la modificación insoluble y presenta algunas variantes según el orígen de la albúmina, habiendo servido para distinguir las diversas variedades; muchos cuerpos, como el alcohol, las sales metálicas, la creosota, el ácido tánico y todos los ácidos, menos el pirofosfórico (456) y el orthofosfórico (454), el carbónico, el acético, el láctico y el tartárico, la coagulan también; generalmente se utiliza la precipitación que en las disoluciones de albúmina producen el ácido nítrico ó el metafosfórico, para demostrar la presencia de este cuerpo en las orinas patológicas y se ha utilizado el ácido metafosfórico por esta misma razón para contrarestar las hemorragias.

El fenómeno de la coagulación de la albúmina ha llamado la atención de algunos químicos; Matthieu y Urbair han observado que cuando se espulsa con cuidado y á temperatura baja, el ácido carbónico de una disolución de albúmina procedente de la clara del huevo, formada por una parte de esta y ocho de agua, se obtiene un líquido que

no se coagula por el calor.

La albúmina coagulada ó insoluble, cuando está húmeda es opaca, blanca y elástica, pero si se la deseca forma una masa amarillenta y frágil que se hincha cuando se la pone en contacto del agua y que se disuelve en esta calentándola con ella á 155º en vasijas cerradas, disolución que no se coagula por el calor. Se admite generalmente que no existe ninguna diferencia de composición entre la albúmina soluble bien pura y la insoluble, sin embargo Schützenberger ha hallado diferencias entre ellas; cuando se añade alcohol concentrado á una disolución de albúmina se forma un coágulo blanco que por la acción prolongada del alcohol se hace insoluble en el agua.

Cuando se la somete à la destilación seca experimenta las transformaciones que se han mencionado al tratar de estas sustancias en general; por la incinerización deja una ceniza formada en su mayor parte por carbonato sódico, lo que ha hecho presumir que la albúmina se encuentra combinada con la sosa formando un albuminato soluble; sus disoluciones acuosas desvian à la izquierda el plano de polarización de la luz (—35%,5 la del huevo y—56° la de la sangre).

Si á una disolución de albúmina se la adiciona una lejia de potasa ó de sosa cáusticas y se agita la mezcla, se produce al poco tiempo una masa semisólida, traslúcida y blanda, constituida por un albuminato alcalino, de la que después de bien lavada con agua fria para separar el esceso de álcali y disuelta en agua hirviendo que no la coagula, se puede precipitar la albúmina coagulada, por medio del ácido acético; la modificación insoluble de la albúmina se disuelve en los álcalis ó en sus carbonatos, porque se forman albuminatos. Como se vé, en estas reacciones funciona este cuerpo cual si fuera un ácido débil uniéndose á las bases para formar albuminatos, de los que los alcalinos son solubles y los demás insolubles; el que forma con el hidrato de cálcio se endurece mucho por lo que se le utiliza para pegar algunos objetos.

Haciendo actuar sobre la albúmina y sus congéneres una disolución acuosa de hidrato bárico á 450°, se desdobla en una porción de productos, entre los que hay vários ácidos, sustancias neutras, amoniaco, amidas ácidas etc. La naturaleza de estos productos obtenidos FIBRINA. 679

es la que ha servido de base para que se considere hoy á aquella sustancia formada por la unión de los elementos de la urea, de la tirosina y de várias amidas ácidas, con eliminación de agua, y habiéndose hallado también entre aquellos productos una sustancia análoga á la dextrina, se supone que además contiene una amida de la celulos de las sustancias amiláceas.

Muchas sales metálicas precipitan á la albúmina de sus disoluciones formando albuminatos insolubles; es notable el precipitado que forma con el cloruro mercúrico (876) porque en su formación se funda el empleo de la albúmina como contraveneno del sublimado

corrosivo.

1423. Extracción. - Se extrae generalmente de la clara de huevo, para lo cual se la bate mucho à fin de romper la membrana que forma las celdillas en que está contenida la albúmina, se filtra el líquido por un lienzo y se le anade después acetato de plomo disuelto para que se precipite albuminato de plomo, que se lava con agua fria y puesto en suspensión en esta, se le trata por una corriente de anhidrido carbónico para que se forme carbonato plúmbico insoluble y la albúmina queda en disolución, reteniendo aun algo de plomo que se transforma en sulfuro por el gas sulfhidrico; dicho sulfuro queda en suspensión en el líquido viscoso, que se calienta algo para que experimente un principio de coagulación y los primeros copos que se forman arrastran consigo al sulfuro de plomo, quedando el líquido perfectamente clarificado; se evapora este á una temperatura que no pase de 40° y queda un resíduo de albúmina pura. También se ha obtenido esta sometiendo á la dialisis algunos de los líquidos que la contienen, como el suero de la sangre.

1424. APLICACIONES.—Sirve para clarificar ciertos líquidos turbios, como los vinos, puesto que al coagularse arrastra consigo las sustancias que aquellos

tienen en suspensión; algunas variedades se emplean como alimentos.

Paralbúmina y metalbúmina.—Se ha dado el nombre de paralbúmina à una variedad de albúmina hallada en el líquido de la hipropesia de los ovarios; es precipitada de este por el alcohol en copos granulosos que se redisuelven en el agua à 35º después de algunas horas de contacto, dando disoluciones con los mismos caractéres que el líquido de donde procede.

La metalbúmina ha sido hallada en un líquido obtenido por la paracentesis; se diferencia de la albúmina y de la paralbúmina en que no dá precipitado por el ácido acético y el ferrocianuro polásico.

FIBRINA.

1425. Estado en la naturaleza.—Esta sustancia procede de la sangre y de todos aquellos líquidos de la economía que tienen

la propiedad de coagularse expontâneamente.

1426. Propiedades.—Se presenta en masas de estructura fibrosa, blancas ó agrisadas, inodora é insípida, elástica cuando está fresca, de aspecto córneo cuando está seca, insoluble en el agua, en el alcohol y en el éter, soluble en el ácido acético y en los álcalis mas fácilmente que las otras sustancias albuminoideas, soluble también en las disoluciones de algunas sales y muy particularmente en las de nitrato potásico, con tal que se mantenga su temperatura entre 30° y 40°;

680 FIBRINA.

la disolución obtenida es algo viscosa, se coagula por la ebullición y los ácidos precipitan de ella la sustancia protéica; se hincha mucho cuando se la pone en contacto de agua ligeramente acidulada con ácido clorhídrico, transformándose en una masa gelatinosa pero sin disolverse. Si se coloca en un vaso cerrado fibrina húmeda y adiciocionada además de una pequeña cantidad de agua, y se la deja en un sitio caliente durante muchas semanas, se transforma parcialmente en albúmina soluble ó por lo menos en un cuerpo que tiene la misma composición y propiedades que esta; poniendo en su contacto agua oxigenada entra esta en descomposición desprendiéndose oxigeno, carácter que sirve para diferenciarla de la albúmina coagulada, á la

que se parece por sus caractéres químicos.

1427. Formación y extracción.—La sangre extraida de los vasos se coagula expontáneamente á los pocos minutos dividiéndose en dos partes, una líquida amarillenta, que es el suero, y otra sólida, que es el coagulo, formado por la fibrina mas los glóbulos de la sangre aprisionados por ella. Esta sustancia no preexiste formada en la sangre y para explicar su formación se han ideado varias hipotesis mas ó menos fundadas; se admite hoy que la coagulación es debida á una fermentación en virtud de la cual el fibrinógeno engendra la fibrina por la acción de un fermento, como se engendran diversas sustancias en otras fermentaciones; en la sangre este fermento le forman los glóbulos blancos en el momento que aquella se pone en presencia de un cuerpo estraño. Se ha llegado á aislar el fermento de la fibrina por los mismos medios que se emplean para aislar otros y con él, disuelto en agua, se ha conseguido precipilar el fibrinógeno contenido en cualquier líquido que se halle en condiciones apropiadas para que se verifique la fermentación.

Sea cualquiera la causa de su formación, batiendo la sangre fresca con una varilla ó agitador se adhieren á este unos filamentos rojizos, que lavados con mucha agua para separar los glóbulos y los principios solubles, y desecados después, se les trata por alcohol y por éter para disolver las grasas, por agua acidulada con un ácido mineral y por último con agua sola, quedando aislada y pura la fibrina.

SINTONINA Ó FIBRINA MUSCULAR.—Se dá este nombre á una sustancia albuminoídea que se extrae de las fibras de los músculos estriados y de los lisos del estómago, de los intestinos, de la vejiga y en general de todos los tejidos formados por células fibrosas contractiles. Cuando está humeda constituye masas coherentes algo elásticas, muy blancas, se disuelve en agua ligeramente acidulada por el ácido clorhidrico, en las disoluciones alcalinas poco concentradas y con mucha facilidad en el agua de cal; cuando se la pone en contacto de una disolución muy concentrada de carbonato potásico, se hincha haciéndose trasparente y gelatinosa, pero no se disuelve

Para extraerla se pica finalmente la carne muscular, separada de las partes grasas en lo posible, se lava la pulpa obtenida con mucha agua y se la tritura después con agua acidulada con 1 % de acido clorhidrico; se filtra el líquido y neutralizándole por carbonato sódico, se transforma al pronto en una jalea opalescente que se parece à la gelatina recien solidificada, pero después la sintonina se va depositando poco á poco en el fondo del vaso en forma de copos blancos semi-

traslúcidos.

CASEINA. 681

MIOSINA.—Es una sustancia albuminoidea que se separa del plasma muscular en las mismas circunstancias en que la fibrina lo hace del plasma sanguíneo; posee la propiedad de coagularse expontâneamente después de la muerte, produciendo el fenómeno de la rigidez cadavérica; el protoplasma, el cilindro eje de las fibras nerviosas y el pus, contienen también miosina. Recien coagulada presenta un aspecto parecido à la fibrina, pero siempre es gelatinosa, nunca es fibrosa, y toma la forma de copos por la agitación; es insoluble en el agua y en las disoluciones saturadas de sal común, pero las poco concentradas la disuelven, así como los álcalis y los ácidos diluidos que la transforman en sintonina; descompone el agua oxigenada como la fibrina.

Para extraerla de los músculos se les reduce à pulpa y se lava esta con mucha agua hasta que pierda el color, se la tritura después con sal comun en polvo y se añade la cantidad de agua necesaria para que resulte una disolución de la sal al 10 por 100, dejándola en digestión en frio durante algunas horas, se filtra el líquido é introduciendo en este algunos fragmentos de sal gemma para que se disuelvan, se precipita la miosina en copos.

CASEINA.

1428. Estado en la naturaleza.—Existe en la leche de todos los mamíferos en combinación con un álcali; se ha encontrado una sustancia albuminoidea sino idéntica á la caseina, por lo menos muy parecida á ella, en el suero de la sangre, en la clara y en la yema de los huevos, en el quilo, en el líquido que humedece los músculos, en las exudaciones serosas, en el cerebro, en el cristalino, en los líquidos que bañan la túnica media de las arterias y el cerebro, en el pus, etc. En el reino vegetal se la encuentra en el gluten de los cereales y es la sustancia nitrogenada llamada legumina, que existe en las semillas de las leguminosas.

1429. Propiedades.—Es una sustancia sólida muy parecida à la albúmina coagulada, muy poco soluble en el agua, soluble en los álcalis, que es como se halla en la leche, y en los carbonatos y fosfatos alcalines que dan reacción básica; de estas disoluciones es precipitada por los ácidos minerales, por el acético y el láctico y es coagulada por el jugo gástrico, por el cuajar de los rumiantes, etc.; sus

disoluciones son levogiras.

1430. Extracción.—Se la extrae de la leche, para lo cual se hierve esta adicionándola un ácido diluido, como por ejemplo un poco de vinagre, que neutralizando el álcali haga insoluble la caseina y la precipite ó coagule, arrastrando consigo las sustancias grasas, formando lo que se llama vulgarmente requesón ó caseo; se exprime bién este para separarle de la parte líquida y se le redisuelve en agua que contenga un poco de sosa ó de carbonato sódico, la disolución se precipita nuevamente por ácido acélico diluido y el precipitado se lava con alcohol y con éter para separar la grasa que aún contenga.

1431. APLICACIONES.—La caseina mas ó menos alterada por la fer-

mentación, forma la base de diferentes clases de queso.

1432. Sustancias gelatígenas — Ya se dijo (1415) que

682 GELATINA.

son los principios inmediatos que tienen la propiedad de transformarse en gelatina ó en condrina cuando se les somete á la ebullición con agua. Desempeñan un papel muy importante, formando la sustancia intercelular de los tejidos conjuntivo, cartilaginoso y óseo, habiendo recibido la de este último el nombre de oseina ú osteina (C₂₄H₄₀O₈N₈) que se aisla tratando los huesos por ácido clorhídrico para que disolviéndose las partes minerales, quede la oseina; esta sustancia hervida con agua se transforma en gelatina.

GELATINA.

1433. Su formación.—No preexiste formada en los tejidos; varios de estos contienen sustancias que se transforman en gelatina, cuya composición es casi idéntica á la de esta, no conociéndose con exactitud en qué consiste el cambio que experimentan para transfor-

marse en ella cuando se las hierve con agua.

1434. Propiedades. - La gelatina seca se presenta ordinariamente en forma de placas trasparentes y sonoras, incolora cuando es pura, pero por lo común de color amarillento y hasta pardo oscuro, según su espesor y las impurezas que la acompañan, es inodora é insipida, en el agua fria se hincha sin disolverse, en la caliente se disuelve dando por enfriamiento una masa de consistencia trémula ó de jalea, de donde la viene su nombre, cuando se la hierve mucho tiempo con agua pierde esta última propiedad, sus disoluciones acuosas son precipitadas por el alcohol en copos blancos, los ácidos no la precipitan, hecha escepción del tánico que forma con ella un compuesto insoluble é imputrescible, propiedad que se utiliza para la fabricación de los cueros; sometida à la destilación seca dá diferentes productos entre los que hay algunos alcaloides (metilamina, piridina, picolina, etc.) ciertos aceites pirogenados, carbonato y cianuro amónicos, etc.; hirviendo la gelalina con ácido sulfúrico diluido se transforma en leucina y en glicocola ó azúcar de gelatina; esta sustancia se produce también cuando se funde la gelatina con potasa cáustica.

1435. Extracción.—La gelatina ordinaria (cola fuerte) se obtiene sometiendo á la ebullición en agua la materia orgánica de los huesos (oseina), después de quitarles la parte mineral por medio del ácido clorhídrico diluido; puede también obtenerse calentando con agua otros tejidos; la llamada cola de pescado (ichtiocola) procede de la membrana interna de la vejiga natatoria de ciertas especies de esturiones, que

puede considerarse como gelatina pura.

1436. APLICACIONES.—Son muy numerosas las aplicaciones que se hacen de esta sustancia sobre todo por la propiedad de adherir ó pegar fuertemente las maderas.

1437 Condrina.—Es la sustancia que se obtiene cuando se hierven con agua los cartilagos de las costillas falsas y otros; es soluble én el agua catiente y sus disoluciones dan por enfriamiento una jalea; estas disoluciones se diferencian de las de gelatina en que son precipitadas por todos los ácidos y por muchas sales metálicas, como el alumbre, el sulfato cúprico, etc., pero no lo son por el cloruro mercúrico que precipita con las de gelatina; con los ácidos y los álcalis da la condrina, leucina, pero no glicocola,

SANGRE. 683

Breve idea de algunos líquidos y jugos que se hallan en la economía animal.

1438. Existen en la economía animal ciertos líquidos y jugos cuyo estudio no corresponde en realidad á una obra de esta índole, pero cuyo conocimiento es importante para la Química biológica, por lo cual se dará de ellos una breve idea.

1439. Saugre.—La del hombre y de los vertebrados de órden superior, es un liquido algo espeso, de color rojo cereza más ó menos oscuro (rojo escarlata la arterial, rojo azulado la venosa), de olor débil particular y de sabor ligeramente salado; la densidad de la sangre humana varia entre 1,045 y 1,075, la temperatura de la que circula por las venas oscila entre 340,02 á 410,03; su reacción es alcalina.

Anatómicamente considerada contiene una parte sólida formada por ciertos elementos histológicos que están en suspensión en ella (los glóbulos rojos ó hematíes, los blancos ó leucocitos y pequeñas granutaciones moleculares) y la parte líquida ó plasma, que es una disolu-

ción de ciertos principios.

CUERPOS QUE SE HALLAN NORMALMENTE EN LA SANGRE.—La sangre está constituida normalmente por principios inmediatos orgánicos y por sustancias inorgánicas; los primeros son: albúmina, fibrina, hemoglobina, grasas, sales alcalinas de ácidos grasos, lecitina, colesterina y pequeñas cantidades de urea, de azúcar, de creatina y de creatinina y según algunos, de ácido úrico: las segundas son: agua, cloruros de sodio y de potasio, sulfatos, fosfatos y carbonatos alcalinos, fosfatos de calcio y de magnesio, indicios de sitice y además los gases oxigeno, nitrógeno y anhidrido carbónico.

De los anteriores cuerpos hay unos que corresponden à los elementos histológicos esclusivamente, como la hemoglobina (entre cuyos componentes se halla el hierro) y la lecitina; otros esclusivamente al plasma, que son la albúmina, la fibrina, las grasas y sales de ácidos grasos, la colesterina, la urea el azúcar, la creatina, la creatinina y el ácido úrico; otros por último, se hallan à la vez en los elementos histológicos y en el plasma, como el agua y las sales inorgánicas.

Hay otros cuerpos que suelen hallarse anormalmente en la sangre, como son los ácidos fórmico, acético, butírico, láctico y los de la bilis, la gelatina, leucina, tirosina y sarkina, los pigmentos biliares y el carbonato amónico; además, accidentalmente, pueden hallarse en la sangre los venenos inorgánicos y orgánicos, incluyendo entre aquellos el

óxido de carbono.

COAGULACIÓN DE LA SANGRE — El fenómeno más importante que presenta este líquido es el de la coagulación, que se produce cuando no se encuentra sometida à la influencia de la fuerza vital, ya porque cese la vida, ya porque se la extraiga de los vasos que la contienen; este fenómeno debido à hacerse insoluble la fibrina, se produce con uniformidad y casi al mismo tiempo en toda la masa sanguínea, dividiéndose esta en dos partes, una el coágulo ó cruor, formado por la fibrina, que arrastra consigo parte de los glóbulos, y la otra el suero, formado por los componentes del plasma que han quedado en disolución

formando un líquido amarillo ó amarillo-verdoso más ó menos turbio,

debido á las grasas, y alcalino.

La coagulación de la sangre se ha explicado de muy diversas maneras y ya se dijo al tratar de la formación de la fibrina (1427) cual es la hipótesis que hoy se admite. Hay sustancias que la impiden ó por lo menos la retardan; entre ellas pueden citarse los cloruros potásico y sódico, el nitrato potásico, el fosfato ácido de sodio, el borax, el acetato potásico, el anhidrido carbónico, los álcalis cáusticos y sus carbonatos, etc.

1440. **Hemoglobina** —Esta sustancia, à la que primero se llamó hémato-cristalina, es el elemento principal de los glóbulos rojos de la sangre y à la que estos deben su color; se halla contenida en el estroma de aquellos, pero no en su núcleo que siempre es incoloro.

Propiedades. - Se presenta en cristales cuya forma es diferente segun la especie animal de donde procede la sangre, pero que generalmente pertenecen al sistema rómbico (los de la sangre de la ardilla son exagonales), su color es rojo cinabrio cuando están húmedos y rojo mas claro cuando secos, es soluble en el agua dando disoluciones de color rojo, pero su solubilidad varía en las diferentes especies animales siendo la mas soluble la de la sangre humana, de buey y de cerdo, y la menos la procedente del conejillo de la India, es soluble además en los álcalis y en sus carbonatos, en ciertas sales neutras, en la glicerina, en la bilis, en los líquidos serosos y en la orina humana normal, es insoluble en el alcohol, en el éter, en la benzina, en el cloroformo y en el sulfuro de carbono. Cuando se calientan las disoluciones de hemoglobina se descomponen obteniéndose un coagulo de sustancias albuminoideas y formándose al mismo tiempo hematina y ácidos grasos volátiles, debido á esto toman color pardo sus disoluciones; calentada sobre una lámina de platino arde desprendiendo humos que huelen como el cuerno quemado y deja una ceniza ocrácea que contiene mucho óxido férrico y ácido fosfórico.

Sus caractéres ópticos son muy importantes; cuando se observa por medio del espectrógrafo un haz de rayos luminosos que haya atravesado por una disolución roja diluida de hemoglobina, aparecen en su espectro dos fajas oscuras (fajas de absorción) entre las rayas D y E

de Fraunhofer.

Por su composición la hemoglobina se asemeja á las sustancias albuminoideas, pero la propiedad de cristalizar y la de contener hierro entre sus elementos la diferencian de aquellas; posee la cualidad de ozonizar el oxigeno del aire; el que contienen los cristales de esta sustancia está unido muy débilmente con ella y se separa con solo colocarla en el vacío; la hemoglobina oxigenada se llama oxi-hemoglobina y cuando se le separa aquel gas tiene la propiedad de absorberle; ciertos gases poseen la propiedad de desalojar el oxígeno de la oxihemoglobina ocupando ellos su lugar; tal sucede con el óxido de carbono, con el que forma un compuesto soluble en el agua. Los agentes reductores, como el ácido sulfhidrico, el sulfuro de amonio, las sales ferrosas, etc., absorben el oxigeno de la oxihemoglobina y esta hemo. globina reducida posee propiedades ópticas diferentes de las de aquella, dando en el espectro una sola faja oscura ó de absorción colocada entre las dos de la hemoglobina. Descompone el agua oxigenada y ella se descompone expontáneamente con gran facilidad à la temperatura

ordinaria, cuya descomposición la favorecen los ácidos, aún los débiles. Preparación.—Se tritura el coagulo de la sangre con agua hasta

que esté completamente disgregado, se cuela el líquido por un lienzo y se le somete à la congelación ó se le agita con éter hasta que se disuelvan los glóbulos; abandonado al reposo el líquido procedente de la congelación ó el del tratamiento por el éter, deja depositar un coagulo que retiene todos los glóbulos no disueltos; se le acidula ligeramente, después de filtrado, con ácido acético y se añade alcohol; el líquido rojo enfriado á 0º durante algunas horas dá cristales que se recogen sobre un filtro, se les exprime bién y se les lava primero con alcohol débil y después con agua, ambos á 0°; se les purifica por una nueva cristalización.

1441. **Hematina.** – Esta sustancia, estudiada por primera vez por Lecanu que la llamó hematosina, se presenta en un polvo amorfo, de color azul negruzco, es insoluble en el agua, en el alcohol, en el éter y en el cloroformo; se disuelve en los ácidos, en los álcalis y en el amoniaco y con mucha facilidad en el alcohol amoniacal ó en el al-



cohol adicionado de ácido clorbídrico; resiste la temperatura de 180° sin descomponerse y cuando se la incinera deja cerca de 13 por

100 de óxido de hierro.

Forma con el ácido clorhidrico un compuesto cristalizable en láminas romboidales características (cristales de Teichmann) (fig. 142) constituidos por la sustancia llamada hemina, que es un clorhidrato de hematina; son importantes porque su formación sirve para caracterizar la sangre, aunque sea bastante antigua (1), por medio

Fig. 142.—Cristales de hemina (cristales de del microscopio. Teichmann.)

La hematina como se ha dicho

es un producto de la descomposición de la hemoglobina.

1442. Globulina.—Dió Berzelius este nombre à una sustancia albuminóidea coagulable que se extrae de los glóbulos de la sangre y que se considera hoy como uno de los productos del desdoblamiento de la hemoglobina; existe una sustancia análoga en el cristalino. Es muy parecida á la albúmina por sus propiedades, sin embargo no se coagula completamente hasta los 93°, no es precipitada de sus disoluciones por el ácido acético, ni por los álcalis, pero si por una corriente de ácido carbónico.

Leche.—Es un líquido emulsivo, opaco, de color blanco azulado ó blanco amarillento por lo general, de olor particular no desagradable, de sabor dulce ligeramente azucarado, su densidad va-

⁽¹⁾ Nuestro ilustrado amigo el Dr. Dioscoride Vitali, farmacéutico de Piacenza (Italia) en unión del profesor G. Manzi, han demostrado que la sustancia contenida en las vasijas halladas en el sepulcro de los Stos, Antonino mártir y Vittor Vescovo, está formada casi en su totalidad por sangre.

686 SALIVA.

ría entre 1,018 y 1,045. Cuando se la deja en reposo se forma en su superficie, pasado algun tiempo, una costra amarilla más ó menos espesa, llamada *crema*, constituida por glóbulos de grasa menos densos que el resto del liquido; la reacción de la leche de la mujer es alca-

lina, alguna vez neutra, la de vaca es con frecuencia ácida.

Como la sangre, está constituida por una parte liquida que es una disolución de ciertos cuerpos en agua y por los glóbulos de la leche que están en suspensión en aquella, á los cuales debe este liquido su color y su opacidad y que son corpúsculos microscópicos esferoidales formados por la grasa ó manteca de la leche, rodeada probablemente de una membrana albuminoidea; les acompañan siempre los llamados corpúsculos del calostro que se componen de glóbulos grasosos conglomerados muy abundantes en él y que existen también en

la leche completamente formada.

La leche està constituida normalmente por principios inmediatos orgànicos y por sustancias minerales; los primeros son: albúmina, caseina, grasas (manteca), lactosa (azúcar de leche) y últimamente se ha demostrado la urea en las de mujer y de vaca; las segundas son: cloruros potásico y sódico, fluoruros metálicos (indicios), fosfatos alcalinos, de cálcio y de magnesio, carbonatos alcalinos, silice (indicios), un compuesto de hierro (indicios), anhidrido carbónico y mitrógeno. Se ignora si el ácido láctico que se halla constantemente en la leche, pasado algún tiempo de haber sido segregada, existe en ella en el momento de segregarla ó es debido á su alteración.

La grasa de la leche de vaca, única que ha sido mejor estudiada bajo este punto de vista, está formada por la mezcla de gliceridos de los ácidos palmítico, esteárico y oléico, en la leche fresca, y en la que no lo es se hallan gliceridos de los ácidos butírico, cáprico, capróico

y caprilico.

Anormalmente puede contener la leche corpúsculos mucosos y de pus, glóbulos sanguíneos y coágulos fibrinosos procedentes de la sangre, infusorios y vegetales inferiores, pigmentos biliares y mucina; accidentalmente se encuentran en la leche compuestos arsenicales, antimoniados, de bismuto, de zinc, de plomo, de mercurio, de hierro, los alcaloides del ópio, ciertas esencias, el índigo, etc:

Los ácidos la coagulan cuando se adicionan en cantidad suficiente para neutralizar el álcali combinado con la caseina precipitando á esta, que se redisuelve en un esceso de algunos de ellos, como el

acético y el tartárico.

1444. Saliva.—El líquido que se designa ordinariamente con este nombre es una mezcla de diferentes secrecciones, debidas á las glándulas sub-maxilares, sub-linguales, parótidas y á las de la mucosa bucal; tiene un viso azulado, es viscosa y su densidad por término medio es 1,005, dá reacción alcalina, escepto en ciertos estados

patológicos, que es ácida.

Centiene células epiteliales pavimentosas y corpúsculos salivales que se depositan por el reposo, y normalmente está constituida por las sustancias siguientes: albúmina, mucina, grasas, sulfocianato (sulfocianuro) potásico y la ptialina y aunque no constantemente, urea; además se hallan en ella, agua, cloruros potásico y sódico, sulfato potásico, fosfatos alcalinos, alcalino-térreos y de hierro. En algunos estados patológicos se encuentran ácido láctico, glucosa, leucina y pig-

BILIS. 687

mentos biliares y pasan á ella ciertos medicamentos, como el yodo y los yoduros metalicos, el bromo y los bromuros, el mercurio, etc.

PTIALINA.—La ptialina ó fermento salival, es sólida, amorfa, amarillenta, soluble en el agua, insoluble en el alcohol, calentada sobre una lámina de platino se quema desprendiendo humos que huelen como el cuerno quemado; su disolución neutra, ácida ó alcalina, convierte rápidamente á las féculas en azúcar. Se extrae de la saliva acidulándola con ácido fosfórico, añadiendo después agua de cal hasta que esté bien alcalina, se precipitan fosfato tricálcico, que arrastra consigo à la ptialina, y algunas sustancias albuminoideas; se lava el precipitado con agua sobre un filtro, para disolver la ptialina, y se la precipita después por alcohol.

1445. Jugo gástrico.—Es el líquido segregado por las glándulas cilíndricas que existen en el estómago; cuando está puro es poco espeso, opalescente, casi incoloro, de un olor débil particular, sabor salado y ácido, su densidad oscila entre 1,001 y 1,010, se enturbia algo por la ebullición y es levogiro; su reacción es fuertemente ácida, después de filtrado tarda en alterarse en contacto del aire y dá precipitados con las sales metálicas, con el alcohol y con el tanino, transforma las sustancias albuminoideas coaguladas en principios solu-

bles llamados peptonas y disuelve à la fibrina de la sangre.

No contiene elementos organizados que le sean propios y los que se hallan en el proceden de la mucosa del estómago, de la saliva que tiene mezclada etc.; le caracterizan la pepsina, que es el fermento gástrico propiamente dicho, las peptonas producidas por la digestión de los alimentos ingeridos en el estómago, ácido clorhidrico, cloruros de amonio, calcio, magnesio y ferroso, y pequeñas cantidades de fosfatos calcico y magnésico; en el jugo gástrico impurificado por los productos de la digestión se hallan también los ácidos táctico, butírico y acético libres.

En ciertos estados patológicos contiene este jugo urea, ácidos y pigmentos de la bilis, carbonato amónico y un elemento organizado (sarci-

na ventriculi).

Pepsina.—La pepsina es una sustancia nitrogenada, amorfa, de color blanco agrisado, soluble en el agua y en los ácidos diluidos, sus disoluciones aciduladas con ácido clorhídrico tienen un gran poder digestivo para las sustancias albuminóideas. Se la prepara separando la mucosa del estómago de un animal recién muerto, lavándola y poniéndola en digestión en agua, se filtra y trata el líquido por el cloruro mercúrico; por el precipitado se hace pasar una corriente de gás sulfiúrico, se filtra para separar el sulfuro de mercurio y se evapora el líquido hasta sequedad á una temperatura poco elevada.

1446. Bilis.—Esta sustancia segregada por el hígado, es líquida, viscosa, de color amarillo verdoso en el hombre, verde pardo en el buey y verde esmeralda en las aves, su olor es desagradable, su sabor muy amargo y persistente, su densidad está comprendida entre 1,026 y 1,032, se disuelve en el agua á la que dá viscosidad, el calor la coagula; recién extraida tiene reacción neutra ó débilmente alcalina, se altera pronto en contacto del aire desprendiendo olor fétido

y con los ácidos dá mucho precipitado.

No contiene elementos organizados que le sean propios y los que se encuentran en ella proceden de las membranas de los conductos 688 ORINA.

biliares; se hallan en la bilis de los diferentes animales un gran número de sustancias orgánicas, como son los ácidos taurocólico y glicocólico (el hyotaurocólico y el hyoglicocólico en la del cerdo y el quenotaurocólico en la del ansar) en estado de sales potásicas ó sódicas, colesterina, colina, glicéridos de los ácidos palmitico y oléico, sales alcalinas de estos ácidos, ácido fosfoglicérico, varios pigmentos y mucus; diversas sales inorgánicas, como los cloruros potásico y sódico, fosfatos sódico, cálcico y magnésico, un compuesto de hierro y otro de manganeso y sílice; como sustancias no constantes en la bilis pueden citarse la glucosa y la albúmina y como productos de la descomposición de los compuestos normales, los ácidos colático y coloídico, la taurina, la disilina y el amoniaco; en ciertas enfermedades se hallan en ella urea, ácido láctico, lecitina, tirosina, sangre, pus, etc.

Los pigmentos biliares ó materias colorantes de la bilis son la bilirubina (colepirrina, bilifulvina, etc.), de color amarillo anaranjado y la biliverdina de color verde; además en los cálcutos biliares se han hallado la bilifuscina y la biliprasina, de color verde oscuro casi negro.

1447. Jugo pancreático.—Es un líquido segregado por la glándula páncreas, casi diáfano, algo viscoso, iucoloro, inodoro y de sabor ligeramente salado, como el del suero de la sangre, el calor y los ácidos le coagulan; su reacción es bastante alcalina. No contiene elementos organizados propios y en su composición entran varios principios inmediatos, como son la albúmina, leucina tirosina, grasas, jabones y tres fermentos de los cuales el uno transforma á las féculas en azúcar, otro á las sustancias albuminoideas en peptonas y el tercero que saponifica á las grasas; como sustancias inorgânicas, agua, cloruro sódico, sulfatos alcalinos, fosfatos alcalinos, cálcico, magnésico y de hierro (indicios) y carbonatos sódico y cálcico.

1448. Jugo intestinal. —Es el segregado por las glándulas de Lieber-Kuhn y de Brunner; su estudio químico está muy incompleto por la dificultad de extraerle completamente puro; tal como se le extrae es un líquido trasparente y muy fluido, con un color amarillento, su densidad 1,010 y su reacción es muy alcalina; el alcohol le coagula y también el calor, si se le acidula préviamente. Contiene albúmina, carbonatos alcalinos y otras sustancias no bién determinadas aún.

1449. Orina.—Es un líquido muy complejo segregado por los riñones; su composición varía en las diferentes clases de animales y está relacionada con su alimentación y organización y con sus condi-

ciones fisiológicas y patológicas.

La orina normal recién emitida, es diáfana, de color amarillo de ámbar, de olor característico y de sabor salado algo amargo, su densidad varia entre 1,005 y 1,030, á medida que se enfria se va volviendo turbia formando por el reposo un sedimento de color muy variable, el calor no la coagula; su reacción es ácida, cuando se la deja en contacto del aire comienza por enturbiarse y por el reposo se van sedimentando el mucus y las células epiteliales procedentes de los órganos con quienes ha estado en contacto, después aumenta su ácidez porque se forman ácido acético y láctico precipitándose el ácido úrico y los uratos en forma de cristales más ó menos rojizos, trascurrido más tiempo entra en putrefacción, aumenta el enturbiamiento, se desprenden gases fétidos, aparece en su superficie una película como grasienta é irisada que cae en fragmentos al fondo, en el que se forma un sedimento de fos-

ORINA. 689

fato amónico-magnésico y de urato amónico, su reacción se hace muy alcalina debido al carbonato amónico que se forma por la fermentación amoniacal de la urea (1348) al que debe el olor que desprende.

Los cuerpos que normalmente constituyen la orina son: agua, urea, ácidos úrico é hipúrico, creatina, xantina, indican, oxalato cúlcico y mucus vexical; contiene además cloruros potásico y sódico, sulfatos alcalinos, fosfato ácido de sodio, fosfatos cálcico y magnésico, pequeñas cantidades de sales amónicas, indicios de un compuesto de hierro, de silice, de nitratos y de nitritos y como cuerpos gaseosos, el nitrógeno y el anhidrido carbónico.

Las sustancias que anormalmente puede contener son: albúmina, glucosa, inosita, ácidos sarcoláctico, sucinico, benzóico y los de la bilis, cistina, leucina, tirosina, grasas, sangre, materias colorantes de la bilis (1), carbonato amónico é hidrógeno sulfurado. Además la orina puede ser anormal por el aumento, la disminución ó desaparición de algunos de los cuerpos que normalmente contiene, sobre todo la urea y el ácido úrico, y como esto se produce en ciertas enfermedades, de ahí el grán interés que ofrece el reconocimiento de aquellas sustancias que aparecen en la orina no debiendo existir en ella y la determinación cuantitativa de las que varian en cantidad.

Algunas de las primeras se aprecian fácilmente, ya por los caracteres físicos que comunican á la orina (color, olor, sabor, densidad, etc.) ya por alguna de sus reacciones químicas, como la albúmina que se reconoce por la propiedad que adquiere la orina de coagularse por el calor ó por el ácido nítrico, ó por dar precipitados con ciertos reactivos, y la glucosa que se determina entre otros medios por el líquido

de Fehling (1189).

Determinación de la urea en la orina.—La gran importancia que tienen para la Medicina las variaciones que en muchos estados patológicos experimenta la cantidad de urea que normalmente existe en la orina, ha contribuido á que se hayan propuesto y se estén proponiendo con frecuencia procedimientos para determinarla; en algunos de estos procedimientos sus autores han buscado que los resultados se aproximen todo lo posible á la verdad, en otros su objetivo ha sido simplificar los medios operatorios de tal manera que las operaciones que es necesario practicar para dicha determinación y los aparatos que en ella se emplean, permitan realizarla en breve espacio de tiempo y sin necesidad de acudir á un laboratorio, siquiera para ello se sacrifique algo la exactitud de los resultados.

No cabe dentro de los límites y de la índole de este libro, la exposición de los numerosos procedimientos propuestos por diversos químicos para determinar cuantitativamente la urea de la orina, únicamente se dará una sucinta relación de los más principales que sirva de guía para los que deseen ampliar estos conocimientos en las obras dedicadas especialmente á estos estudios, en las cuales se exponen de-

talladamente dichos procedimientos, que son los siguientes:

⁽¹⁾ Se reconoce la presencia de la bilis en la orina, entre otras reacciones, por la siguiente: en una copa cónica de cristal se vierte un poco de orina y después con una pipeta y por las paredes, se hacen caer unas gotas de ácido nútrico que contenga vapores nitrosos; si la orina contiene bilis aparece en el fondo de la copa una zona de color verde que pasa después al azul, al violado, al rojo y al amarillo.

690 ORINA.

El de Heintz y Ragsky, en el que se determina la urea bajo la forma de cloruro platinico-amónico; el de Bunsen que hace dicha determinación bajo la de carbonato bárico; los de Millon, Gréhant, Boymond y Bouchard, fundados en la propiedad que tiene la urea de descomponerse por la acción del ácido nitroso, en anhidrido carbónico, intógeno y agua, empleando con dicho objeto el nitrito mercurioso; los de Leconte, Knop, Huefner, Yvon, Regnard y Esbach, en los que se emplean el hipoclorito ó el hipobromito sódicos, que por el calor descomponen la urea en nitrógeno, anhidrido carbónico y agua; y entre los volumétricos el de Liebig que hace la determinación de la urea por

medio de una disolución valorada de nitrato mercúrico.

Sedimentos urinarios y cálculos vexicales.—Cuando alguno de los cuerpos que se hallan normal ó anormalmente en la orina deja por cualquiera causa de estar en condiciones para mantenerse disuelto en ella, se deposita en la vejiga formando los sedimentos urinarios y los cálculos vexicales; los cuerpos que mas comunmente forman estos son: el ácido úrico o uratos, el oxalato cálcico, los fosfatos cálcico y amónico magnésico y otros vários. Es de gran interés la determinación de la naturaleza de estos sedimentos y cálculos para aplicar los medios conducentes á evitar su formación ó á disolverlos si es posible; por esto se han propuesto diversos procedimientos para reconocer las sustancias que constituyen dichos sedimentos y cálculos, siendo por regla general el punto de partida para estos reconocimientos la acción del calor, puesto que ya sean completamente combustibles ó combustibles solo en parte o incombustibles, ya se pueden deducir consecuencias acerca de si contienen esclusivamente sustancias orgánicas ó inorgánicas ó unas y otras á la vez, pudiéndose emplear después los reactivos que sirvan para caracterizarlas, siguiendo para ello la marcha que aconsejan los Tratados que se ocupan de estos reconocimientos especiales.

Además de los líquidos y sustancias anteriormente expuestas existen en la economía animal otras muchas, pero cuya importancia es menor que la de las que se han indicado, siquiera sea muy brevemente, por lo cual no se incluyen en este libro.

APÉNDICE.

Problemas de Química.

Calcular las cantidades de sodio y de agua que tendrán que reaccionar para obtener 5 gramos de hidrógeno y el volúmen que ocupará este hidrógeno en estado gaseoso.

1 º Sustituyendo en la igualdad que expresa la reacción entre el sodio y el

agua (124) los pesos atómicos y moleculares respectivos se tendrá:

$$\frac{2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}}{46} = 2\text{NaOH} + 2\text{H}}{36}$$

con estos datos y el del problema se plantean las proporciones siguientes:

2: 46 :: 5: x;
$$x = \frac{46 \times 5}{2} = 115$$
 gramos de sodio.
2: 36 :: 5: y; $y = \frac{36 \times 5}{2} = 90$ » » agua.

2.º 1000 c. c. ó seaun litro de gás hidrógeno pesan 0,089 gramos (pág. 81). luego 5 gramos de dicho gás ocuparán: 5:0,089=5611,179.

II. Calcular las cantidades de zinc y ácido sulfúrico que han de reaccionar

para llenar de hidrógeno un globo esférico de 2 metros de diámetro. El volúmen del globo y por lo tanto el del gás hidrógeno que habrá que ob-

tener para llenarle, se halla por la fórmula $\frac{4}{3}\pi r^5$ que dá el volúmen de una esfera conocido su radio, en la que sustituyendo los valores de π y de r (radio=I metro), se tendrá:

$$\frac{4}{3} \times 3,1415... \times 1^{3} = \frac{4 \times 3,1415}{3} = \frac{12,566}{3} = 4,1886$$
 metros cúbicos.

Pesando un litro de gás hidrógeno 0,089grm., un metrocúbico (1000 litros) pesará 0,089×1000=89 gramos y por lo tanto 4,1886×89=372,grm.785 será el peso del hidrógeno que ha de llenar el globo. Sustituyendo en la reacción (pág. 84) los pesos atómicos y moleculares respectivos y planteando proporciones se tendrá:

$$\frac{Z_{n} + SO_{4}H_{2}}{65} + aq = SO_{4}Z_{n} + aq + 2H$$

2:65::372,785:
$$x = \frac{65 \times 372,785}{2} = 12155,51$$
 gramos de zinc.

III. Calcular las cantidades de cloruro sódico, bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, necesarias para desprender 25 litros de gás cloro.

Este cloro pesará 25×3, grm. 155 (peso de un litro de cloro)=173, grm. 525.

Reacción (134):

$$\frac{2 \text{CINa} + \text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_4 \text{H}_2}{87} = \text{SO}_4 \text{Na}_2 + \text{SO}_4 \text{Mn} + 2 \text{H}_2 \text{O} + \frac{2 \text{Cl}}{70,92}$$

70,92:58,46:: 173,525: x x = 143,04 gramos de cloruro sódico.

70,92: 87 :: 173,525: y y=212,87 » » bióxido de manganeso. 70,92: 196 :: 173,525: z = 535,97 » » ácido sulfúrico.

IV. ¿Cuanto clorato potásico será necesario para obtener 50 litros de gás

oxígeno? Cada litro de oxígeno pesa 1,grm-429.

 $1,429 \times 50 = 71,45$ grm. pesan los 50 litros de oxígeno.

$$\frac{\text{C1O}_5\text{K}}{\text{122,60}} = \text{C1K} + \frac{\text{O}_5}{48}$$

48: 122,60:: 71,45: x; x = 182,grm.495 de clorato potásico.

V. Calcular el oxígeno en peso y volúmen que podrá extraerse de 500 gramos de manganesa sometiéndola á la temperatura del rojo.

$$\frac{3 \text{MnO}_2}{261} = \text{Mn}_3 \text{O}_4 + \frac{\text{O}_2}{3^2}$$

$$261: 32:: 500: x; \quad x = 61, 3^{\text{grm.}} \text{ de oxígeno.}$$

Pesando 1,grm.429 cada litro de oxígeno 61,3grm, : 1,429=42,lit.827 será el volúmen que ocupen estos 61,3 gramos de oxígeno.

VI. Calcular el volúmen que ocuparán á 00 y 770. m.m. los gases procedentes de la combustión de 100 gramos de pólvora (pág. 377, nota).

$$\frac{2\text{NO}_3\text{K} + \text{S} + 3\text{C} = \text{SK}_2 + 2\text{N} + 3\text{CO}_2}{28}}{32}$$

202,28 32 36 28 132
Según la reacción anterior 270,28 gramos de pólvora dan 28 gramos de nitrógeno y 132 de anhidrido carbónico; 100 gramos de pólvora darán según eso 10,36 gramos de nitrógeno y 48,83 gramos de anhidrido carbónico; pesando un litro de nitrógeno 1,256 gramo, y un litro de anhidrido carbónico, 1,977 gramo se hallará que el volúmen del nitrógeno es 8, lit. 247 y el del anhidrido carbónico 24 lit., 699 y por consiguiente los gases procedentes de la combustion de 100 gramos de pólvora ocupan á o' y 760 m.m. próximamente 33 litros.

VII. Calcular el volúmen que á la temperatura de 100 y presión de 750 m.m. ocupará el anhidrido carbónico completamente seco que puede desprenderse de 60 gramos de carbonato cálcico por la acción del ácido clorhídrico.

$$\frac{\text{CO}_{5}\text{Ca} + 2\text{ClH, aq} = \text{Cl}_{9}\text{Ca} + \text{aq} + \text{H}_{2}\text{O} + \frac{\text{CO}_{2}}{44}}{100 \cdot 44 :: 60 : x} = 26,4 \text{ gramos de anhidrido carbónico.}$$

Para determinar el volúmen que ocuparán estos 26,4 gramos de gas anhidrido carbónico á 10° y 750 m.m., se tendrá que I litro de aire á dicha tem-

peratura y presión pesa $\frac{1,2931\times750}{760\left(1+0,00367\times10\right)}$ y un litro de anhídrido carbónico en las mismas condiciones pesará $\frac{1,529\times1,2931\times750}{760\left(1+0,00367\times10\right)}$ y dividiendo

por esta cantidad los 26,4 gramos, peso del anhidrido carbónico obtenido, se tendrá:

$$26,4: \frac{1,529 \times 1,2931 \times 750}{760 (1+0,00367 \times 10)} = \frac{26,4 \times 760 (1+0,00367 \times 10)}{1,529 \times 1,2931 \times 750} = 14 \text{ litros, 027}$$

VIII. Calcular el nitrógeno que se desprenderá por la calcinación de 20 gramos de nitrito amónico y el volúmen que ocupará dicho gas á la temperatura de 16º, presión de 759 m.m. y suponiendole saturado de vapor acuoso,

$$\frac{NO_{g}(NH_{4}) = 2H_{g}O + 2N}{64}$$
64:28::20: $x = 8,75$ gramos de nitrógene.

Para determinar el volúmen que ocupará este nitrógeno en las condiciones que exige el problema, se tendrá que la fuerza elástica del vapor acuoso á la temperatura de 16º es 13,54 m m, y por lo tanto que un litro de nitrógeno saturado de vapor acuoso, á 16º y 759 m.m. pesará:

$$\frac{1,2931 \text{ grm.} \times 0,9714 \text{ (densidad del N)} \times (759 - 13,54)}{760(1 + 0,0036 \times 716)} = 1 \text{ grm. } 164$$

luego el volúmen que ocuparan los 8,75 gramos de nitrógeno á 160 y 750 m.m.

será:
$$\frac{8,75}{1,164}$$
=7 litr. 517.

IX. Calcular cuanto oxígeno en peso y en volúmen será necesario para quemar un litro de gás ácido sulfhídrico y cuanta agua y anhidrido sulfuroso resultarán de dicha combustión.

$$\frac{SH_2 + O_3}{34} = \frac{H_2O + SO_2}{8}$$

Pesando un litro de SH, 1,54 gramo, se necesitarán según la reacción anterior 2,grm. 174 de oxígeno para quemarle ó lo que es lo mismo 1, lt. 521 y se formarán 0,grm.815 de agua y 2,grm.898 de anhidrido sulfuroso.

X. Calcular el bióxido de manganeso, ácido clorhídrico y agua necesarios para preparar 1000 gramos de agua saturada de gás cloro, á 8º centígrados.

I litro de agua á 8º disuelve 3,04 litros de cloro, que pesan 3,04×3,155= 9,59 gramos y por consiguiente la disolución pesará 1009,59 gramos.

x = 9.59 : 9.59 : 1000 : x; x = 9.500 : x = 9.5000 : xlos 1000 gramos de agua saturada de dicho gás.

1000 - 9,499 = 990,501 cantidad de agua.

$$\frac{\text{MnO}_2}{87} + \frac{4\text{ClH}, 3\text{H}_2\text{O}}{361,84} = \text{Cl}_2\text{Mn} + 14\text{H}_2\text{O} + \frac{2\text{Cl}}{70,92}$$

87 361,84 70,92 70,92: 87 :: 9,499:x; x=11,65 gramos de bióxido de manganeso. 70,92:361,84::9,499:y; y=48,46 » » ácido clorhidrico.

XI. Calcular las cantidades de cloruro sódico, ácido sulfúrico y agua, necesarias para preparar 1 kilógr. de ácido clorhídrico de la fórmula ClH,3H,O.

XII. Calcular las cantidades de cloruro sódico yácido sulfúrico que habrá que emplear para preparar I kilógramo de ácido clorhídrico disuelto en agua,

que marque 22º en el areómetro de Baumé.

Según la tabla de Ure (1) el ácido clorhídrico de 22º contiene 34,66 por 100 de ClH; en un kilógr, de dicho ácido habrá 346,6 gramos de ClH y 653,4 gramos de agua. Para hallar el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico necesarios para obtener los 346,6 gramos de ClH, se sigue la misma marcha que en el problema anterior y se hallará que se necesitan 555,74 gramos de cloruro sódico y 931,62 de ácido sulfúrico.

XIII. Calcular las cantidades de cloruro amónico y cal necesarias para

saturar de gas amoniaco un litro de agua á la temperatura de 15º.

A 150 un volúmen de agua disuelve 783 volúmenes de gas amoniaco (372) luego en el caso actual habrá que obtener 783 litros de gas amoniaco, que pesan 528 grm. 212. Calculadas las cantidades de cloruro amónico y cal por la reacción del párrafo 374, se halla que son 1661 gramos de cloruro sódico y 870 gramos de cal.

XIV. ¿Qué cantidades de agua y de ácido nítrico de 1,522 de densidad habrá que mezclar para tener 500 c. c. de ácido nítrico de 1,155 de densidad?

Llamando V al volúmen de agua y v al del ácido se tendrán las ecuaciones siguientes:

 $V + v = 500^{\circ} \, \text{c}$ $V \times 1 + v \times 1,522 = 500 \times 1,155$

Despejando V y v en estas dos ecuaciones se obtendrán los valores siguientes: V= 351.005 de agua y v = 148,005 de ácido nítrico de 1,522 densidad.

XV. Calcular el voduro potásico necesario para obtener I kilógramo de yodo. Cada molécula de yoduro potásico, que pesa 166, contiene 126,86 de yodo.

126,86: 166:: 1:
$$x = \frac{166}{126,86} = 1$$
, kgr. 308 de yoduro potásico.

XVI. Calcular las cantidades de yoduro ferroso y de carbonato potásico necesarias para preparar 500 gramos de yoduro potásico y las del yodo y hierro que han de reaccionar en la obtención del voduro ferroso necesario para la preparación anterior.

 $I_9Fe + CO_5K_9 = CO_5Fe + 2IK$. 310 99,14 166.14

Calculando por la reacción anterior, se halla para el yoduro ferroso 932,95 gra-

mos y para el carbonato potásico 298,36 gramos.

Teniendo cada molécula de yoduro ferroso, que pesa 310, dos âtomos de yodo ó sean 254 y uno de hierro que pesa 56, se halla que para obtener los 932,95 gramos de yoduro ferroso se necesitarán 764,41 gramos de vodo y 168,53 gramos de hierro.

XVII. HIDROTIMETRÍA. — Calcular la cal de las sales cálcicas que contiene un litro de un agua, con los datos siguientes: 100 c c. del agua consumen 5,5 c. c. de una disolución valorada de jabón (cuya concentración es tal que I c. c. de ella equivale á 0, grm. 002947 de cal) hasta formar espuma persistente; 100 c. c. de agua destilada necesitan 0,05 c.c. para formar espuma persistente.

El consumo real de la disolución de jabón debido á las sales cálcicas será, 5,5-0,05=5,45 c.c. La cal que representan será 0,002947×5,45=0,0161 gramos en 100 c.c del agua; en un litro habrá 0,0161×10=0,161 gramos de cal.

Nota. Hirviendo durante bastante tiempo un volúmen conocido del agua

⁽¹⁾ Véase Agenda du chimiste por Ad. Wurtz.

para que se deposite el carbonato cálcico disuelto á favor del ácido carbónico, cuidando de añadir tanta agua destilada como se evapore para que no se deposite el sulfato cálcico, filtrando para separar el precipitado y haciendo un ensayo con el volúmen conocido del líquido filtrado, el consumo de disolución de jabón será menor y corresponderá á la cal de las sales solubles (cloruro, sulfato, nitrato) y la diferencia entre ambos ensayos será el que corresponda á la cal en estado de bicarbonato.

XVIII. SULFHIDROMETRÍA.—Un decílitro de un agua sulfhídrica ha consumido divisiones del sulfhidrómetro de Dupasquier lleno de la tintura de yodo; calcular la cantidad de azufre que habrá en un litro de dicha agua y el ácido

sulfhídrico en peso y en volúmen que representa dicho azufre.

Según lo que se dijo (237) cada división del sulfhidrómetro representa I centígramo de yodo y por lo tanto las 5 divisiones equivalen á 5 centígramos, que serà el consumo correspondiente á I decílitro del agua y por lo tanto 50 centígramos lo correspondiente á I litro: cada 254 de yodo (237) precipitan 32 de azufre, luego los 50 centígramos representarán 0,63 gramos de azufre que equivalen á 0,669 gramos ó á 434,41 c. c. de ácido sulfhidrico.

XIX. Determinar el equivalente del yodo respecto al H=1 sabiendo que la composición centesimal del ácido yódico anhidro (IO₅) es: I = 76,0479 y

O = 23,9521 y que el equivalente del oxígeno es 8

La proporción que hay que resolver es (55) la siguiente: 23,9521: 76,0479:: $8 \times 5 = 40$: x = 127 equivalente del yodo.

XX. Determinar la formula empírica de un compuesto de fósforo, oxígeno é hidrógeno cuyo peso molecular es 178, sabiendo que su composición centesimal hallada por el análisis, es:

Fósforo..... 34,83 Oxígeno..... 62,92 Hidrógeno..... 2,25

Suma.... 100,00.

Siguiendo en este problema la misma marcha que se dijo para los ejemplos consignados en los párrafos $\bf 87$ y $\bf 1045$ se hallará que las fórmulas empíricas de este compuesto son $\rm Ph_2O_7H_4...\rm Ph_4O_{14}H_8...\rm Ph_6O_{24}H_{12}..$ de las cuales la verdadera es la primera porque sumados los pesos atómicos de los elementos que entran en ella, dán 178 que es el peso molecular.

XXI. Determinar la fórmula empírica del alcohol etílico sabiendo que la densidad de su vapor referida al aire es 1,613 y que su composición centesimal

hallada por el análisis elemental es la siguiente:

Carbono. 52,174 Hidrógeno 13,043 Oxígeno 34,783

Suma. . . . 100,000

Refiriendo la densidad del vapor del alcohol al hidrógeno (59) se hallará que es 23 y una fracción pequeña y por consiguiente su peso molecular será 46.

100: 52,174:: 46:
$$x$$
 $x = 23,99$ casi 24 $\frac{24}{12} = 2$ de C.
100: 13,043:: 46: y $y = 5,99$ » 6 $\frac{6}{1} = 6$ de H.
100: 34,783:: 46: $z = 16,00$ igual 16 $\frac{16}{16} = 1$ de O.

Luego la fór mula será C2H6O.

XXII. Determinar el peso molecular del ácido nítrico (monobásico) con los datos siguientes: 100 centígramos de nitrato de plata disueltos en agua é introduciendo en la disolución una lámina de cobre, han dejado libre una cantidad de plata que lavada, desecada y pesada resultó pesar 63,53 centígramos.

63,53: 100:: 108: x de donde x=170 peso molecular del nitrato de plata. 170-108 (peso atómico de la plata) = 62 peso del residuo halogénico del

ácido nítrico; por consiguiente el peso molecular del ácido será 63.

XXIII. Determinar el peso molecular de la quinna con los datos siguientes: 100 partes del alcaloide absorben 18,371 de ácido clorhídrico para formar el clorhidrato correspondiente; la quinina es una base biácida.

Siguiendo la marcha indicada en la pág, 523 se halla que dicho peso mo-

lecular es 324.

XXIV. Calcular por medio de ecuaciones indeterminadas las moléculas de clorato potásico y ácido sulfúrico que han de reaccionar para preparar el peróxido de cloro teniendo en cuenta que en esta reación se producen además, sulfato ácido de potasio, perclorato potásico y agua (250).

Llamando x á las moléculas de clorato potásico, y á las de ácido sulfúrico, z á las de sulfato ácido de potasio, t á las de perclorato potásico, v á las

de agua y u á las de peróxido de cloro, se tendrá:

$$xClO_5K + ySO_4H_9 = zSO_4HK + tClO_4K + vH_2O + uCl_2O_4$$

El sistema de ecuaciones que resulta para fijar la cantidad de los diferentes elementos que intervienen en esta reacción será:

Para el cloro. . . . x = t + 2u

» » oxígeno . . . 3x + 4y = 4z + 4t + v + 4u

» » potasio... x = z + t

» » azufre.... y = z

» hidrógeno... 2y = z + 2v

Resolviendo este sistema de 5 ecuaciones con 6 incognitas, para lo cual se supone á una cualquiera de ellas y=1, se hallarán para las demás los valores:

$$x = 1\frac{1}{2}$$
; $z = 1$; $t = \frac{1}{2}$; $v = \frac{1}{2}$ $y = u = \frac{1}{2}$ que sustituidos en la reacción será:
 $1\frac{1}{2}$ ClO₃K + 1SO₄H₂ = 1SO₄HK + $\frac{1}{2}$ ClO₄K + $\frac{1}{2}$ H₂O + $\frac{1}{2}$ Cl₂O₄

y multiplicando todos los coeficientes por 2 para hacerles enteros, se tendrá:

$$3ClO_{5}K + 2SO_{4}H_{2} = 2SO_{4}HK + ClO_{4}K + H_{2}O + Cl_{2}O_{4}$$

ÍNDICE.

PAGS	TAGS.
Prólogo de la 1 ª edición	descomposición químicas 21
Prólogo de la 1.ª edición	Acción del calor
14. 4014 4. 14	Disociación
Química general.	Acción de la luz 23
Starrage & Carolina	— de la electricidad 23
NOCIONES PRELIMINARES.	- de la cohesión
Materia.—Cuerpo	— de la presión,
Fenómenos físicos y químicos.	- de los cuerpos porosos 26
Atomos-moléculas	Influencia del contacto con cuerpos que
Cuerpos simples y compuestos	están reaccionando 26
	- de la masa
Lugar que ocupa la Química entre las	Estado naciente
	Influencia de las condiciones en que se
	verifican las acciones químicas 27
	Leves de la combinación 28
	Ley de la conservación de los pesos 29
	— de las proporciones constantes ó
Saturación y sobresaturación	definidas 29
Coeficiente de solubilidad,	Especie química 29
Cristalización	Isomería
Procedimientos para cristalizar los cuer-	Alotropía 30
	Lev de las proporciones múltiplas 30
Sistemas cristalinos	— de los números proporcionales 31
Dimorfismo y polimorfismo	Equivalentes químicos 32
Isomorfismo	
Ley de Mitscherlich	
Afinidad ó fuerza de combinación 1	To ac to to to the total and the control of the con
Combinación y sus caractéres 15	
Combinaciones exotérmicas y endotér-	Determinación de los pesos atómicos
micas	
NOCIONES DE TERMOQUIMICA.	Ley de Dulong y Petit sobre los calóri-
Objeto de la termoquímica 19	
Su historia y fundamentos	Diferencias entre los pesos atómicos y
Principios de la termoquímica 1	
Principio del trabajo molecular 15	Importancia de los pesos atómicos 39
de la equivalencia calorifica	Pesos moleculares 39
de las acciones quimicas 16	Volumen de las moléculas 40
	Determinación de los pesos moleculares 41
Desarrollo de electricidad en la combi-	Calóricos específicos de las moléculas 41
nación química 18	Teoría atómica; su objeto , . 42
Desarrollo de luz en algunas combina-	Hipótesis de los átomos y su importan-
ciones químicas	
Diferencias entre la combinación y la	Existencia de los átomos 42
	Caractéres de los átomos
Reacciones químicas	Átomos homogéneos y heterogéneos 44
	Interpretación de las leyes de la combi-
La combinación y descomposición quí-	nación por la hipótesis de los átomos 44
micas comparadas con los cambios	Atomicidad ó dinamicidad 45
de estado físico 20	Capacidad de saturación de los átomos. 45
Causas que modifican la combinación y	Atomos monodínamos y polidinamos 46

<u></u>			_
Estructura de las moléculas	47	Segunda familiaMetaloides didína-	
Radicales químicos	48		113
Medios gráficos de representar la estruc-		mos	114
tura de las moléculas	48	Ozono	123
Notación química.—Su objeto	50	Azufre	127
Símbolos,	50	Selenio	132
Tabla de los elementos químicos, de sus		Teluro.	133
símbolos, pesos atómicos y equiva-		Combinaciones de los metaloldes didí-	4.00
lentes	52	namos con el hidrógeno , .	133
Fórmulas químicas y su división.	52	Agua	134
Igualdades quimicas	53	Bióxido de hidrógeno,	148
Determinación de las fórmulas empíri-	53	Acido sulfhídrico	153
CAS	54	Sulfuros	154
Fórmulas racionales	54	Bisulfuro de hidrógeno	155
Dualismo	55	Acido selenbídrico.—Seleniuros.	156
Teoría de los tipos	56	Acido selenhídrico.—Seleniuros	156
Problemas que se resuelven por medio	00	Combinaciones de los cuerpos halóge-	
de las fórmulas químicas y los pesos		nos con los anfigenos	157
atómicos	58	Anhidrido hipocloroso	157
Nomenclatura de la Quimica	59	Acido hipocloroso	158
Fundamentos de la nomenclatura	60	Hipocloritos	160
Nombres de los cuerpos simples	61	Anhidrido y ácido cloroso	160
Nomenclatura de los compuestos bina-		Cloritos	161
rios	61	Peróxido de cloro	161
- de los ternariosAcidos.	63	Acido clórico	161
Bases	65	Cloratos	162
Sales	66	Acido perclórico	162
	-	Percloratos	164
Química descriptiva.	45742	Cloruros de azufre, de selenio y de te- luro	164
the state of the s		Acido hipobromoso.—Hipobromitos	165
Su objeto	69	Acido brómico.—Bromatos	165
Clasificaciones químicas.	69	Acido perbrómico,—Perbromatos	166
Séries	70	Bromuros de azufre, de seleoio y de te-	100
División de los elementos químicos en	10	luro	166
metaloides y metales	71	Acido hipoyodoso é hipoyoditos	166
Clasificación de los metaloides según		Anhidrido y ácido yódico	166
Dumas	71	Yodatos	167
 de los metales según The- 	1554	Anhidrido y ácido peryódico-Peryoda-	-
nard, modificada	72	tos	167
 de los elementos químicos 		Yoduros de azufre, de selenio y de te-	
por su dinamicidad	73	luro.	167
Clasificación natural de los elementos	inco	Combinaciones del oxígeno con el azu-	200
químicos; trabajos de Mendelejeff	73	fre	167
Orden en que se hace el estudio de las	Jane	Acido hidrosulfuroso	168
especies químicas y partes que com-	HH	Anhidrido y ácido sulfuroso	174
prenden sus monografías	75	Sulfitos	173
Caractéres generales de los metaloides.	77	Acidos clorhidro-sulfaroso y cloro-disul-	110
Su clasificación	78	fúrico	175
Primera familia Metaloides monodi-		Anhidrido sulfúrico.	176
namos.	79	Acido sulfúrico fumante	177
namos	79	Acido sulfúrico ordinario	178
Cuerpos halógenos	86	Sulfatos	185
Cloro	87	Acido sulfosulfúrico ó hiposulfuroso .	186
Bromo	91	Hiposalfitos	186
Yodo	93	Anhidrido y acido persulfúrico	187
Fluor	96	Acidos de la série thiónica	187
Caractéres generales de los hidrácidos.	97	Anhidrido y ácido selenioso. —Selenitos	189
Acido clorhídrico	97	Acido selénico.—Seleniatos	189
Cloruros	103	Anhidrido y ácido teluroso.—Teluritos	190
Acido bromhídrico ,	105	Anhidrido y acido telúrico, —Teluratos,	190
Bromuros	107	Sulfuros de selenio	190
Acido yodhídrico	107	Sulfuros de teluro	191
Yoduros	110	The state of the s	191
Fluoruros. •		Primer grupo.—Nitrógeno ó azoe	191
Combinaciones del cloro con el bromo y	112	Aire atmosférico.	195
yodo y del bromo con el yodo	113	Análisis del aire.	200
	-		

GS.	Págs

<u> </u>	AGS.	I and	AGS.
Fósforo	. 210	Caractéres de las sales de bismuto	. 27
Arsenico.,	. 216	Sulfuros, seleniuro y telururo de bis	-
Antimonio	. 217	Segundo grupo.—Boro	. 27
Bismuto	. 218	Segundo grupo.—Boro	. 27
Combinaciones de los metaloides tridí-	010	Combinaciones del boro con los cuerpos	S
namos con los monodínamos	219	halógenos	. 27
Hidroxilamina	228		27
Compuestos del nitrógeno con los cuer-	440	Boratos	28
pos halógenos	229	Sulfuro de boro.	28
Fosfuro trihídrico	231	Nitruro de boro	28
Fosfuros de hidrógeno, líquido y sólido.	234	Cuarta familia Metaloides tetradi	
Tricloruro de fósforo.	234	namos	. 289
Pentacloruro de fósforo	235	Carbono	. 285
Bromuros, yoduros y fluoruros de fós-		Silicio.	. 289
foro.		Combinaciones del carbono con los me-	. 29:
Arseniuro trihídrico ó arsenamina.	237	taloides monodinamos	205
Cloruro, bromuro, yoduro y fluoruro de		Siliciuro tetrahídrico	294
Antimoniuro trihidrico.	239	ll'etracloruro de silicio	294
Antimoniuro trihídrico	240	Tetrafluoruro de silicio	295
Tricloruro de antimonio	200	lacido hidrollilosilicico.	. 29
Bromuro, yoduro y fluoruro de antimo-	241	Gioruro estannoso.	296
nio.	944	Cloruro estánnico	. 297
nio	2011	dínamos con los didínamos.	298
bismuto	241	Oxido de carbono	298
Combinaciones del nitrógeno con el oxí-		Anhidrido carbónico ,	301
geno	242	Carbonatos	396
Oxido mitroso	242	Bisulfuro de carbono	307
	245	Oxisulfuro de carbono	309
Anhidrido y ácido nitroso.—Nitritos Peróxido de nitrógeno.	247	Anhidrido silícico	309 311
Anniarido nitrico	250	Sulfuro de silicio	319
ACIGO HILLICO	251	Sulfuro de silicio. Oxido estannoso. Anhidrido estánnico. Acidos estánnicos. Oxisales de estaño. Caractérica de los calos de estaño.	312 312
INITIATOS	256	Anhidrido estánnico	312
Anhidrido pernítrico	257	Acidos estánnicos	313
Sulfuro de nitrógeno Compuestos que forma el fósforo con el	257	Oxisales de estaño.	313
ovigeno	CO Adda	contracter es de las sales de estalle	010
oxigeno. Acido hiposforoso.—Hipofosfitos.	258	Sulfuros de estaño	314
ADDIGFIGO IOSIOPOSO	258	dinamos con los tridinamos	
Acido fosforoso.—Fosfitos.		Cianógeno	315
Anhidrido fosfórico	260	Cianógeno	317
Acido lestorico ordinario.	260	Cianuros	320
Orthofosfatos. Acido pirofosfórico.—Pirofosfatos.	261	Combinaciones del cianógeno con los	323
Acido metafosfórico.—Metafosfatos	263	cuerpos halógenos	323
Sulfuros de fósforo	263	Cianatos	324
Combinaciones del arsénico con el oxí-		Cianatos	324
geno		Sulfuro de cianógeno.—Acido sulfociá-	
Anhidrido arsenioso	264	nico-Sulfocianatos ,	324
Anhidrido y ácido arsénico	266	METALES.—Generalidades	325
Arseniatos	266 267	Aleaciones	334
Sulfuros de arsénico	267	Sales.—Generalidades	345
seleniuros y telururos de arsenico	269	Acción de los cuerpos simples sobre las	0.10
combinaciones del antimonio con el oxí-		sales	353
geno	269	Acción de los cuerpos compuestos sobre	
Anhidrido antimonioso	259	las sales	355
Anhidrido y ácidos antimónicos		Leyes de Berthollet	356
Antimoniatos	271	Explicación de estas leyes por los prin- cipios de la termoquímica	359
Ixisales de antimonio	271	Primera familia de metales.—Metales	003
aractéres de las sales de antimonio.	271	monodinamos	361
sulturos, seleniuros y telururos de anti-	-	monodinamos Primer grupo.—Metales alcalinos	362
monio	271	Cesio y Rubidio.—Espectrografia	362
		Potasio	364
Oxisales de bismuto.	273		367
		promuro potasico	100

PÁGS. || PÁGS.

		-
Voduro notásico 368	Caractéres de las sales de bario 41	1
	the state of the s	
Cianuro notácias	caractéres de sus sales	2
Sulfogianung notógiag	Calcio 41	3
Ovides de neterio	Cloruro cálcico	
Detect advertise	Eluoruro de calcio	
Fluoruro potásico. 388 Cianuro potásico. 369 Sulfocianuro potásico. 369 Sulfocianuro potásico. 369 Oxidos de potasio. 370 Potasa cáustica. 370 Sulfuros y sulfhidrato potásico. 374 Hipoclorito potásico. 372 Clorato y perclorato potásicos. 378 Sulfato neutro de potasio. 378 Sulfato rácido de potasio. 374 Nitrito potásico. 374 Nitrito potásico. 374 Nitrito potásico. 374 Nitrito potásico. 374 Nitrificación. 376	Calcio 41 Cloruro cálcico 41 Fluoruro de calcio. 41 Oxido de calcio (cal). 44	
Sumuros y summidrate potasico 371	Hipoclarita de calcia y claruro de cal. 41	
Hipoclorito potasico	Hipoclorito de calcio y cloruro de cal 41	
Clorato y perclorato potasicos 373	Sulfato cálcico	
Sulfato neutro de potasio 373	Nitrato de calcio	
Sulfato ácido de potasio 374	Nitrato de calcio	
Nitrito potásico 374	Fosfatos de calcio	
Nitrato potásico	Carbonato cálcico	
Polyora	Segundo grupo de metales didinamos. 42	
Carbonato neutro de potasio 878 Carbonato ácido de potasio 379	Magnesio 42	
Carbonato ácido de potasio 379	Cloruro de magnesio 42	
Silicato potágico 379	Ovido de magnesio (magnesia) 42	
Caractéres de las sales de potasio 380	Sulfato de magnesio	23
Sodio	Fosfatos de magnesio 42	24
Sodio. 380 Cloruro sódico. 380 Oxidos de sodio. 380	Carbonato de magnesio 42	24
		24
Sosa cáustica	Zinc. 45	25
Oxidos de sodio. 38 Sosa cáustica. 38 Suffuros y sulfoidrato sódicos. 38 Hipoclorito sódico. 38 Sullito neutro de sodio. 38 Sulfiato acido ó bisulfito sódico. 38 Sulfato neutro de sodio. 38 Sulfato ácido ó bisulfato sódico. 38 Figorallito. 38	Cloruro de zinc	27
Hipoglarita addiga	Ovido de zinc	
Sulfito noutre de godio	Sulfuro de zinc	
Sulfite égide é himifite cédige 90	Sulfato de zinc	
Culfote neutro de redia	Carbonato de zine	
Sultato neutro de souto	Caractéres de las sales de zinc 4	
Sunato acido o Disuliato Sodico 38	Garacteres de las sales de zinc 4.	int)
riposumo source		30
Nitrato sódico		31
F	Hillians Allander Millians Mil	31_1
Arseniato sódico	Tercer grupo de metales didinamos . 4	31
Borato sodico	8 Hidruro de cobre	
Carbonato neutro de sodio 38	Claruros de cobre	
Alcalimetría		35
Carbonato ácido ó bicarbonato sódico. 39	O Oxidos cuproso y cuprico.	35
Sexquicarbonato sódico	1 Sulluros de conre	36
Silicatos de sodio	Aleaciones del cobre	36
Radical amonio	Sullato cuprico	37
Cloruro amonico		37
Sulfuros y sulfhidrato amónicos 39	4 Carbonatos de cobre	01
Perclorato amónico	Caractéres de las sales cuprosas y cú-	38
Sulfato neutro de amonio 39	pricas	38
Nitrato amónico	pricas	40
Nitrato amónico	6 Cloruro plumbico	41
Fosfato amónico y sodo-amónico 39	6 Yoduro de plomo.,	41
Carbonatos amónicos	6 Protoxido de plomo	42
Caractéres de las sales amónicas 39	7 Bioxido de plomo	
Litio, sus principales compuestos y ca-		42
racteres de sus sales. , 30	Sulfuro de plomo	
Talio, sus principales compuestos y ca-	Aleaciones que forma el plomo 4	143
ractéres de sus sales	9 Sulfato de plomo	43.
Segundo grupo.—Plata 40	00 Nitrato de plomo	44
ractéres de sus sales. 3: Segundo grupo.—Plata. 4: Cloruro argéntico. 4: Oxidos y sulfuro de plata. 4:		44
Oxidos y sulfuro de plata 40	Silicato de plomo	145
Sulfato argéntico	06 Cristal	145
INITIATO de plata	O Caracteres de las sales de pionio	146
Caractéres de las sales de plata 40	07 Mercurio	147
Caractéres de las sales de plata 40 Segunda familia.—Metales didínamos 40	07 Cloruro mercurioso	150
Primer grupo Metales alcalino-terreos 40	08 Cloruro mercúrico	151
Bario 40	Noduros de mercurio	152
Cloruro bárico 40	08 Cianuro mercúrico	153
Protóxido de bário (barita) 40	9 Oxidos de mercurio	
Biôxido de bário 4	0 Sulfuros de mercurio.	154
Sulfuro bárico	0 Bermellon,	155
Segunda familia.—Metales didinanos Merimer grupo. Metales alcalino-térreos Merimer grupo. Metales alcalino-térreos Merimer grupo. Metales alcalino-térreos Merimer grupo. Metales alcalino-térreos Merimer grupo. Merimer de bárico. Merimer de b	0 Amalgamas mas importantes 4	155
Sulfato bárico 4	0 Sulfatos de mercurio	455
Nitrato de bario 4	1 Nitratos de mercurio.	155
Carbonato de bário	1 Caractores de las cales de mercurio.	156

PAGS.	Págs
	7 200,000

Cuarto grupo de metales didínamos.	455	Caractéres de las sales de oro	494
			494
Cloruro de aluminio.	458	Molibdeno	495
Oxido de aluminio (alúmina)	458	Guarta familia.—Metales tetradina-	
Sulfato alumínico	459	mos	495
Alumbres			495
Alumbres. Sulfato alvmínico-potásico. Sulfato alumínico amónico. Silicatos de alumínio	460		498
Sulfato alumínico amónico	461	Cloruros dobles. , , ,	499
Silicatos de aluminio	461	Óxidos de platino, , , , , ,	499
Ultramar	463	Oxidos de platino, , , , , ,	500
Caractéres de las sales de aluminio.	463	Daladio	500
Cromo	463	Paladio, ,	500
Cloruros de cromo.	164	Osmio	
Tridag da grama	464	Osimio	500
Oxidos de cromo		Ordenias oppositor	
A phiduide animiae	464	Química orgánica.	
		MOGIONING PRINT INTELL PRIN	
romatos	466	NOCIONES PRELIMINARES.	mol.
Cromato potásico	400	Objeto de la Química orgánica.	501
Bicromato potásico	466	Sustancias orgánicas y organizadas. Composición de las sustancias orgánicas	502
Cromato de plomo	467	Composición de las sustancias orgánicas	502
Sulfato crómico. Alumbre de cromo. Caractéres de las sales crómicas	467	Formación de las sustancias orgánicas. Metamórfosis orgánicas. Fermentaciones. Sintesis orgánica, Análisis orgánica.	503
Alumbre de cromo	467	Metamórfosis orgánicas	503
Caractéres de las sales crómicas	467	Fermentaciones	507
Hierro.	468	Síntesis orgánica. · · · · · ·	509
Fundicion de hierro,	471	Análisis orgánica.	510
Acero		Análisis inmediata	511
Cloruros de hierro.	475	Análisis elemental	515
Yoduro ferroso	475	Determinación del carbono hidrógeno	010
Cianuros de hierro.	475	r origono, marogeno	547
	470	y oxigeno. , Procedimiento de Liebig	517
Actuo terroctammurico	470	Procedimiento de Lienig	517
Composition of the control of the co	470	Procedimiento de Liebig	520
			520
Ferrocianuros de hierro.	476	Procedimiento de Peligot,	521
refricianuro potasico	477	Determinación de los demás elementos	521
Nitroprusiatos	477	Determinación del peso molecular y de	
Oxidos de hierro	477	las fórmulas de las sustancias orgá-	
Sulfuro ferroso.	479	nicas	521
Sulfato ferroso.	479	Clasificación de las sustancias orgánicas	525
Sulfato férrico	480	Carburos de hidrógeno	526
Carbonato ferroso.	480	Su clasificación	527
Caractéres de las sales ferrosas y fé-	100	Hidrocarburos saturados.	529
rricas	490	Carburo tetrahidrico (formeno).	529
rricas	100	Payafina	531
Manganeso. Cloruros de manganeso. Óxidos de manganeso. Bióxido de manganeso (manganesa).	101	Parafina Hidrocarburos didinamos	532
Ovides de manganeso.	100	Continue dibidaina (atitana)	
Difuide de manganeso.	482	Carburo dinidrico (ettieno).	532
Managanesa (manganesa).	482	Gas del alumbrado.	534
Manganato potasico.	483	Amileno, , ,	535
Anhidrido permangánico	483	Hidrocarburos tetradínamos.	535
Acido permangánico	404	Acetheno	535
Permanganate potásico	.484	Hidrocarburos hexadinamos	536
Permanganato potásico	484	Terebenteno (esencia de trementina)	536
Sulfato manganoso.	485	Isómeros de la esencia de trementina.	537
Carbonate manganoso	485	Esencias.	537
Caractéres de las sales de manganeso.	485	Esencias. Resinas.	539
Niquel	486	Hidrocarburos octodinamos	540
Cloruro, óxidos y sulfuros de niquel			540
Sulfato de niquel	487	Benzina	0.00
Caractéres de las sales de niquel	407	tolina	540
Cobalto	407	talina	541
Cloruro y oxidos de cobalto.	407	Communicates described and disconstructions	541
Sulfato y nitrato de a-halta	488	Compuestos órgano-metálicos.	
Sulfato y nitrato de cobalto	489	Alcoholes (generalidades).	542
Cobalto-aminas.	489	Alcohol monodinamos - Alcohol metilico,	
Caractéres de las sales de cobalto	489	Alcohol etilico.	547
Urano y sus principales compuestos	489	Vinos	551
Tercera familia.—Metales tridínamos		Cervezas.	552
Oro ,	490	Alcoholes industriales	552
Cloruros de oro		Alcohometría	553
Anhidrido áurico	493	Alcohol amílico.	553
Anhidrido áurico.	494	Alcohol cánfico (alcanfor de Borneo)	554
Sulfuros de oro	494	Alcohol colestérico (colesterina).	554
	40.4	Comment of Sandania and Contaction of the Contact o	44.0

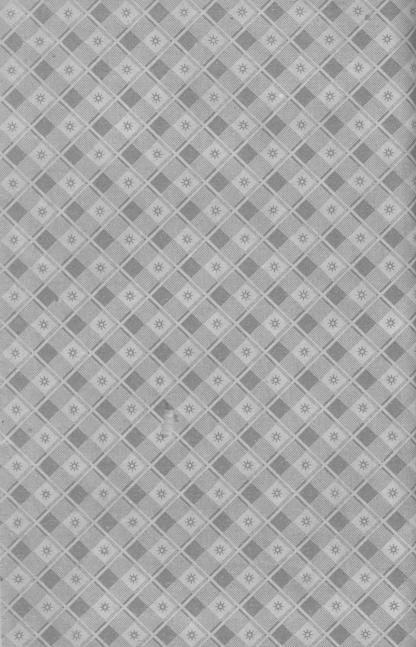
	PAGS.	P	ÁGS.
Aldehidos (generalidades).	• 555	Acetato potásico, , , , , , ,	621
Aldehido etílico.	• 557	— sódico, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	622
Cloral s	558	- amónicoAcetamida, , ,	622
Aldehido cánfico (alcanfor ordinario). 559	- argéntico, , , , , ,	622
Acetonas.	DOM	Acetatos de cobre, , , , , , ,	623
Acetona etilica ú ordinaria.	* DD1	Acetatos de plomo, , , , , , , , Acetato de aluminio, , , , , , , Acetatos de hierro, , , , , , , , ,	624
Éteres (generalidades	. 564	Acetatos de hierro	624
Clareforme	. 564	Acetatos de hierro, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Bromoformo v vodoformo	565	Acido propiónico.	625
Éter ordinario	566	- butírico	625
Eteres del alcohol metilico Cloroformo Bromoformo y yodoformo Eter ordinario Eteres haloideos del alcohol etilico	. 569	- valeriánico. , , , , , ,	625
Ereres compuestos. ,	, 569	- palmitico ó margárico, , ,	625
frees sulfhidricos y mercaptanes	• 569	- esteárico, , , , , , , ,	626
Alcoholes didinamos — Glicoles Glicol etilénico	• 570	Acidos de la 2. série, , , , , ,	626
Glicol etilenico	571	Acido oleico, , , , , , , , ,	626
Alcoholes tridinamos —Glicerinas Glicerina — Nitroglicerina —Dinamita	572	Acido lineldina d'Unidia	627
Glicerina	, 572	Acidos de la A acéria	627
Éteres de la glicerina.—Glicéridos.	574	_ de la 5 * cório	627
Caponificación	575	Acido henzóico	628
Fetegrina	. 577	Ácidos de la 6. série.	629
Oleina	. 577	Ácidos didínamos,	629
Marganina o palmitina ,	577	Acetato de etilo (éter acético), Acido propiónico, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	629
Lecitina	. 578	Acido glicólico, , , , , , , , .	630
Eteres de la giterina.—Giteridos. Saponificación. Estearina. Oleina. Marganina o palmitina Lecitina. Sustancias grasas naturales.	578	Acido glicólico, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	630
Alcoholes totradinamos y pontadinami	os 579	- Salicilico. , , , , , , ,	631
Alcoholes hexadinames	1. 579	Acidos didinamos bibasicos, , , ,	631
Manita. Dulcita. Azucares	580	Acido oxálico, , , , , , , , , , Oxalatos. , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	634
Agnores	580	- de notasio	635
Glucosas.	581	Oxalato neutro de amonio Oxamida,	635
Glucosa	. 581	Oxalato neutro de amonio.—Oxamida, Oxalato ácido de amonio.—Ácido oxá-	
Dulcita: Azucares Glucosas, Glucosa Levulosa Sacarosas,	• 585	mico,, , , , , , , , , , ,	636
Sacarosas. · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	585	Oxalato de calcio, , , , , , ,	636
Chevilosa Sacarosa Sacarosa Lactosa Glucosidos Amigdalina Digitalina Salicina Poliglucosidos Dextrina Glicogeno Gomas Sustancias amilaceas	500	Oxalato ácido de amonio.—Acido oxámico, , Oxalato de calcio, , Oxalato, de etilo (éter oxálico). , Acido sucinico, , Acidos tridinamos, , , Acido steradinamos monobásicos, , Acido agállico, , Acido terradinamos hibásicos, , Acido terradinamos hibásicos, , Acido terradinamos hibásicos, , Acido tartarico, , Acido tartarico, , Aritatos, , Arratos ácido de potasio, ,	636
Clucosidos	500	Acidos tridínamos	637
Amigdalina	590	Acido málico	637
Digitalina.	• 591	Acidos tetradinamos monobásicos,	638
Salicina.	591	Ácido agállico, , , , , , ,	688
Poliglucosidos	. 592	Acido tánico (tanino), , , , , ,	639
Dextrina.	. 592	Acidos tetradinamos bibásicos, . , ,	640
Glicogeno	* 592	Acido tartarico, , , , , , , ,	642
Sustancias amilaceas	502	Tartratos, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	6/12
Almidón	594	- neutro de notacio	644
Inulina.	597	- potásico-sódico, , , ,	644
Inulina. Liquenina. Liquenina.	. 597	- antimónico-potásico (emético)	644
Apéndice al estudio de las leculas H	a	antimónico potásico (emético) férrico-potásico, bórico-potásico, Acido quínico,	645
rinas, gluten, panificación	. 597	- Dorico-potasico, , , , ,	040
Celulosa	600	Acidos tetradinamos tribásicos, , ,	645
Apéndice á los poliglucosidos.—Con	, 000	Leido cítrico	646
nuestos pécticos.	601	Citratos	647
Fenoles (generalidades) Fenol ordinario Acido píctico	602	Acido cítrico. , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	647
Fenol ordinario	. 604	Acidos pentadínamos y hexadinamos,	647
	* 605	Amidas orgánicas.—(Generalidades).	648
Fenoles didinamos.—Resorcina.	. 606	Urea, , , , , , , , , , , , ,	650
Fenoles tridinamos	607	Amidas organicas.—(Generalidades). Urea, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	652 653
Acidos orgánicos (generalidades)	608	Acido úrico	653
Acidos orgánicos (generalidades). Cloruros de radicales de ácidos, Anhidridos de ácidos orgánicos, Sales orgánicas,	, 612	Aloxana	654
Anhidridos de ácidos organicos,	, 613	Murexida, , , , , , , , ,	654
Sales orgánicas, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, 614	Alantoina, , , , , , , , , , ,	654
	, 615	Creatina,, , , , , , , , , , ,	654
Acidos monodinamos de la 1.º serie.	, 616	Creatinina,,,,,,,,,,,,	655
Acido prético, , , , , , , , ,	617	Creatina,, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	655
Acido fórmico, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	621	ciales. , , , , , , , , ,	656
			-

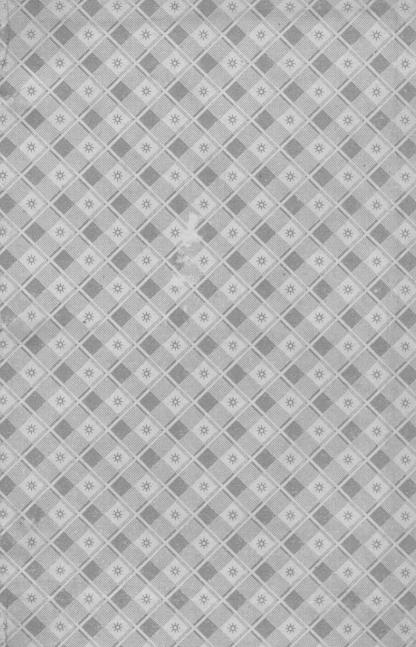
	PAGS.	PAGS.
Derivados del amonio, , , , , , Arsenaminas.—Cacodilo, , , , , , Stibaminas y bismutaminas, , Glicocola.—Leucina.—Tirosina, , , Anilina, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	659 Ptomainas, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	• 674 • 675 • 677 • 679 • 681 • 682 • 683 • 684 • 685 • 686 • 686 • 687 • 687 • 688 • 688
Brucina, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	, 673 Sedimentos urinarios y cálculos vez , 673 cales, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	. 690

ERRATAS MAS IMPORTANTES QUE SE HAN ADVERTIDO.

Página.	Linea.	Dies	Debe desir.
2B	14	perimentado	perimentando.
31	27	3	4 %
39	24	Mendéleff	Mendelejeff *
94	14	tridínamos	trihidrogenados ,
75	1)	ekarboro	ekdboro .
96	3	236	237
127	28	esenciales	esencias -
147	26	CH	2CHI ·
240	23	2Cl\Zn	3Ql ₂ Zn »
258	19	NO ₅ HN ₂ O ₅	2(NO,H)N,O,
278	4	2SQ4H2	3SQ4H2
377	26	4/	2.
396	5/1	(CO, NH ₄) ₂	CO ₃ (XH ₄) ₂ -
541	34	2(Cn Nn2+1)	2(C nH2n+1)'
543	35	Q.	8
530	21	CQ2	2C02 ~
636	3	C ₂ O ₂ (NH ₄) ₂	C2O4(NH4)2









BONILLA

QDIMICA GENERAL

G 37512